

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В МАТРИЦЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

The temperature dependences of luminescence spectra for triglycine sulfate crystals doped by organic molecules are interpreted based on changes of the spontaneous polarization determining the spectral shifts due to orientational interactions.

Применение сегнетоэлектриков в устройствах детектирования оптических сигналов и обработки информации базируется на способности этих материалов претерпевать фазовые переходы с изменением состояния спонтанной поляризации в зависимости от температуры, а также структурные перестройки под действием электрических полей, приводящие к изменению коэффициентов преломления либо характеристик светорассеяния материала [1]. Принципиально возможен и другой подход к использованию сегнетоэлектрических материалов, основанный на управлении оптическими (спектроскопическими) характеристиками примесей, в частности молекулярных, внедренных в сегнетоэлектрические материалы, путем индуцируемых внешними воздействиями структурных перестроек матрицы-хозяина [2]. Исследованию спектроскопических характеристик сложных органических молекул, внедренных в неорганические кристаллы, посвящено весьма ограниченное число работ (см. [3–6], а также приведенный в них обзор более ранних публикаций). В них раскрывается возможность синтеза ряда допированных органическими красителями ионных кристаллов, в том числе и некоторых сегнетоэлектрических, приведены спектры поглощения и люминесценции для некоторых систем, показана возможность получения стимулированного излучения при лазерной накачке. Как следует из упомянутых работ, вопрос о характере внедрения молекул красителя в матрицу неорганического кристалла изучен явно недостаточно; в связи со сложностью системы поиск молекул-активаторов, которые могут быть упорядочно внедрены в матрицу в достаточно высокой концентрации, носит эмпирический характер, причем учитываются возможности замещения определенных структурных единиц кристалла ионами красителя.

В работе [7] предпринята попытка детектирования фазовых переходов в кристаллах дигидрофосфата калия и триглицинсульфата путем анализа временных характеристик люминесценции внедренных в кристалл молекул триптофана. В областях фазовых переходов наблюдаются слабо выраженные особенности кинетических характеристик, однако интерпретация результатов оказывается неоднозначной.

В настоящей работе приводятся результаты исследования спектрально-люминесцентных характеристик сложных органических молекул профлавиона (ПФ) и лазерного красителя кумарина-25 (К-25) в матрице триглицинсульфата (ТГС). Целью работы является установление спектроскопических проявлений структурных перестроек кристалла при изменении температуры и выяснение особенностей механизмов формирования спектральных сдвигов за счет взаимодействия полярной молекулы активатора с локальным полем сегнетоэлектрической матрицы. Вопрос представляет фундаментальный интерес в плане возможностей использования допирующих молекул в качестве спектроскопических зондов микроокружения, а также актуален в связи с обсуждавшейся в [2] перспективой создания новых материалов с управляемыми спектроскопическими характеристиками для применения в устройствах оптической обработки и отображения информации.

Выбор объектов и методов исследования определялся следующими соображениями.

1. Полярные молекулы сложных органических соединений типа красителей обладают электронными спектрами поглощения и испускания, положение которых в полярном окружении существенно зависит от структуры и динамики окружения [8]. Спектральные сдвиги при переводе молекулы из газовой фазы (или неполярного растворителя) в полярную среду составляют сотни (и тысячи) обратных сантиметров, что сопоставимо с шириной колебательно-уширенных полос электронных переходов. Сечения оптических переходов велики (10^{-16} – 10^{-17} см²), что позволяет получать достаточно высокую оптическую плотность и интенсивность люминесценции в геометрически тонких слоях при невысоких уровнях допирования (10^{-6} и менее весовых частей).

2. Изучение спектров люминесценции предпочтительно как по соображениям чисто методическим (чувствительность, возможность работы с рассеивающими образцами), так и в плане их более высокой информативности при исследовании эффектов, обусловленных взаимодействием молекул с окружением [8].

3. ТГС является достаточно хорошо изученным сегнетоэлектриком [1, 9], водорастворимым (что упрощает процедуру получения допированного сложными молекулами материала), имеющим температуру Кюри фазового перехода второго рода в удобной для эксперимента области ($T_c = 49$ °C). (Отметим, что в процессе подбора объектов проводились эксперименты с другим сегнетоэлектриком – нитритом калия, привлекательным для модельных исследований вследствие простой структуры ячейки и возможности наглядного представления ее изменений при фазовом переходе [1]; однако выяснилось, что люминесценция исследованных красителей в кристалле сильно потухла, что, вероятнее всего, обусловлено индуцированием нитритными группами интеркомбинационных безызлучательных переходов.)

