

## Фотопревращения в пленках полисиланов

© Ю.А. Скрышевский, А.Ю. Вахнин

Институт физики Академии наук Украины,  
03039 Киев, Украина

E-mail: kadash@iop.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 10 мая 2000 г.)

Исследованы спектры поглощения ( $T = 295$  К) и люминесценции ( $T = 5$  и  $295$  К) пленок алкил- и арил-замещенных полисиланов — поли(дигексилсилана) (*PDHS*) и поли(метилфенилсилана) — в зависимости от времени и длины волны облучения светом при  $T_{\text{irr}} = 5$  и  $295$  К. Показано, что процессы фотодеградации пленок полисиланов зависят от температуры, длины волны облучения и структуры боковых заместителей. Установлено, что после поглощения света короткими сегментами цепи в полисиланах при комнатной температуре конкурентным образом происходит передача энергии возбуждения к более длинным сегментам, разрыв  $\sigma$ -связей между атомами Si или безызлучательная диссипация возбуждения. Обнаружено, что при  $T_{\text{irr}} = 295$  К фотодеградация пленок *PDHS* сопровождается переходом части сегментов цепи из низкотемпературной трансконформации с упорядоченным расположением боковых гексагональных групп в высокотемпературную геликоидальную конформацию с разупорядоченным расположением боковых групп.

Полисиланы (*PS*) имеют общую формулу  $[-\text{Si}(\text{R}_1\text{R}_2)-]$  и представляют собой кремнийорганические полимеры, у которых главные цепи образованы  $\sigma$ -связанными атомами Si, а  $\text{R}_1$  и  $\text{R}_2$  — боковые органические группы. Эти соединения характеризуются сильным поглощением в ближней УФ-области спектра, высокими квантовыми выходами люминесценции и фотогенерации носителей заряда, большими величинами дрейфовой подвижности дырок [1–3], наличием нелинейных оптических свойств [2–4] и известны как высокочувствительные самопроявляющиеся фоторезисты [2,5].

Согласно современным представлениям [1–3], полимерная цепь *PS*, подобно  $\pi$ -сопряженным полимерам, разбита на отдельные сегменты различной длины, разделенные конформационными дефектами. Оценки показывают, что в среднем сегмент состоит из 20–25 мономерных единиц. Низжайшее возбужденное состояние цепи соответствует  $^1(\sigma\sigma^*)$ -переходу электрона, делокализованному вдоль оси сегмента. Спектр поглощения *PS* в области  $^1(\sigma\sigma^*)$ -перехода представляет собой бесструктурную неоднородно уширенную полосу, форма которой определяется распределением сегментов цепи по длине. Для описания спектра возбужденных состояний в *PS* использовались модели одномерных экситонов Френкеля, Ванье–Мотта, а также смешанного типа [1,3,4,6–10]. По-видимому, свойства низжайшего возбужденного состояния в *PS* наиболее адекватно описываются моделью одномерных экситонов Френкеля со слабой экситон-фононной связью [1,3,7,8,10].

Исследованиями динамики возбужденных состояний в *PS* установлено [7,10], что при коротковолновом возбуждении происходит быстрая (за время  $\tau = 0.7$  ps) релаксация энергии из высоковозбужденных в низжайшее возбужденное состояние. Предполагается, что этот процесс сопровождается рассеянием экситонов на фонах. Затем происходит медленная ( $\tau > 1$  ps) передача энергии от коротких сегментов к более длинным, характеризующимся более низкой энергией возбуждения. Этот

процесс осуществляется путем туннелирования (прыжков) экситонов по системе разупорядоченных энергетических уровней. Спектр люминесценции *PS* связан с излучательными переходами в длинных сегментах цепи, причем стоков сдвиг между поглощением и излучением в длинных сегментах незначителен [1,7].

Известно, что облучение *PS* светом приводит к их деградации, которая сопровождается уменьшением молекулярной массы полимеров и падением поглощения в области  $^1(\sigma\sigma^*)$ -перехода [2,5,11]. Согласно [2,11], фотодеградация полимера начинается с разрыва одной или двух  $\sigma$ -связей между атомами Si сегмента и образования радикалов силила и силилена соответственно. Затем с участием радикалов в полимерах протекают различные химические реакции, в частности, присоединения кислорода и образования циклических структур. В *PS*, содержащих арильные боковые группы, непосредственно присоединенные к атомам Si главной цепи, дополнительно происходят реакции сшивки полимерных цепей. В работах [7,12–15] методом флешфотолитиза исследованы спектры наведенного поглощения, формирующиеся при облучении растворов и пленок алкил- и арил-замещенных *PS* импульсами света длительностью 0.7 ps–10  $\mu$ s. Установлено, что спектры зависят от структуры боковых групп полимерной цепи, длительности импульса и длины волны облучающего света ( $\lambda_{\text{irr}} = 266$ –355 nm), а также времени задержки между импульсами облучения и началом регистрации. При введении в растворы специальных тушителей в спектрах были обнаружены и идентифицированы полосы, связанные с образованием радикалов силила и силилена.

