

Такое заключение подтверждает ранее высказанное предположение в [8] относительно роли скольжения и упрочнения в процессах сбросообразования.

Приносим глубокую благодарность А. А. Урусовской за постоянный интерес к работе и ценные указания.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Дисклинация и ротационная деформация твердых тел / Под ред. В. И. Владимиро-ва. Л., 1988. 227 с.
- [2] Петченко А. М., Мозговой В. И., Спренко А. Ф., Урусовская А. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 6. С. 127—130.
- [3] Петченко А. М., Строилова Д. Л., Урусовская А. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 11. С. 3456—3459.
- [4] Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела / Под ред. И. Г. Михайлова. М.: Мир, 1972. 307 с.
- [5] Ракова Н. К., Предводителев А. А. // Релаксационные явления в твердых телах. М.: Металлургия, 1968. С. 283—288.
- [6] Naimi E. K., Tyarunina N. A., Kurbanov G. Z. // Phys. St. Sol. (a). 1987. V. 99. N 2. P. 353—363.
- [7] Urusovskaya A. A., Thyagarajan R. // Phys. St. Sol. 1965. V. 10. P. 349—360.
- [8] Регель В. Р., Бережкова Г. В. // Кристаллография. 1959. Т. 4. № 5. С. 761—767.

Харьковский институт
инженеров городского хозяйства

Поступило в Редакцию
16 апреля 1990 г.

УДК 537.226

© Физика твердого тела, том 33, № 3, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 3, 1991

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОМ ПОЛИМЕРНОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ НА СПЕКТР ЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ

К. А. Верховская

В настоящей работе обнаружен структурно-оптический эффект, заключающийся в том, что введенный в полимерный сегнетоэлектрик цианиновый краситель изменяет свой спектр поглощения при структурном фазовом переходе в сегнетоэлектрическом полимере.

Исследовались пленки сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (ВДФ/ТрФЭ) (70/30), структура и сегнетоэлектрический фазовый переход в которых подробно изучены [1, 2]. Сенсибилизированные пленки сополимера изготавливались путем полива совместного раствора сополимера и красителя в ацетоне.

Использовался цианиновый краситель с максимумом поглощения в спиртовом растворе при $\lambda=840$ нм (коэффициент экстинкции $\sim 2 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹). Концентрация красителя в пленке сополимера составляла 1—2 вес. %. Спектры оптического поглощения пленок и их температурные зависимости были сняты на спектрофотометре SPECORD-M40 в неполяризованном свете.

На рис. 1 (кривая 1) представлен спектр оптического поглощения красителя в сополимере, находящемся в сегнетоэлектрической фазе при $T=300$ К. Полосы поглощения при $\lambda=470$ и 840 нм принадлежат ассоциатам и мономерным молекулам красителя соответственно [3]. Видно, что краситель находится преимущественно в форме ассоциатов. Кривая 2 на рис. 1 показывает поглощение красителя в пленке при переходе сополимера в параэлектрическую область при температуре выше температуры

Кюри ($T=400$ K). При этом краситель находится в основном в мономерной форме.

При фазовом переходе равновесие между двумя формами смещается в сторону мономерной, причем наблюдаемый эффект является обратимым. Это хорошо иллюстрирует рис. 2, где приведены температурные зависимости интенсивности обеих полос, обнаруживающие температурный гистерезис при сегнетоэлектрическом фазовом переходе. Этот гистерезис коррелирует с ходом температурной зависимости диэлектрической проницаемости сополимера и подтверждает наличие фазового перехода первого рода [2].

Как видно из рис. 2, при размытом фазовом переходе из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую происходит постепенное возрастание интенсивности полосы красителя в ИК-области и одновременное обесцвечивание

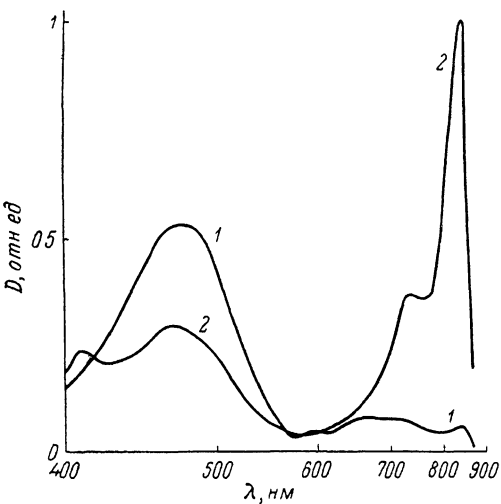


Рис. 1. Спектры поглощения цианинового красителя в сополимере ВДФ/ТрФЭ при 300 (1) и 400 К (2).