4. Выбор органических соединений-активаторов в отсутствие обоснованных представлений о механизмах внедрения сложных молекул в полярную кристаллическую матрицу проводился путем скрининга по достаточно широкому набору (более двадцати) водорастворимых органических красителей, обладающих высоким квантовым выходом люминесценции, как катионных, так и анионных. Можно ожидать, что катионные красители должны замещать глициновые группы ТГС, а анионные – сульфатные группы. Предварительными критериями нахождения "удачного" активатора являлись следующие: получение активированных кристаллов с достаточно высокой концентрацией красителя внутри кристалла (адсорбция красителя на дефектах поверхности контролировалась путем удаления поверхностного слоя); интенсивная люминесценция; отсутствие особенностей в спектрах люминесценции в виде дополнительных концентрационно-зависимых полос, свидетельствующих об агрегации красителей; подобие наблюдающейся в водном растворе формы контура спектра.

Методика приготовления образцов ТГС, активированных красителями, включала введение в насыщенный раствор ТГС при $T=49$ °C малого объема водного раствора красителя, обеспечивающего конечную концентрацию на уровне 10^{-3} моль/л; медленное (1 ч) охлаждение раствора до комнатной температуры с последующей выдержкой в течение 10–15 ч; многократную отмывку выпавших кристаллов (размеры порядка 2–5 мм) ацетоном. Концентрация красителя в полученных кристаллах составляла примерно 10^{-6} моль/л.

Измерения спектров люминесценции проводились на установке, включающей два монохроматора МДР-6У (на возбуждении и регистрации люминесценции). Регистрация осуществлялась ФЭУ-79 в режиме счета фотонов с накоплением информации в компьютере, который также управлял разверткой спектров.

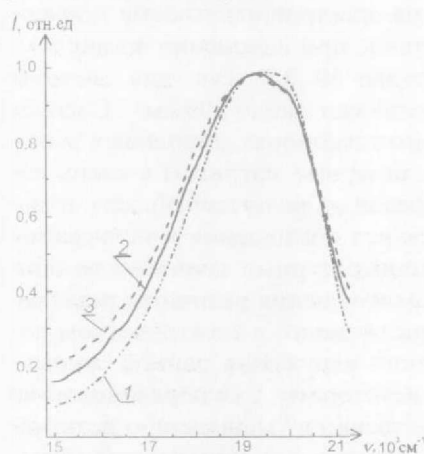


Рис. 1. Спектры люминесценции профлавиона в ТГС. Длина волны возбуждения 420 (1), 450 (2), 460 нм (3)

На рис. 1 приведены спектры люминесценции кристаллов ТГС, активированных профлавином (ПФ) при различных длинах волн возбуждения, лежащих в пределах длинноволновой полосы поглощения красителя; следует обратить внимание на зависимость положения спектров от длины волны возбуждения, свидетельствующую о спектральной, а следовательно, и структурной гетерогенности образца, т. е. о реализации внедрения молекул ПФ в области кристалла с различными локальными полями. Существенным является то, что для другого красителя – К-25 – зависимость спектра испускания от частоты возбуждения практически отсутствует, что может рассматриваться как свидетельство

в основном однотипного внедрения молекулярного активатора в матрицу ТГС.

