

# Влияние условий формирования на энергетическое разупорядочение в пленках поли(метилфенил)силана

© Ю.А. Скрышевский

Институт физики Национальной академии наук Украины,  
03039 Киев, Украина

E-mail: skrysh@uninet.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 4 июля 2001 г.

В окончательной редакции 13 ноября 2001 г.)

При температурах  $T = 5$  и  $295$  К исследованы соответственно спектры фотолюминесценции и поглощения, а в интервале  $T = 5–300$  К — кривые термостимулированной люминесценции (TSL) пленок поли(метилфенил)силана в зависимости от их толщины, температуры отжига и содержания кислорода в воздухе. Установлено, что оптические спектры и кривые TSL пленок, приготовленных на воздухе при комнатной температуре, изменяются после отжига при  $T = 370–450$  К. Предполагается, что наблюдаемые изменения связаны с формированием длинных сегментов полимерной цепи с более плотной упаковкой, что приводит к увеличению плотности низкоэнергетических состояний для экситонов и носителей заряда. Показано, что кислород воздуха оказывает существенное влияние как на процесс формирования, так и на энергетическое разупорядочение в пленках. Установлено, что деструкция пленок происходит после их нагрева до  $T \geq 500$  К.

Полисиланы представляют собой кремнийорганические полимеры, в которых цепи образованы  $\sigma$ -связанными атомами кремния с присоединенными боковыми органическими группами. Хромофорами в полисиланах являются сегменты полимерной цепи, в пределах которых электроны, образующие  $\sigma$ -связи между атомами кремния, делокализованы. Сегменты имеют различную длину и разделены топологическими дефектами [1,2]. Полисиланы характеризуются высокими значениями квантовых выходов фотолюминесценции (PL) [1], большими величинами дрейфовой подвижности дырок [3] и весьма перспективны для применения в многослойных электролюминесцентных диодах в качестве транспортных и светоизлучающих слоев [4–7].

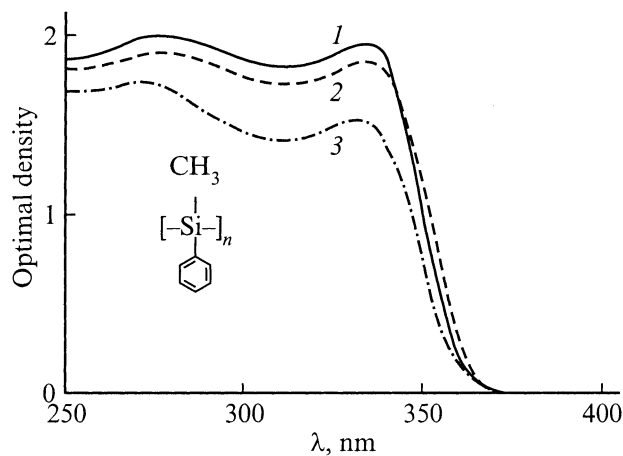
В процессе эксплуатации электролюминесцентных диодов происходит их деградация, причем срок службы значительно сокращается при пропускании предельно больших токов. Предполагается, что деградация диодов может быть связана с окислением электродов, ухудшением контактов между слоями, изменениями морфологии пленок, а также с их фото- и термодеструкцией [4,5]. В [6,7] исследованы спектры PL и электролюминесценции диодов, в которых в качестве излучающих слоев использованы пленки поли(метилфенил)силана (PMPS), а в [8,9] детально изучены процессы фотодеструкции пленок указанного полимера в зависимости от температуры, длины волны облучающего света и присутствия кислорода воздуха. В настоящей работе изучено влияние условий термообработки на люминесцентные свойства и энергетическое разупорядочение в пленках PMPS. С этой целью при температурах  $T = 5$  и  $295$  К были исследованы соответственно спектры PL и поглощения, а в интервале  $T = 5–300$  К — кривые термостимулированной люминесценции (TSL) пленок указанного по-

лимера в зависимости от их толщины ( $d = 0.5–30 \mu\text{m}$ ), температуры отжига ( $T_{\text{an}} = 295–570$  К) и содержания кислорода в воздухе.