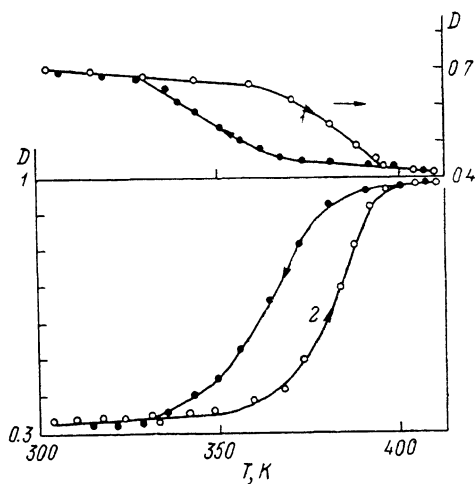


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности полос красителя при $\lambda=470$ (1) и 840 нм (2) в сополимере ВДФ/ТрФЭ.

чивание образца за счет уменьшения интенсивности полосы в видимой области спектра. Влияние фазового перехода сополимера на электронные спектры поглощения красителя обнаруживается также в температурных измерениях энергии оптических переходов ($\lambda=470, 840$ нм).

Для сравнения был снят спектр красителя в полярном полиметилметакрилате (ПММА), не испытывающем фазового перехода. Из спектра видно, что краситель находится в основном в мономерной форме при комнатной температуре. При повышении температуры во всем температурном интервале до 400 К имеет место незначительное линейное уменьшение интенсивности мономерной полосы.

Таким образом, обнаруженный эффект в сенсibilизированном полимере не связан с изменением спектральных характеристик красителя с повышением температуры, так как он точно коррелирует со структурными превращениями полимера. Преимущественное пребывание цианинового красителя в форме ассоциатов, как это наблюдается для сегнетоэлектрической фазы сополимера, ранее не было известно и определяется особенностями взаимодействия сегнетоэлектрической фазы полимера с молекулами цианинового красителя. Вопрос о механизме этого взаимодействия остается пока открытым.

Список литературы

- [1] Wang T. T., Herbert J. M., Glass A. M. The Applications of Ferroelectric Polymers. Glasgow and London. Blackie and Son, 1988. 387 p.

ДЕЛОКАЛИЗАЦИОННАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ В АНТИФЕРРОМАГНИТНОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ EuTe В СИЛЬНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

В. В. Осипов, И. В. Кочев

Известно, что в АФМ полупроводнике EuTe при $T < T_N$ происходит локализация подвижных носителей заряда — вследствие $s-d$ -обменного взаимодействия электрон проводимости понижает свою энергию за счет ферромагнитного упорядочения близлежащих локализованных магнитных моментов в антиферромагнитной матрице [1]. В ряде случаев могут образоваться «проводящие» ферромагнитные капли в антиферромагнитной изолирующей матрице, содержащие несколько захваченных подвижных электронов и локализованные около дефектов образца [2]. В результате сопротивление полупроводника при переходе в антиферромагнитную область увеличивается [3].

Рассмотрим качественно поведение такой электрически неоднородной системы в сильном электрическом поле. В этом случае проводящие локализованные капли могут шунтировать ток через кристалл, так что все электрическое поле сосредоточено на изолирующих промежутках. При достаточно большой величине поля подвижные электроны (всегда присутствующие в изолирующей фазе при $T > 0$) могут выбивать локализованные в этих каплях электроны в зону проводимости, разрушая каплю, приводя к усилению электрического поля на остающихся изолирующих промежутках и, таким образом, к лавинному делокализационному пробое кристалла и установлению в нем электрически однородного состояния. В новом состоянии, однако, новое значение электрического поля (за счет исчезновения шунтирующих капель) уже оказывается меньше, чем в начале этого процесса, и электроны вновь начинают локализовываться. В результате вновь возможно возникновение проводящих капель, могущих шунтировать изолирующую матрицу. Таким образом, может возникать электрическая неустойчивость, связанная с периодическим переходом кристалла из изолирующего в проводящее состояние и соответствующей модуляцией тока во внешней электрической цепи. Наибольшая частота такой модуляции должна ограничиваться сверху временем локализации — делокализации электронов в проводящие капли.

Нами исследованы монокристаллы EuTe ($\sigma_{300\text{ K}} \approx 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $n_{300\text{ K}} \leq \leq 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\sigma_{4.2\text{ K}} = 10^{-3} - 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). До $T = 160 - 170 \text{ K}$ зависимость $\rho(T)$ имеет квазиметаллический характер, при дальнейшем понижении температуры происходит увеличение электросопротивления.

На рис. 1 изображены импульсы напряжения на потенциальных контактах и импульсы тока через образец. До достижения порогового значения $E = 1 - 2 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ импульсы напряжения и тока прямоугольны. После достижения порогового значения напряжения вблизи заднего фронта импульса тока появляется треугольный выброс, величина тока в нем увеличивается в 10—20 раз, длительность нарастания и спада $\approx 0.7 \text{ мкс}$. По мере дальнейшего увеличения напряжения выброс, не меняя формы,