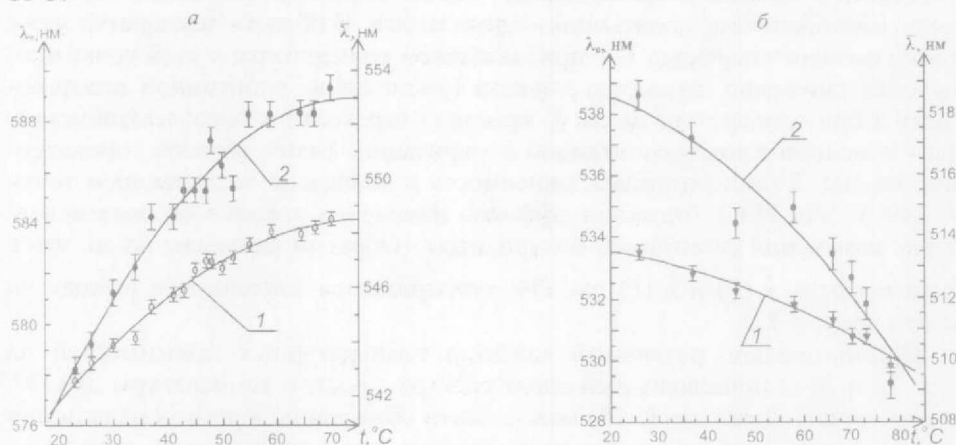


Рис. 2. Температурные зависимости $\bar{\lambda}(T)$ (1) и $\lambda_{0.5}(T)$ (2) для систем ТГС – профлавион (а) и ТГС – кумарин-25 (б)

Рис. 2 иллюстрирует зависимость положения спектров люминесценции кристаллов ТГС, активированных ПФ (рис. 2а) и К-25 (рис. 2б), от температуры при возбуждении длинами волн вблизи максимумов спектров поглощения (возбуждения флуоресценции). Результаты представлены в виде зависимости от температуры "центра тяжести" спектра $\bar{\lambda} = \int \lambda I(\lambda) d\lambda / \int I(\lambda) d\lambda$ (см. рис. 2а, б, кривые 1), а также положения точки $\lambda_{0.5}$ на длинноволновом склоне полосы испускания, отвечающей интенсивности 0,5 от максимума (см. рис. 2а, б, кривые 2). Приведенные в таком виде результаты позволяют получить представление об изменении ширины контура спектра с температурой: с ростом T в случае ПФ длинноволновый сдвиг спектра сопровож-

дается уширением, сдвиг длинноволнового края спектра превышает сдвиг коротковолнового края и центра тяжести. В противоположность этому для К-25 имеют место коротковолновый сдвиг и сужение спектра с ростом температуры.

При анализе полученных температурных зависимостей обращают внимание аномально большие величины сдвигов спектров испускания примесных молекул в сегнетоэлектрическом кристалле при изменении температуры в относительно малом диапазоне (порядка 50 °С). Так, для системы ТГС – ПФ сдвиг центра тяжести спектра составляет около 200 см⁻¹. Следует отметить, что в "обычных" твердых полярных растворах дипольных молекул (стеклюющиеся полярные растворы, полимерные матрицы) в таких небольших диапазонах температур (если диапазон не включает область плавления матрицы) температурные сдвиги спектров поглощения и испускания оказываются весьма малыми [8]. Слабые температурные зависимости объясняются тем, что в твердых растворах малы изменения величины реактивного поля, действующего со стороны поляризованного в электрическом поле дипольной молекулы активатора полярного окружения данной молекулы: повышение температуры приводит к некоторому разупорядочиванию ориентаций молекул диэлектрика и соответственно к уменьшению реактивного поля, но для малого спектрального диапазона, как показывают теоретические оценки и экспериментальные результаты, эффект мал.

Совершенно иная ситуация складывается в случае сегнетоэлектрика. В сегнетоэлектрической фазе наличие спонтанной поляризации должно приводить к тому, что доминирующим фактором, определяющим задаваемые состоянием микроокружения сдвиги частот перехода, является локальное поле, обусловленное спонтанной поляризацией. В области температур ниже точки фазового перехода T_c с приближением температуры к этой точке происходит снижение параметра порядка (уменьшение спонтанной поляризации), а при температуре выше T_c кристалл переходит в параэлектрическую фазу с исчезновением спонтанной поляризации. Таким образом, приведенные на рис. 2 температурные зависимости в диапазоне, включающем точку T_c (49 °С для ТГС), отражают эффекты изменения локального поля вследствие изменения спонтанной поляризации. (Обратим внимание на то, что в зависимостях $\bar{\lambda}(T)$ и $\lambda_e(T)$ для ПФ усматривается тенденция к выходу на плато при $T > T_c$.)

Принципиально различный характер температурных зависимостей на рис. 2а и 2б (длинноволновый сдвиг спектра с ростом температуры для ПФ и коротковолновый для К-25) может найти объяснение в рамках излагаемой ниже модели, которая, несмотря на предельную упрощенность, позволяет получить общее качественное представление о возможных спектроскопических проявлениях состояния спонтанной поляризации в допированных полярными молекулами сегнетоэлектриках.