Методом выжигания провалов в спектрах поглощения замороженных растворов и пленок поли(дигексилсилана) (*PDHS*) показано, что после селективного возбуждения коротких сегментов происходит передача энергии к более длинным сегментам цепи, а затем их фотодеградация [8,16,17]. Нами обнаружено [18], что процессы деградации пленок поли(метилфенилсилана)

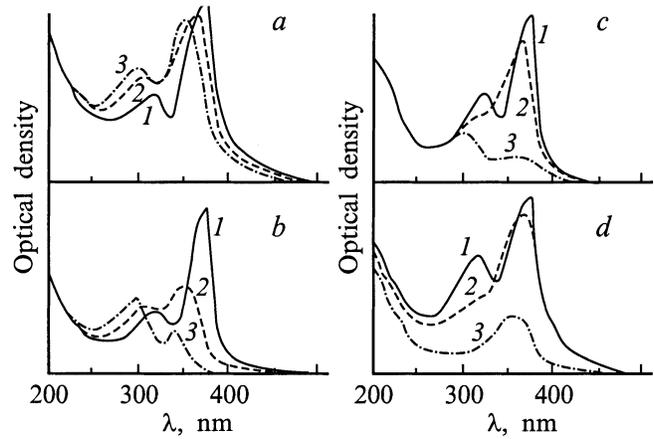
(*PMPS*) существенно отличаются при облучении светом в области, в которой поглощают сегменты главной цепи или боковые фенильные группы. В настоящей работе изучено влияние передачи энергии возбуждения между сегментами, а также от боковых заместителей к сегментам полимерной цепи на процессы фотодеградации пленок алкил- и арил-замещенных *PS*. С этой целью при  $T = 295$  К исследованы зависимости спектров поглощения, а при  $T = 5$  и  $295$  К — люминесценции пленок *PDHS* и *PMPS* от времени облучения  $t_{irr}$  светом  $\lambda_{irr} = 405, 365, 313$  и  $265$  нм при  $T_{irr} = 295$  К. Указанные полимеры выбраны потому, что их электронные свойства изучены наиболее подробно [1–3].

## 1. Методика эксперимента

Пленки *PDHS* и *PMPS* толщиной  $d = 0.5–10$  мкм получены путем полива растворов полимеров в толуоле на подложки из плавленого кварца. Спектры поглощения ( $T = 295$  К) измерялись на спектрально-вычислительном комплексе КСВУ-23, а спектры люминесценции ( $T = 5–295$  К) — на спектрометре СДЛ-1. Для низкотемпературных исследований использовался оптический терморегулируемый гелиевый криостат с кварцевыми окнами и системой автоматической регулировки и стабилизации температуры, которая измерялась дифференциальной термопарой медь-константан. Для возбуждения люминесценции или при фотодеградации пленки *PS*, находившиеся на воздухе или в атмосфере гелия в криостате, облучались ртутной лампой сверхвысокого давления ДРШ-250-2 через соответствующие абсорбционные светофильтры. Относительное распределение числа квантов света с учетом пропускания фильтров при  $\lambda = 405, 365, 313$  и  $265$  нм составляло  $4 : 8 : 1.5 : 1$ . Плотности мощности излучения лампы в области  $\lambda = 365$  нм при облучении пленок на воздухе и в криостате составляли соответственно  $\Phi = 60$  и  $20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

## 2. Экспериментальные результаты

При  $T = 295$  К спектр поглощения пленки *PDHS* в области  $\lambda = 200–500$  нм состоит из двух широких полос с  $\lambda_{max} = 317$  и  $375$  нм (рис. 1, *a–d*). Эти полосы связаны с  $^1(\sigma\sigma^*)$ -переходами электронов в сегментах полимерной цепи, находящихся соответственно, в геликоидальной конформации и трансконформации [1,19]. После облучения пленок светом  $\lambda_{irr} \leq 405$  нм при  $T_{irr} = 295$  К в спектрах их поглощения происходят необратимые изменения, характер которых зависит от  $\lambda_{irr}$  и  $t_{irr}$ . Облучение светом  $\lambda_{irr} = 405$  и  $365$  нм приводит к гипохромному сдвигу обеих полос поглощения. При этом поглощение в длинноволновой полосе уменьшается, а в коротковолновой — возрастает. Указанные изменения в спектрах усиливаются с ростом  $t_{irr}$ , и после  $\lambda_{irr} = 405$  нм,  $t_{irr} = 15$  мин или  $\lambda_{irr} = 365$  нм,  $t_{irr} = 70$  с величина сдвига