## 1. Методика эксперимента

Полимерные пленки получались путем полива раствора PMPS в толуоле на подложки из плавленого кварца и высушивались на воздухе при комнатной температуре. Исследовались также пленки, полученные после высушивания в вакууме  $P = 100$  Па дегазированного толуольного раствора полимера. Дегазация проводилась следующим образом. Вначале кварцевая ампула с раствором PMPS выдерживалась в течение  $t = 60$  min при  $T = 370$  К, затем погружалась в жидкий азот, раствор замораживался и воздух из ампулы откачивался. После размораживания раствора процедура его замораживания и откачки воздуха повторялась. Спектры поглощения ( $T = 295$  К) измерялись на спектрально-вычислительном комплексе КСВУ-23, а спектры PL ( $T = 5$  К) — на спектрометре СДЛ-1. Источником возбуждения PL служила ртутная лампа высокого давления ДРШ-250-3 с набором абсорбционных стеклянных светофильтров. Для низкотемпературных измерений использовался оптический гелиевый криостат с кварцевыми окнами и системой автоматической регулировки и стабилизации температуры, которая измерялась термпарой.

Для получения кривых TSL образцы облучались в криостате при  $T = 5$  К светом ртутной лампы ДРШ-500М в области  $\lambda_{\text{ex}} = 365$  nm в течение  $t = 30$  s, выдерживались в темноте при этой же температуре, а затем нагревались с постоянной скоростью  $0.15 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ . Интегральный сигнал TSL измерялся на автоматизированной установке с помощью фотоэлектронного умно-



**Рис. 1.** Спектры поглощения ( $T = 295$  К) пленки PMPS толщиной  $d = 5 \mu\text{m}$ , приготовленной на воздухе при комнатной температуре (1), и той же пленки после отжига в вакууме  $P = 100$  Па в течение  $t = 60$  min при  $T_{\text{ан}} = 400$  (2) и  $550$  К (3). На рисунке приведена также структурная формула PMPS.

жителя ФЭУ-106, работающего в режиме счета фотонов. Для определения энергий активации ловушек носителей заряда использовался метод фракционного термовысвечивания, который представляет собой температурную модуляцию линейного нагрева образца [10]. Значение энергии активации  $E_a$  в каждом температурном цикле находилось по формуле

$$E_a(T) = -d[\ln I_{\text{TSL}}(T)]/d(1/kT), \quad (1)$$

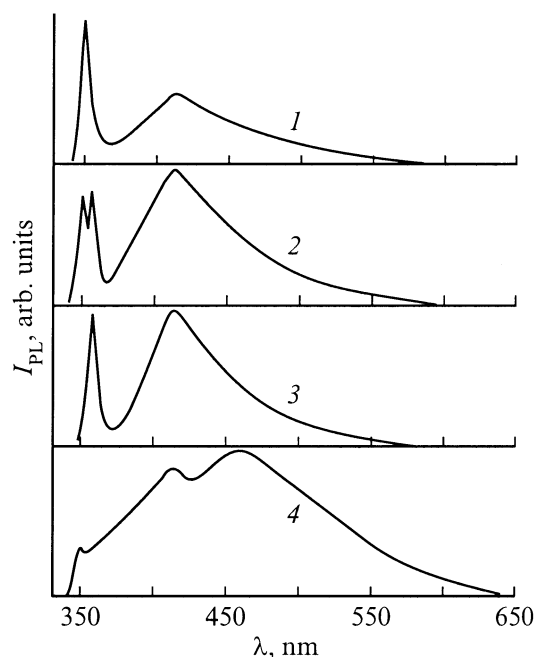
где  $I_{\text{TSL}}(T)$  — интенсивность TSL,  $k$  — постоянная Больцмана.

## 2. Экспериментальные результаты

Вначале рассмотрим спектры поглощения, PL и кривые TSL пленок PMPS, приготовленных на воздухе из недегазированного раствора. При  $T = 295$  К спектр поглощения пленки, полученной при комнатной температуре, состоит из двух широких бесструктурных полос с максимумами при 275 и 337 nm, связанных соответственно с  $\pi \rightarrow \pi^*$ - и  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходами в боковых фенильных группах и сегментами полимерной цепи [2,11] (кривая 1 на рис. 1). После отжига пленки в течение  $t = 60$  min при  $P = 100$  Па и  $T_{\text{ан}} = 370$ – $450$  К, т.е. вблизи или выше температуры стеклования  $T_g$  полимера ( $T_g = 408$  К [3]), наблюдается незначительное уменьшение поглощения обеих полос спектра, а также затягивание низкоэнергетического края полосы  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -перехода в длинноволновую область (кривая 2 на рис. 1). Дальнейшее повышение температуры отжига до  $T_{\text{ан}} \geq 500$  К приводит к сильному падению поглощения в указанной полосе, которое сопровождается гипсохромным сдвигом положения ее максимума. Например,

после отжига в течение  $t = 60$  min при  $T_{\text{ан}} = 550$  К поглощение в максимуме полосы  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -перехода уменьшается примерно на 25%, а величина гипсохромного сдвига составляет примерно 5 nm (кривая 3 на рис. 1). Указанные изменения усиливаются с ростом  $T_{\text{ан}}$  и времени отжига.

