

РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА,  
ОБЛУЧЕННОГО В ЖИДКОМ ГЕЛИИ

Аулов В. А., Гакеев Н. Ф.

Для исследования молекулярной подвижности в полимерах при низких температурах широко используется метод радиотермолюминесценции (РТЛ). Он является одним из наиболее чувствительных и точных методов определения положения и энергии активации релаксационных переходов. Однако возбуждение образцов при 77–100 К не позволяет регистрировать переходы ниже 120–130 К: охлаждение образцов до 77–100 К недостаточно для затормаживания соответствующих движений. В то же время многие полимеры имеют переходы около 100 К и ниже, в том числе и ниже 77 К. Ранее [1, 2] было показано, что форма максимума РТЛ около 100 К действительно изменяется при снижении температуры облучения от 77 до 4,2 К. В связи с этим нам представляется целесообразным расширить интервал использования РТЛ вплоть до температуры кипения гелия. С этой целью в настоящей работе исследована РТЛ ПЭТФ после облучения в жидком гелии.

Использовали промыщенную прозрачную пленку аморфного ПЭТФ \* без наполнителя толщиной 80 мкм и плотностью 1335 кг/м<sup>3</sup>. Этот полимер выбран с учетом того, что он имеет релаксационные переходы ниже 77 К [3, 4].

Криостат с образцами вакуумировали при комнатной температуре и заполняли газообразным гелием, а спустя 72 000 с с жидким гелием. Облученные образцы (0,5 кДж/кг) плавно разогревали в теплоизолированном нагревателе над поверхностью жидкого гелия. Скорость разогревания начиная с 10 К была практически постоянной и составляла 0,1 К/с. Температуру измеряли термопарой медь – сплав медь/железо [5] (чувствительность в интервале 10–50 К ~13 мкВ/К). Свет от образца выводили по световоду из нержавеющей стали и регистрировали с помощью фотомножителя ФЭУ-79.

После облучения наблюдали длительное послесвечение при 4,2 К, интенсивность которого обратно пропорциональна времени на протяжении 20 000 с. Подъем температуры приводит к увеличению интенсивности свечения непосредственно с 4,2 К (рис. 1). Кривая РТЛ полимера при использованной чове состоит из двух широких максимумов при 40–60 и 120–130 К, которые в свою очередь состоят из близко расположенных перекрывающихся максимумов. Низкотемпературный максимум нестабилен при 4 К и убывает с течением времени выдержки в жидком гелии после облучения. Кривая РТЛ выше 80 К при этом практически не изменяется.

Освещение облученного образца полным светом лампы накаливания полностью устраниет свечение в низкотемпературном максимуме и в значительной степени в высокотемпературном, причем положение последнего изменяется: после отбеливания остается высокотемпературный максимум около 150–160 К (рис. 1, кривая 6). Освещение облученного образца светом с длиной волны больше 800 нм также почти полностью устраниет свечение в низкотемпературном максимуме. В значительно меньшей степени снижается интенсивность высокотемпературного максимума, однако его смещение в сторону высоких температур заметно и в этом случае (рис. 1, кривая 5).

Наиболее интересные результаты получены при исследовании зависимости энергии активации гибели стабилизированных зарядов при температурах ниже 100 К. Ранее такие исследования не проводили. Многочисленные исследования с помощью термостимулированных методов распределения энергии активации молекулярной подвижности в полимерах по-

\* Авторы благодарят А. А. Синевича за предоставление образцов ПЭТФ.