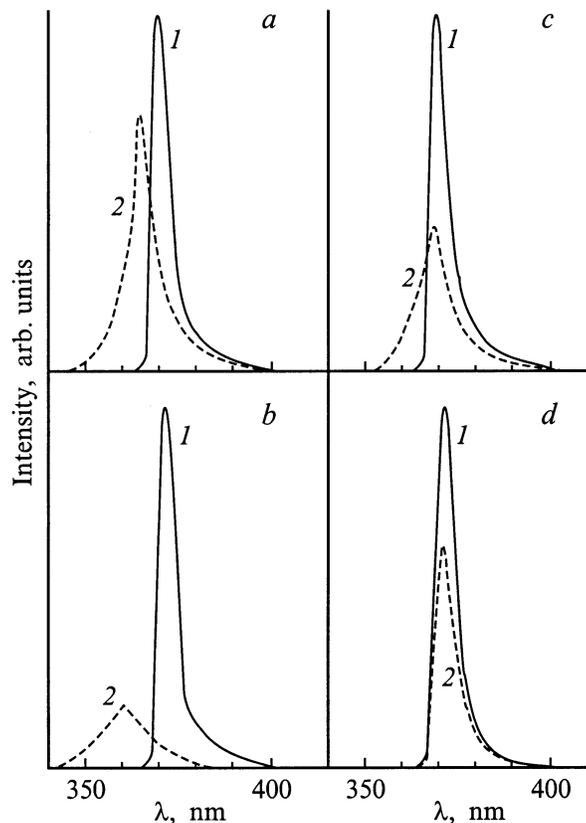


**Рис. 1.** Зависимости спектров поглощения ( $T = 295$  К) пленок *PDHS* от времени облучения при  $T_{irr} = 295$  К светом для: *a* —  $\lambda_{irr} = 405$  нм,  $t_{irr} = 0$  (1), 3 (2) и 15 мин (3); *b* —  $\lambda_{irr} = 365$  нм,  $t_{irr} = 0$  (1), 5 (2) и 70 с (3); *c* —  $\lambda_{irr} = 313$  нм,  $t_{irr} = 0$  (1), 1 (2) и 3 мин (3); *d* —  $\lambda_{irr} = 265$  нм,  $t_{irr} = 0$  (1), 3 (2) и 6 мин (3).

составляет  $25–30$  нм (рис. 1, *a* и *b*). Облучение пленок светом  $\lambda_{irr} = 313$  нм,  $t_{irr} = 1$  мин или  $\lambda_{irr} = 265$  нм,  $t_{irr} = 3$  мин приводит к заметному уменьшению обеих полос поглощения, которое сопровождается незначительным гипохромным сдвигом длинноволновой полосы (кривые 1 и 2 на рис. 1, *c* и *d*). Увеличение времени облучения пленки светом  $\lambda_{irr} = 313$  нм до  $t_{irr} \geq 3$  мин приводит к сильному падению длинноволновой полосы поглощения, более слабому падению коротковолновой полосы и ее гипохромному сдвигу (кривая 3 на рис. 1, *c*). В то же время увеличение времени облучения пленки светом  $\lambda_{irr} = 265$  нм до  $t_{irr} = 6$  мин приводит практически к полному исчезновению коротковолновой полосы, и в спектре поглощения остается только длинноволновая полоса при  $\lambda_{max} = 360$  нм (рис. 1, *d*, (кривая 3) на рис. 1, *d*).

При  $T = 5$  К и возбуждении светом  $\lambda_{exc} = 313$  нм спектр люминесценции пленки *PDHS* состоит из узкой (полуширина  $\Delta = (300–400) \text{ cm}^{-1}$ ) полосы излучения экситонов при  $\lambda_{max} = 371$  нм и очень слабого бесструктурного фона в области  $\lambda = 400–600$  нм, интенсивность которого в  $50–100$  раз меньше, чем в максимуме полосы экситона (кривые 1 на рис. 2, *a–d*). Этот фон связывают с излучением примесей [1]. С ростом температуры интенсивность полосы экситонной люминесценции уменьшается, ее полуширина растет, а положение максимума батохромно смещается. При  $T = 295$  К максимум полосы экситона расположен при  $\lambda_{max} = 381$  нм, а ее полуширина составляет  $\Delta = 1000 \text{ cm}^{-1}$ .

Установлено, что после облучения пленок *PDHS* светом  $\lambda_{irr} \leq 405$  нм при  $T_{irr} = 295$  К на воздухе или в атмосфере гелия в спектрах люминесценции, измеренных при  $T = 5$  и  $295$  К, наблюдаются одинаковые изменения, которые имеют необратимый характер и не зависят от

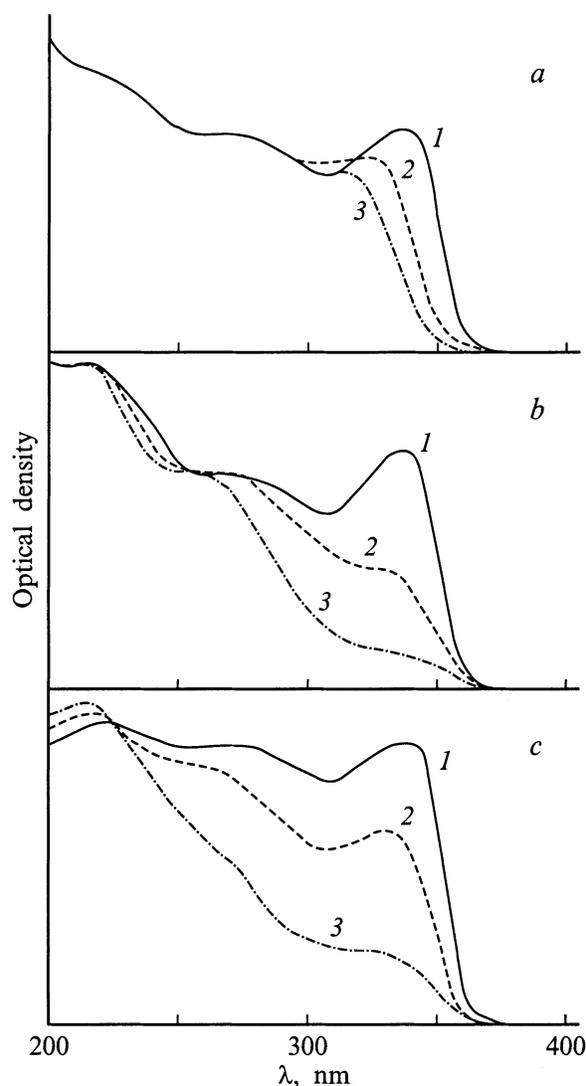


**Рис. 2.** Зависимости спектров люминесценции ( $T = 5$  К,  $\lambda_{\text{exc}} = 313$  нм) пленок *PDHS* от времени облучения  $t_{\text{irr}} = 0$  (1) и 60 мин (2) при  $T_{\text{irr}} = 295$  К светом  $\lambda_{\text{irr}} = 405$  (a), 365 (b), 313 (c) и 265 нм (d).