Пусть μ_g и μ_e – дипольные моменты молекулы активатора в основном и возбужденном состояниях. Будем полагать, что $\mu_e > \mu_g$ (что чаще всего имеет место), а также для упрощения будем считать, что векторы μ_g и μ_e параллельны. (Для основного и первого возбужденного состояний сложных молекул чаще всего угол между μ_g и μ_e действительно мал [8].) Рассмотрим случай, когда молекула внедряется в матрицу таким образом, что $\mu_{e(g)}$ параллельны ориентации поля спонтанной поляризации E_s . Такое внедрение, которое в дальнейшем будем называть ориентационно-упорядоченным, составляет системе минимум энергии ориентационного взаимодействия. Соответственно понижение уровня энергии основного (возбужденного) состо-

яния за счет данного взаимодействия составит $\Delta U_{g(e)} = -\mu_{g(e)} E_s$, что приведет к сдвигу частоты перехода в длинноволновую область на величину $\Delta\nu = -\Delta\mu E_s$, где $\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$. Очевидно, что уменьшение значения E_s с ростом температуры должно приводить к уменьшению определяемого ориентационными взаимодействиями сдвига $\Delta\nu$, т. е. к коротковолновому сдвигу спектра. Именно такая ситуация может иметь место в системе ТГС– К-25 (рис. 2б). Здесь же уместно обратить внимание на упоминавшуюся слабую зависимость спектров люминесценции системы ТГС – К-25 от частоты возбуждения, указывающую на преимущественно упорядоченное внедрение активатора. Можно было бы, однако, ожидать, что с достижением T_c после перехода кристалла в паразлектрическую фазу зависимость $\bar{\lambda}(T)$ выйдет на плато. Причиной отсутствия этого плато (см. рис. 2б) может служить известный эффект повышения температуры фазового перехода за счет закрепления структуры на примесных центрах [1].

Рассмотренный случай ориентационно-упорядоченного внедрения не является единственно возможным, так как структура кристалла и характер внедрения примеси определяются не только ориентационными взаимодействиями, но и стерическими факторами, которые могут привести к внедрению дипольной молекулы таким образом, что векторы дипольного момента $\mu_{e(g)}$ не будут совпадать с направлением E_s . Для наглядности уместно рассмотреть предельный случай "ориентационно-напряженного" внедрения, при котором $\mu_{e(g)}$ и E_s антипараллельны. Нетрудно убедиться, что в этом случае ориентационные взаимодействия дают коротковолновый вклад в спектральный сдвиг $\Delta\nu = +\Delta\mu E_s$, который должен уменьшаться по мере снижения E_s с ростом температуры, что проявится в виде длинноволнового сдвига спектра. Можно полагать, что такая ситуация приблизительно отражает поведение системы ТГС – ПФ (рис. 2а). Разумеется, в реальной системе следует принимать во внимание возможности различных ориентаций примесных молекул, различную степень закрепления структуры на дефектах. С учетом этих (а также других, детально не анализируемых здесь) осложняющих факторов объяснима как спектральная гетерогенность системы, так и отсутствие четко выраженного перегиба в зависимости $\bar{\lambda}(T)$ в области точки Кюри.

Приведенные результаты могут служить основой для работ по поиску новых допированных сегнетоэлектрических материалов, спектроскопические характеристики которых чувствительны к температуре и внешним электрическим полям.

1. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М., 1981.
2. Гулис И.М., Цвирко В.А. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1. 1997. № 1. С. 3.
3. Kahr B., Sei-Hum Jang, Subramony J.A. et.al. // Adv. Mater. 1996. Vol. 8. № 11. P. 941.
4. Sedarous S., Subramony J.A., Kahr B. // Ferroelectric. 1997. Vol. 191. P. 301.
5. Subramony J.A., Sei-Hum Jang, Kahr B. // Ibid. P. 293.
6. Kelley M.P., Janssens B., Kahr B., Vetter W.M. // J. Am. Chem. Soc. 1994. Vol. 116. № 12. P. 5519.
7. Sedarous S. // Ferroelectric Lett. 1998. Vol. 23. P. 107.
8. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л., 1972.
9. Цедрик М.С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата. Мн., 1986.

Поступила в редакцию 29.06.2000.