казали, что значение энергии активации уменьшается со снижением температуры и при 100 К достигает  $\sim 20$  кДж/моль [6–8]. Интересно было выяснить, уменьшается ли это значение при дальнейшем снижении температуры. Энергию активации определяли по начальному участку восстановления интенсивности свечения при частичных разогреваниях до все более повышающихся температур (метод начальных скоростей [9–11]). Для анализа использовали только температурно-зависимую часть свечения. Ее выделение легко сделать спустя 7000–10 000 с после облучения, когда интенсивность люминесценции, обусловленной температурно-независимым процессом (туннельной рекомбинацией зарядов), практически не меняется

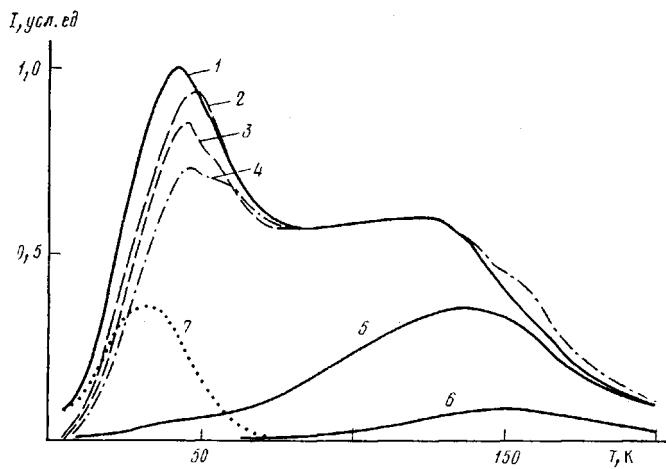


Рис. 1. Кривые РТЛ ПЭТФ, выдержанного после облучения в жидком гелии 1200 (1), 3600 (2), 7200 (3) и 21 600 (4) с, а также освещенного светом с длиной волны больше 800 нм (5) и нефильтрованным светом лампы накаливания (6); 7 – разность кривых 1 и 4

за время одного частичного разогревания (для определения одного значения энергии активации использовали изменение интенсивности люминесценции в интервале 4–6 К). Оказалось, что значение энергии активации термостимулированных процессов, приводящих к появлению свечения, уменьшается со снижением температуры вплоть до нескольких тысячных электроновольта при 10–15 К (рис. 2, б).

Нами были записаны также спектры изотермического свечения при 4,2 К и спектры РТЛ при скорости разогревания образца 0,04 К/с (запись одного спектра в интервале 300–600 нм длилась 10 с). Как видно из рис. 3, спектр изотермического свечения состоит из одной несимметричной полосы  $\sim 445$  нм. Несимметричность обусловлена, по-видимому, присутствием более длинноволновой полосы. Форма спектра не изменяется при выдерживании облученного образца в жидком гелии в течение 5400 с после облучения. Подъем температуры до 40 К также не меняет форму спектра, несмотря на возрастание интенсивности свечения в максимуме. Таким образом, спектры изотермического свечения и первого максимума РТЛ идентичны.

Дальнейшее повышение температуры ведет к сильному изменению формы спектра: во-первых, усиливается вклад наиболее длинноволновых полос (500 нм и более); во-вторых, появляется коротковолновая полоса с наиболее интенсивным максимумом при 400 нм; в-третьих, с ростом температуры происходит смещение полос 445 и 400 нм в длинноволновую сторону, причем из сравнения соседних спектров видно, что это смещение идет путем перераспределения интенсивности между отдельными полосами колебательной структуры в пользу более длинноволновой полосы (на