присутствия кислорода. В частности, после облучения пленок светом  $\lambda_{\text{irr}} = 405$  или 365 нм ( $t_{\text{irr}} = 30$  мин) интенсивность экситонной полосы уменьшается, ее полуширина возрастает в 1.5–3 раза, а положение максимума гипохромно смещается на 5–10 нм (рис. 2, a и b). Аналогичные изменения наблюдаются и в спектрах люминесценции пленок, облученных при  $T_{\text{irr}} = 295$  К светом  $\lambda_{\text{irr}} = 313$  нм. Однако гипохромное смещение максимума полосы экситонной люминесценции в этом случае незначительное и составляет всего 0.5–1.0 нм (рис. 2, c). В отличие от облучения пленок *PDHS* светом  $\lambda_{\text{irr}} = 405$ , 365 и 313 нм после облучения светом  $\lambda_{\text{irr}} = 265$  нм наблюдается только уменьшение интенсивности полосы экситонной люминесценции, а положение ее максимума не изменяется (рис. 2, d).

Облучение пленок *PDHS* при  $T_{\text{irr}} = 5$  К светом  $\lambda_{\text{irr}} = 313$  нм,  $\Phi = 2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  в течение  $t_{\text{irr}} = 2$  ч не приводит к заметным изменениям в спектрах люминесценции при  $T = 5$  К. Однако облучение при  $T_{\text{irr}} = 5$  К светом  $\lambda_{\text{irr}} = 365$  нм,  $\Phi = 20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $t_{\text{irr}} \geq 3$  мин приводит к появлению в спектре люминесценции новой очень слабой полосы при  $\lambda_{\text{max}} = 377$  нм, интенсивность которой примерно в 50 раз меньше, чем в максимуме полосы экситона. После облучения светом

$\lambda_{\text{irr}} = 265\text{--}365$  нм,  $\Phi = 100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $t_{\text{irr}} \geq 15$  мин,  $T_{\text{irr}} = 5$  К интенсивность полосы при  $\lambda_{\text{max}} = 377$  нм возрастает примерно в 10 раз. Одновременно наблюдается гипохромный сдвиг полосы экситона примерно на 1 нм, а ее интенсивность уменьшается на 5–10%. Указанные изменения экситонной полосы после облучения пленки *PDHS* светом при  $T_{\text{irr}} = 5$  К необратимы. Однако полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 377$  нм исчезает после фотодеградации пленки при  $T_{\text{irr}} = 295$  К светом  $\lambda_{\text{irr}} = 313$  нм,  $t_{\text{irr}} \geq 60$  мин и не появляется после повторного облучения светом при  $T_{\text{irr}} = 5$  К. По-видимому, указанная полоса связана с излучением дефектов полимерной цепи, которые образуются при облучении полимера в полосе его поглощения при  $T_{\text{irr}} = 5$  К и разрушаются после облучения при  $T_{\text{irr}} = 295$  К.

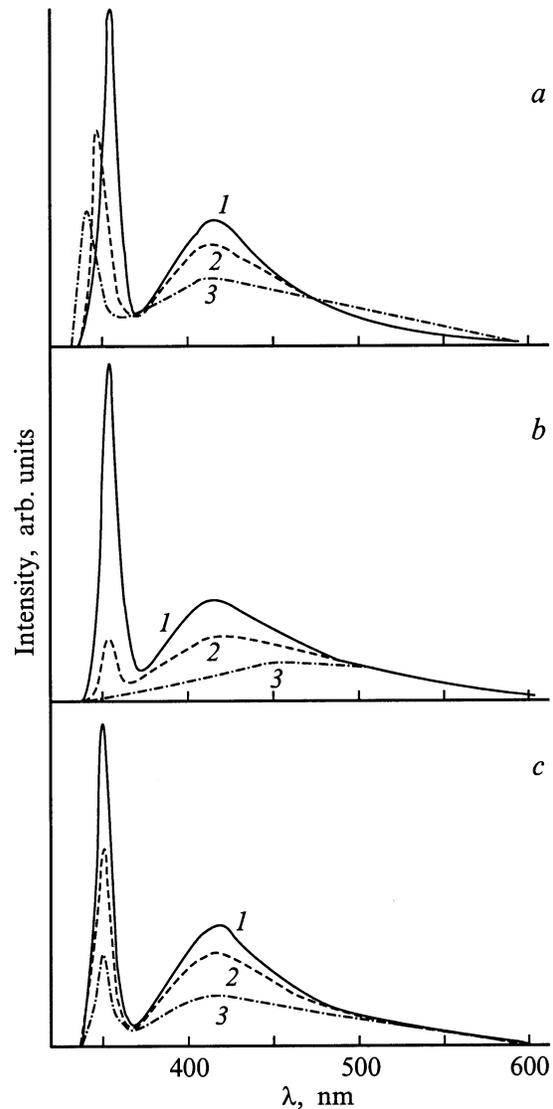


**Рис. 3.** Зависимости спектров поглощения ( $T = 295$  К) пленок *PMPS* от времени облучения при  $T_{\text{irr}} = 295$  К светом для: a —  $\lambda_{\text{irr}} = 365$  нм,  $t_{\text{irr}} = 0$  (1), 3 (2) и 50 мин (3); b —  $\lambda_{\text{irr}} = 313$  нм,  $t_{\text{irr}} = 0$  (1), 1 (2) и 4 мин (3); c —  $\lambda_{\text{irr}} = 265$  нм,  $t_{\text{irr}} = 0$  (1), 10 (2) и 30 мин (3).