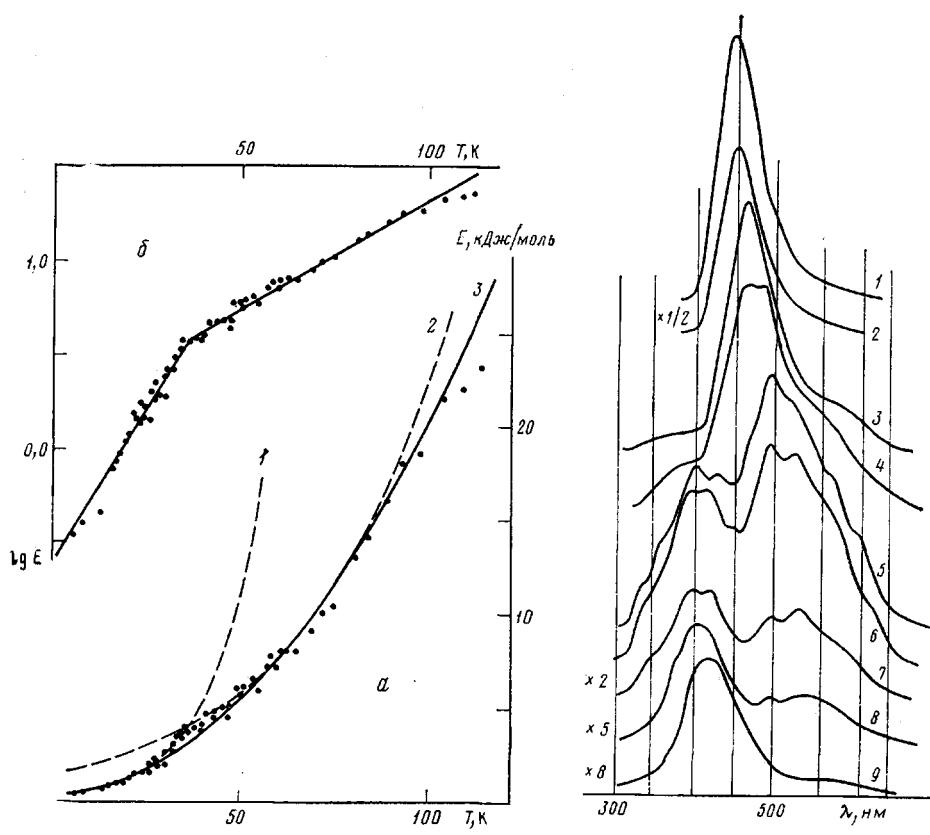


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Распределение энергий активации молекулярной подвижности ПЭТФ по температуре (а) и линейные аноморфозы (б) для определения параметров экспоненциальной зависимости  $E$  от  $T$ :  $E = 2,5 \cdot 10^{-3} \exp T/13$  (1);  $1,6 \cdot 10^{-2} \exp T/38$  (2) и  $4 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10^{-5} T^2$  (3)

Рис. 3. Спектральный состав РТЛ ПЭТФ, облученного в жидком гелии. Доза  $0,5 \text{ кДж/кг}$ , скорость разогревания  $0,04 \text{ К/с}$ , время записи одного спектра  $10 \text{ с}$ , температура: 4,2 (1), 44 (2), 73 (3), 87 (4), 136 (5), 156 (6), 192 (7), 230 (8) и 295 К (9)

отдельных спектрах видны сразу обе полосы). В конце разогревания наиболее интенсивные максимумы этих полос расположены при 530 и 420 нм.

При обсуждении полученных в настоящей работе результатов следует прежде всего обратить внимание на нестабильность зарядов, захваченных в полимере при радиолизе в жидком гелии. Об этом свидетельствует как наличие длительного послесвечения, так и изменение кривой РТЛ при выдержке облученного образца в жидком гелии. Подавляющее большинство авторов [12–14] связывают эту нестабильность с туннелированием зарядов, сомневаясь в возможности сколь-нибудь значительного молекулярного движения при столь низких температурах. Однако, как показывает исследование механических свойств полимеров [15, 16], во многих из них наблюдаются максимумы механических потерь при температурах вплоть до 4 К. В частности, для ПЭТФ известны релаксационные переходы при 26 и 46 К [3, 4]. Кроме того, в настоящей работе обнаружена температурная зависимость свечения непосредственно от 4 К. Отсюда можно сделать вывод, что рекомбинация части стабилизованных зарядов при 4 К термически активирована. Это тем более становится понятным, если учесть резкое уменьшение энергии активации со снижением температуры. Для того чтобы заморозить молекулярную подвижность с низкой энергией активации, необходима значительно большая степень охлаждения.

Как видно из рис. 1, кривая РТЛ не имеет видимого максимума в интервале первого релаксационного перехода при 26 К. Это обстоятельство обусловлено, по-видимому, тем, что охлаждение в жидком гелии недостаточно для замораживания подвижности в этом релаксационном переходе. Если это так, то изменение кривой РТЛ при выдерживании в жидком гелии должно быть обусловлено исчезновением этого максимума. Действительно, разность кривых 1 и 4 дает максимум при 30–35 К (рис. 1, кривая 7). Второму релаксационному переходу соответствует интенсивный максимум ~50–60 К. Его интенсивность также уменьшается при выдерживании в жидком гелии после облучения, однако в значительно меньшей степени. Следующим известным релаксационным переходам при 110 и 160 К соответствуют, по-видимому, максимумы около 120–130 и 160 К (рис. 1, плечо на кривой 4). Последний виден также на кривых РТЛ отбеленных образцов. Заключая обсуждение соответствия максимумов РТЛ известным релаксационным переходом в полимере, можно сказать, что причиной нестабильности низкотемпературного максимума (~30 К) является малое значение энергии активации, так что охлаждение до 4 К недостаточно для полного затормаживания релаксационных процессов, приводящих к гибели зарядов.

При обсуждении температурной зависимости энергии активации необходимо отметить несколько моментов. Во-первых, полученные результаты отражают хорошо известный факт существования спектра релаксационных процессов в полимере с различной энергией активации. Здесь необходимо подчеркнуть, что для одного элементарного релаксационного процесса энергия активации имеет определенное значение, не зависящее от температуры. Во-вторых, резкое уменьшение энергии активации при снижении температуры приводит к тому, что и при низких температурах идут термически активированные процессы. Подтверждением этому служат нестабильность максимума РТЛ при выдерживании облученного образца в жидком гелии, а также возрастание интенсивности свечения при увеличении температуры непосредственно от 4 К. К этому можно добавить, что релаксационные переходы, регистрируемые механическими методами в области криогенных температур, также имеют низкие значения энергии активации. В-третьих, следует отметить отсутствие явно выраженных ступенек на зависимости энергии активации от температуры, несмотря на интенсивные максимумы РТЛ. Полученную зависимость во всем исследованном интервале температур можно приблизительно описать параболой (рис. 2). В то же время интересно отметить, что эту же зависимость можно описать двумя экспонентами (штриховая линия на рис. 2), причем в этом случае учитывается обнаруженная немонотонность изменения энергии активации при 35–40 К.

Объясняя температурные изменения в спектре РТЛ ПЭТФ следует прежде всего обратить внимание на преобладание фосфоресценции над флуоресценцией (свечение ниже 400 нм мы считаем флуоресценцией а выше — фосфоресценцией [6]). Эта особенность характерна для рекомбинационной люминесценции и неоднократно наблюдалась для низкомолекулярных органических соединений [14, 17, 18]. Она объясняется тем обстоятельством, что при рекомбинации разделенных зарядов спины не связаны правилами запрета при электронных переходах, поэтому триплетные и синглетные состояния будут образовываться независимо в отличие от фотостимулированной люминесценции, где триплетные состояния образуются за счет интеркомбинационной конверсии. Поскольку вероятность образования триплетного состояния при рекомбинации в 3 раза выше, то в спектре РТЛ фосфоресценция должна преобладать над флуоресценцией. Кроме того, появление коротковолновой полосы с ростом температуры не связано, по-видимому, с температурным тушением фосфоресценции, так как при температурах 4–70 К интервал спектра короче 400 нм совершен но чист и присутствие даже очень слабой полосы было бы заметно. Посто-