При  $T = 295$  К спектр поглощения пленок *PMPS* состоит из двух полос с  $\lambda_{\max} = 337$  и  $275$  nm, связанных с  $^1(\sigma\sigma^*)$ - и  $^1(\pi\pi^*)$ -переходами в сегментах главной цепи и боковых фенильных группах соответственно [20] (кривые 1 на рис. 3, *a-c*). Облучение пленок светом  $\lambda_{\text{irr}} \leq 365$  nm при  $T_{\text{irr}} = 295$  К приводит к необратимым изменениям в спектрах поглощения, которые, как и для пленок *PDHS*, зависят от  $\lambda_{\text{irr}}$  и усиливаются с ростом  $t_{\text{irr}}$ . После облучения светом  $\lambda_{\text{irr}} = 365$  nm происходит падение поглощения в длинноволновой полосе спектра, которое сопровождается ее гипохромным сдвигом. В частности, после  $t_{\text{irr}} = 50$  min величина сдвига составляет примерно 25 nm (рис. 3, *a*). В отличие от  $\lambda_{\text{irr}} = 365$  nm после облучения пленок светом  $\lambda_{\text{irr}} = 313$  и 265 nm происходит сильное падение поглощения в  $^1(\sigma\sigma^*)$ -полосе спектра, однако положение ее максимума изменяется незначительно (рис. 3, *b* и *c*).

При  $T = 5$  К и  $\lambda_{\text{exc}} = 313$  nm спектр люминесценции пленок *PMPS* толщиной  $d \leq 5$   $\mu\text{m}$  состоит из двух полос (кривые 1 на рис. 4, *a-c*). Узкая полоса ( $\Delta = 700\text{--}800$   $\text{cm}^{-1}$ ) связана с экситонным излучением длинных сегментов цепи. Нами обнаружено, что положение ее максимума зависит от толщины пленок и изменяется в интервале  $\lambda_{\max} = 350\text{--}354$  nm при увеличении толщины в диапазоне  $d = 0.5\text{--}5.0$   $\mu\text{m}$ . Широкая полоса расположена в области  $\lambda = 380\text{--}600$  nm, а ее максимум находится при  $\lambda_{\max} = 415$  nm. Эту полосу связывают с излучательным переходом из  $^1(\pi^*\sigma)$ -состояния, которое образуется в результате перехода  $\sigma$ -электрона, делокализованного на сегменте главной цепи полимера, на  $\pi^*$ -орбиталь фенильного кольца [20,21]. С ростом  $T$  интенсивность этой полосы быстро уменьшается, и при  $T \geq 77$  К в спектре наблюдается слабая полоса с  $\lambda_{\max} = 500$  nm, интенсивность которой мало изменяется при нагреве до  $T = 295$  К. Эту полосу связывают с излучением дефектов полимерной цепи *PMPS* [1,20,22].

Нами установлено, что при  $T = 5$  К спектры люминесценции пленок *PMPS*, предварительно облученных при  $T_{\text{irr}} = 295$  К светом  $\lambda_{\text{irr}} \leq 365$  nm на воздухе или в атмосфере гелия, совпадают. Вследствие быстрой деградации пленок в процессе регистрации спектров люминесценции при  $T = 295$  К спектры до и после облучения образцов измерялись только при  $T = 5$  К. Установлено, что облучение пленок *PMPS* при  $T_{\text{irr}} = 295$  К светом  $\lambda_{\text{irr}} \leq 365$  nm приводит к уменьшению интенсивности экситонной полосы, а в спектрах тонких пленок ( $d < 5$   $\mu\text{m}$ ) после  $\lambda_{\text{irr}} = 365$  nm дополнительно наблюдается усиление излучения в области  $\lambda > 500$  nm. В спектрах толстых пленок излучение в этой области возрастает и после  $\lambda_{\text{irr}} = 313$  и 265 nm. В [18,23] показано, что усиление излучения в области  $\lambda > 500$  nm связано с образованием сшивок между полимерными цепями. Нами обнаружено, что после облучения пленок светом  $\lambda_{\text{irr}} = 365$  nm,  $t_{\text{irr}} = 60$  min положение максимума экситонной полосы гипохромно смещается приблизительно на 10 nm (рис. 4, *a*). После облучения светом  $\lambda_{\text{irr}} = 313$  nm в течение  $t_{\text{irr}} = 5$  min интенсивность экситонной полосы уменьшается примерно в



**Рис. 4.** Зависимости спектров люминесценции ( $T = 5$  К,  $\lambda_{\text{exc}} = 313$  nm) пленок *PMPS* от времени облучения  $t_{\text{irr}} = 0$  (1), 5 (2) и 60 min (3) при  $T_{\text{irr}} = 295$  К светом  $\lambda_{\text{irr}} = 365$  (a), 313 (b), и 265 nm (c) при  $T_{\text{irr}} = 295$  К.

5 раз, а ее максимум гипохромно смещается примерно на 1.5 nm. Дальнейшее увеличение  $t_{\text{irr}}$  приводит к полному исчезновению полосы экситона (рис. 4, *b*). В отличие от  $\lambda_{\text{irr}} = 365$  и 313 nm облучение пленок светом  $\lambda_{\text{irr}} = 265$  nm не приводит к смещению положения максимума полосы экситонной люминесценции (рис. 4, *c*).

Как и в случае пленок *PDHS*, деградация пленок *PMPS* происходит и при их облучении светом при  $T_{\text{irr}} = 5$  К. Например, облучение пленок *PMPS* при  $T_{\text{irr}} = 5$  К светом  $\lambda_{\text{irr}} = 265\text{--}365$  nm,  $\Phi = 100$   $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $t_{\text{irr}} = 15$  min приводит к необратимому уменьшению интенсивности экситонной полосы, а также к усилению излучения в области  $\lambda > 500$  nm на 5–10%. С увеличением  $t_{\text{irr}}$  указанные изменения в спектре люминесценции усиливаются.

### 3. Обсуждение результатов

Приведенные результаты показывают, что изменения в спектрах поглощения и люминесценции пленок *PS*, подвергнутых облучению светом различных длин волн, существенно отличаются. При этом наблюдается четкая корреляция между изменениями формы и положения максимумов после экситонных переходов в спектрах поглощения и люминесценции фотодegradированной пленки и положением  $\lambda_{\text{ит}}$  относительно спектра ее поглощения.

Известно, что форма нижней  $^1(\sigma\sigma^*)$ -полосы поглощения в *PS* определяется распределением сегментов по длине, а положение максимума полосы экситонной люминесценции связано с излучательными переходами в длинных сегментах цепи и зависит от их длины [1,2]. Поэтому можно предположить, что изменение формы нижней полосы поглощения после фотодegradации полимера связано с изменением распределения сегментов по длине, а гипохромное смещение максимума люминесценции — с преимущественным разрывом  $\sigma$ -связей между атомами Si в наиболее длинных сегментах, которые в зависимости от  $\lambda_{\text{ит}}$  могут возбуждаться как при непосредственном поглощении света, так и путем передачи энергии после поглощения короткими сегментами.

Вначале рассмотрим изменения формы и положения длинноволновых полос поглощения, связанных с  $^1(\sigma\sigma^*)$ -переходами в сегментах трансконформации цепи *PDHS*, либо в сегментах главной цепи *PMPS*, которые происходят после облучения пленок светом  $\lambda_{\text{ит}} = 405$  и  $365$  нм (рис. 1, *a, b* и рис. 3, *a*). Из рисунков видно, что увеличение  $t_{\text{ит}}$  светом вблизи длинноволнового края либо в максимуме полосы  $^1(\sigma\sigma^*)$ -перехода приводит к падению поглощения преимущественно на длинноволновом краю указанной полосы и ее гипохромного сдвигу. Аналогичный гипохромный сдвиг испытывает и полоса экситонной люминесценции (рис. 2, *a, b* и рис. 4, *a*). Поэтому наблюдаемые изменения в спектрах однозначно можно связать с фотодegradацией наиболее длинных сегментов цепи. Причем при определенных  $t_{\text{ит}}$  концентрация коротких сегментов, которые образуются после разрыва  $\sigma$ -связей в длинных сегментах и поглощают в рассматриваемой области спектра, может увеличиться, что приводит к усилению поглощения на коротковолновом краю полосы  $^1(\sigma\sigma^*)$ -перехода (кривые 1–3 на рис. 1, *a*; кривые 1 и 2 на рис. 1, *b*).

Следует отметить, что после фотодegradации в спектрах поглощения пленок *PDHS* и *PMPS* также происходят изменения, связанные со специфическими свойствами указанных полимеров. В случае *PDHS* эти изменения можно связать с существованием двух конформаций полимерной цепи при  $T = 295$  К, а в *PMPS* — с образованием сшивок между полимерными цепями. Известно [1,19,24], что при  $T = 295$  К полимерные цепи *PDHS* существуют в двух конформациях: низкотемпературной транс с упорядоченным расположением боковых гексильных групп и высокотемпературной ге-

ликоидальной, которым соответствуют полосы поглощения с  $\lambda_{\text{max}} = 375$  и  $317$  нм соответственно. Переход из транс- в геликоидальную конформацию происходит при  $T = 315$  К и сопровождается поглощением тепла при разупорядочении (“плавлении”) боковых гексильных групп. Из рис. 1, *a* и *b* видно, что после облучения пленок светом  $\lambda_{\text{ит}} = 405$  и  $365$  нм наряду с ослаблением поглощения в длинноволновой полосе происходит усиление поглощения в коротковолновой полосе и ее гипохромный сдвиг. Следовательно, короткие сегменты, образующиеся при разрыве  $\sigma$ -связей в длинных сегментах упорядоченной трансконформации, частично переходят в разупорядоченную геликоидальную конформацию. По-видимому, при возбуждении длинных сегментов трансконформации наряду с разрывом  $\sigma$ -связей происходит локальный нагрев сегментов, который и стимулирует наблюдаемый конформационный переход.

Из рис. 3, *a* видно, что излучение  $\lambda_{\text{ит}} = 365$  нм попадает в область очень слабого поглощения пленки *PMPS*, где концентрация длинных сегментов незначительна. В то же время продолжительное облучение полимера приводит к большому гипохромному сдвигу максимума полосы поглощения (примерно на  $25$  нм после  $t_{\text{ит}} = 50$  мин при полуширине полосы  $\Delta = 30$  нм). По-видимому, столь большая величина сдвига связана с фотохимическими реакциями, которые происходят при фотодegradации полимерной цепи. Из рис. 4, *a* видно, что после облучения пленки светом  $\lambda_{\text{ит}} = 365$  нм в спектре люминесценции наблюдается усиление излучения в области  $\lambda > 500$  нм. Это излучение принадлежит структурным дефектам, образующимся в результате сшивок между цепями полимера [18,23]. Поэтому можно предположить, что образование сшивок изменяет морфологию полимерной цепи и приводит к появлению в ней дополнительных конформационных дефектов. В результате длина сегментов уменьшается, что и вызывает наблюдаемое изменение формы и положения максимума полосы поглощения.