пенное смещение с ростом температуры полос 400 и 445 нм в длинноволновую сторону мы связываем с изменением распределения электронов по глубинам ловушек при повышении температуры: с ростом температуры рекомбинация электронов идет из все более глубоких ловушек. Этот факт экспериментально наблюдали ранее [19], и он подтверждается результатами отбеливания РТЛ в настоящей работе: свечение при низких температурах легко отбелывается даже ИК-светом. Поскольку рекомбинация зарядов идет без выхода из ловушек [20, 21], то последней стадией рекомбинации является, по-видимому, туннелирование электрона. При этом выделяется энергия  $Q = I - P - E - (14400/e \cdot r) = \text{кДж/моль}$  [14, 21], которая идет на возбуждение центра люминесценции. Видно, что величина  $Q$  зависит от потенциала ионизации центра  $I$ , энергии поляризации среды разделенными зарядами  $P$ , расстояния между зарядами в момент электронного перехода  $r$  и глубины стабилизации электрона  $E$ . Увеличение  $E$  приводит к уменьшению  $Q$ , в результате чего возбуждается более низкий колебательный уровень возбужденного состояния и прежняя полоса в спектре заменяется более длинноволновой. Поскольку при рекомбинации триплетные и синглетные уровни заселяются независимо, то и смещение полос должно быть подобным, что и наблюдали на самом деле.

В заключение авторы благодарят А. Г. Перекупку за помощь при проведении эксперимента; Ф. Ф. Сухова и Ю. К. Годовского за обсуждение настоящей работы и полезные замечания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аулов В. А., Сухов Ф. Ф., Черняк И. В., Словохотова Н. А.—Химия высоких энергий, 1968, т. 2, № 2, с. 191.
2. Аулов В. А., Сухов Ф. Ф., Словохотова Н. А., Черняк И. В.—Химия высоких энергий, 1969, т. 3, № 5, с. 452.
3. Armeniades C. D., Baer E.—J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1971, v. 9, № 8, p. 1345.
4. Sauer J. A., Saba R. G.—J. Macromolec. Chem., 1969, v. 3, № 7, p. 1217.
5. Медведева Л. А., Орлова М. П., Рогельберг И. Л., Бейлин В. М. Термоэлектронные материалы для низкотемпературных термопар.—В кн.: XVII Всесоюзное съездование по физике низких температур: Тезисы докладов.—Донецк: 1972, с. 351.
6. Takai Y., Mori K., Mizutani T., Ieda M. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1978, v. 16, № 10, p. 1861.
7. Suzuki Y., Yasuda K., Mizutani T., Ieda M.—Japan J. Appl. Phys., 1977, v. 16, № 8, p. 1339.
8. Monpagens J. C., Lacabanne C., Chatain D., Hiltner A., Baer E.—J. Macromolec. Sci. Phys., 1978, v. 15, № 4, p. 503.
9. Halperin A., Braner A. A., Ben-Zvi A., Kristianpoller N.—Phys. Rev., 1960, v. 177, № 2, p. 416.
10. Burton M., Dillon M., Rein R.—J. Chem. Phys., 1964, v. 41, № 8, p. 2228.
11. Никольский В. Г., Бурков Г. И.—Химия высоких энергий, 1971, т. 5, № 5, с. 416.
12. Kieffer F., Meyer C., Rigaut J.—Chem. Phys. Letters, 1971, v. 11, № 1, p. 359.
13. Замараев К. И., Хайрутдинов Р. Ф.—Успехи химии, 1978, т. 47, № 6, с. 992.
14. Багдасарьян Х. С. Двухквантовая фотохимия. М.: Наука, 1976. 129 с.
15. Heybey V. O., Müller F. H.—Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1973, v. 251, № 6, p. 383.
16. Wada Y., Yano O., Shimizu K., Saiki K., Tarucha S., Kamoshida T.—Polymer Preprints, 1979, v. 20, № 1, p. 254.
17. Brocklehurst B., Porter G., Jates J. M.—J. Phys. Chem., 1964, v. 68, № 1, p. 203.
18. Yoshinaga K., Yamamoto N., Tsubomura H.—J. Luminescence, 1973, v. 6, № 2, p. 179.
19. Susuki Y., Mizutani T., Takai Y., Ieda M.—Japan J. Appl. Phys., 1977, v. 16, № 11, p. 1629.
20. Никольский В. Г., Точин В. А., Бубен Н. Я.—Физика твердого тела, 1963, т. 5, № 8, с. 2248.
21. Франкевич Е. Л.—Успехи химии, 1966, т. 35, № 7, с. 1161.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
4.VII.1980