Рассмотрим изменения в спектрах пленок после облучения светом  $\lambda_{\text{ит}} = 313$  нм (соответственно вблизи максимума коротковолновой полосы поглощения *PDHS* и на коротковолновом краю  $^1(\sigma\sigma^*)$ -полосы *PMPS*). Увеличение  $t_{\text{ит}}$  пленок *PDHS* приводит к падению поглощения обеих полос спектра и сопровождается гипохромным сдвигом коротковолновой полосы (рис. 1, *c*). В пленках *PMPS* увеличение  $t_{\text{ит}}$  приводит к падению поглощения полосы  $^1(\sigma\sigma^*)$ -перехода (рис. 3, *b*). В спектрах люминесценции пленок *PDHS* и *PMPS* наблюдается падение интенсивности экситонного излучения, причем гипохромное смещение положения его максимума очень незначительное (рис. 2, *c* и рис. 4, *b*). Изменения в спектрах поглощения пленок *PMPS* после облучения светом  $\lambda_{\text{ит}} = 265$  нм (в области  $^1(\pi\pi^*)$ -переходов боковых фенильных групп) подобны изменениям, наблюдаемым после  $\lambda_{\text{ит}} = 313$  нм (рис. 3, *c*). В пленках *PDHS* при  $\lambda_{\text{ит}} = 265$  нм (на коротковолновом краю полосы поглощения сегментов геликоидальной конформации)

с ростом  $t_{\text{ит}}$  происходит быстрое падение поглощения указанной полосы и более медленное — в полосе поглощения сегментов трансконформации (рис. 1, *c*). Одновременно в спектрах люминесценции пленок *PDHS* ( $T = 5$  и  $295$  К) и *PMPS* ( $T = 5$  К) наблюдается только уменьшение интенсивности экситонного излучения, а положение его максимума не изменяется (рис. 2, *d* и рис. 4, *c*). Следовательно, при облучении пленок светом  $\lambda_{\text{ит}} = 313$  и  $265$  нм происходит разрыв  $\sigma$ -связей и деградация не только длинных, но и коротких сегментов цепи.

Очевидно, что процесс фотодеградации полимеров существенно зависит не только от  $\lambda_{\text{ит}}$ , но и от температуры  $T_{\text{ит}}$ , которая определяет конформацию сегментов цепи, а также подвижность как самих сегментов, так и их отдельных фрагментов. Поэтому с понижением  $T_{\text{ит}}$  фотодеградация исследованных нами *PS* замедляется. Однако из приведенных выше результатов видно, что незначительная деградация пленок *PDHS* и *PMPS* происходит и при  $T_{\text{ит}} = 5$  К. Этот результат согласуется с наблюдениями выжигания провалов в спектрах замороженных растворов и пленок *PS* [8,16,17].

Полученные в работе результаты позволяют сделать выводы о динамике возбужденных состояний в *PS*. Зависимости изменений в спектрах поглощения от  $\lambda_{\text{ит}}$ , подобные приведенным на рис. 1 и 3, наблюдались авторами работы [25] для некоторых  $\pi$ -сопряженных полимеров. Однако при интерпретации результатов авторы указанной работы предполагали, что фотодеградация  $\pi$ -сопряженных полимеров происходит после передачи энергии от коротких сегментов к длинным, с возбуждением которых связан спектр люминесценции. Полученные результаты позволяют предположить, что в *PS* процессы безызлучательной диссипации энергии возбуждения коротких сегментов, связанные с разрывом  $\sigma$ -связей или ее тепловой релаксацией, конкурируют с передачей энергии к длинным сегментам, с возбуждением которых связано положение максимума экситонной люминесценции.

В пользу сделанного нами предположения свидетельствуют известные литературные данные. В [3,10] измерены зависимости квантовых выходов люминесценции пленок *PDHS* и *PMPS* от  $\lambda_{\text{exc}}$  в пределах полосы  $^1(\sigma\sigma^*)$ -перехода. Установлено, что при возбуждении в области коротковолнового края указанной полосы, где поглощают короткие сегменты, квантовый выход люминесценции меньше, чем при непосредственном возбуждении длинных сегментов цепи. Следовательно, после возбуждения коротких сегментов наряду с передачей энергии к длинным сегментам происходят процессы ее безызлучательной диссипации. В работах [7,12] методом флеш-фотолиза измерены времена разгорания полос наведенного поглощения продуктов, образующихся при облучении растворов *PDHS* и *PMPS* импульсами света с  $\lambda_{\text{exc}} = 312$  и  $355$  нм соответственно. Установлено, что в спектрах растворов *PDHS* время разгорания полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 375$  нм составляет  $100$  ps и совпадает с временем разгорания экситонной люминесценции, которая

затухает с постоянной времени  $150$  ps. В работе [7] указанная полоса связывалась с переходами из нижайшего возбужденного в биэкситонное состояние. Однако в [13] показано, что эта полоса связана с поглощением радикалов силсила, а в [14] — катион-радикалов силсила. В работе [12] установлено, что в спектрах растворов *PMPS* время разгорания полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 450$  нм, связанной с поглощением радикалов силсилена, составляет  $40$  ps и совпадает с временем разгорания экситонной люминесценции, которая имеет время затухания  $70$  ps. Следовательно, разрыв  $\sigma$ -связей между атомами Si и образование радикалов происходит одновременно с формированием возбужденного состояния в длинных сегментах цепи.

Таким образом, в настоящей работе показано, что процессы фотодеградации пленок *PS* зависят от температуры, длины волны облучающего света и структуры боковых заместителей. Установлено, что после поглощения света короткими сегментами цепи в полисиланах происходят процессы как передачи энергии возбуждения, так и ее безызлучательной диссипации, связанные с разрывом  $\sigma$ -связей между атомами Si или релаксацией в тепло. Эти процессы конкурируют между собой и определяют динамику возбужденных состояний в *PS*. Обнаружено, что при  $T_{\text{ит}} = 295$  К фотодеградация пленок *PDHS* сопровождается переходом части сегментов цепи из низкотемпературной трансконформации с упорядоченным расположением боковых гексильных групп в высокотемпературную геликоидальную конформацию с разупорядоченным расположением боковых групп.

В заключение авторы благодарят доктора S. Suto (Tohoku University, Sendai, Japan) за любезно предоставленные препараты полисиланов и старшего научного сотрудника Института физики НАН Украины А.К. Кадащука за обсуждение результатов работы.

## Список литературы

- [1] M. Pope, C.E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press, N. Y. (1999). P. 877.
- [2] R.D. Miller, J. Michl. *Chem. Rev.* **89**, 1359 (1989).
- [3] R.G. Kepler, Z.G. Soos. In: *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers. Molecular Exciton versus Semiconductor Band Model* / Ed. by N.S. Sariciftci. World Scientific Publishing Company (1997). P. 363.
- [4] T. Hasegawa, Y. Iwasa, H. Sunamura, T. Koda, Y. Tokura, H. Tachibana, M. Matsumoto, S. Abe. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 668 (1992).
- [5] M. Sawodny, J. Stumpe, W. Knoll. *J. Appl. Phys.* **69**, 1927 (1991).
- [6] J.R.G. Thorne, Y. Ohsako, J.M. Zeigler, R.M. Hochstrasser. *Chem. Phys. Lett.* **162**, 455 (1989).
- [7] J.R.G. Thorne, S.T. Repinec, S.A. Abrash, J.M. Zeigler, R.M. Hochstrasser. *Chem. Phys.* **146**, 315 (1990).
- [8] A. Tilgner, H.P. Trommsdorff, J.M. Zeigler, R.M. Hochstrasser. *J. Chem. Phys.* **96**, 781 (1992).

- [9] H. Tachibana, M. Matsumoto, Y. Tokura, Y. Moritomo, A. Yamaguchi, S. Koshihara, R.D. Miller, S. Abe. *Phys. Rev.* **B47**, 4363 (1993).
- [10] M. Shimizu, S. Suto, T. Goto, A. Watanabe, M. Matsuda. *Phys. Rev.* **B58**, 5032 (1998).
- [11] P. Trefonas, R. West, R.D. Miller. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2737 (1985).
- [12] Y. Ohsako, J.R.G. Thorne, C.M. Phillips, J.M. Zeigler, R.M. Hochstrasser. *J. Phys. Chem.* **93**, 4408 (1989).
- [13] A. Watanabe, M. Matsuda. *Macromolecules* **25**, 484 (1992).
- [14] A. Eckhardt, W. Schnabel. *J. Inorganic and Organometallic Polym.* **6**, 95 (1996).
- [15] S. Nespurek, V. Herden, W. Schnabel, A. Eckhardt. *Czech. J. Phys.* **48**, 477 (1998).
- [16] A. Tilgner, J.R.G. Thorne, J.P. Pique, J.M. Zeigler, R.M. Hochstrasser, H.P. Trommsdorff. *J. Luminescence* **48–49**, 193 (1991).
- [17] H.P. Trommsdorff, J.M. Zeigler, R.M. Hochstrasser. *Chem. Phys. Lett.* **154**, 463 (1989).
- [18] В.М. Заика, А.К. Кадашук, Н.И. Остапенко, Ю.А. Скрышевский, С. Нешпурек. *УФЖ* **45**, 1246 (2000).
- [19] J.F. Rabolt, D. Hefer, R.D. Miller, G.N. Fickes. *Macromolecules* **19**, 611 (1986).
- [20] O. Ito, M. Terazima, T. Azumi, N. Matsumoto, K. Takeda, M. Fujino. *Macromolecules* **22**, 1718 (1989).
- [21] M. Terazima, O. Ito, T. Azumi. *Chem. Phys. Lett.* **160**, 319 (1989).
- [22] Y. Kanemitsu, K. Suzuki, S. Kyushin, H. Matsumoto. *Phys. Rev.* **B51**, 13 103 (1995).
- [23] L.A. Harrah, J.M. Zeigler. *J. Polym. Science* **C25**, 205 (1987).
- [24] A.J. Lovinger, F.C. Schilling, F.A. Bovey, J.M. Zeigler. *Macromolecules* **19**, 2657 (1986).
- [25] W. Holzer, A. Penzkofer, M. Pichlmaier, D.D.C. Bradley, W.J. Blau. *Chem. Phys.* **248**, 273 (1999).