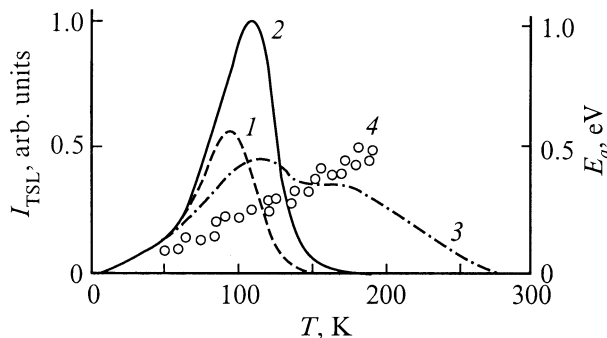
На рис. 2 приведены спектры PL ( $T = 5$  К,  $\lambda_{\text{ex}} = 313$  nm) пленок PMPS в зависимости от их толщины и условий термообработки. Установлено, что спектры тонких пленок ( $d = 0.5$ – $3 \mu\text{m}$ ), приготовленных при комнатной температуре, и раствора PMPS в толуоле (концентрация  $C = 0.01$  wt.%) совпадают и состоят из двух полос с максимумами при  $\lambda_{m1} = 350$ – $353$  nm и  $\lambda_m = 415$  nm (кривая 1 на рис. 2). Коротковолновая полоса имеет полуширину примерно 0.1 eV и связана с экситонным  $\sigma^* \rightarrow \sigma$ -переходом в длинных сегментах цепи, а длинноволновая — с излучательным переходом из  $\pi^*$ - в  $\sigma$ -состояние, которое образуется в результате переноса  $\sigma$ -электрона с сегмента цепи на  $\pi^*$ -орбиталь боковой фенильной группы [7,11]. С увеличением толщины пленок до  $d = 5$ – $7 \mu\text{m}$  полуширина экситонной полосы возрастает примерно в 1.5 раза, и при  $d \geq 7 \mu\text{m}$  указанная полоса расщепляется на две компоненты с  $\lambda_{m1} = 350$  nm и  $\lambda_{m2} = 355$ – $358$  nm, которые примерно равны по интенсивности (кривая 2 на рис. 2). После отжига тонких и толстых пленок в течение  $t = 10$ – $200$  min при  $P = 100$  Па и  $T_{\text{ан}} = 370$ – $450$  К спектры их PL совпадают и состоят из двух полос с  $\lambda_{m2} = 355$ – $358$  nm и  $\lambda_m = 415$  nm (кривая 3 на рис. 2).



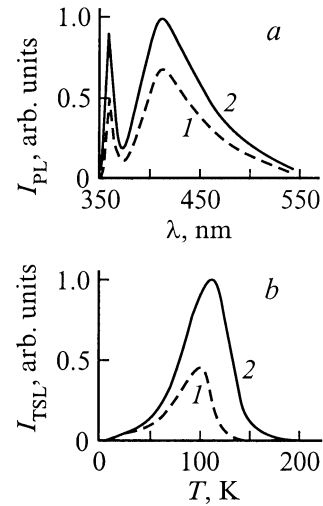
**Рис. 2.** Спектры PL ( $T = 5$  К,  $\lambda_{\text{ex}} = 313$  nm) пленок PMPS толщиной  $d = 1$  (1) и  $30 \mu\text{m}$  (2), приготовленных на воздухе при комнатной температуре, и пленки с  $d = 30 \mu\text{m}$  после отжига в вакууме  $P = 100$  Па в течение  $t = 60$  min при  $T_{\text{ан}} = 400$  (3) и  $550$  К (4).

Повышение температуры отжига пленок PMPS до  $T_{\text{ан}} = 500\text{--}570\text{ K}$  при  $P = 10^2\text{--}10^5\text{ Pa}$  вызывает еще более сильные изменения в спектрах их PL, которые усиливаются с увеличением температуры и времени отжига. В частности, отжиг пленки при  $T_{\text{ан}} = 550\text{ K}$  в течение  $t = 60\text{ min}$  приводит к сильному падению интенсивности экситонной полосы, сопровождаемому гипсохромным сдвигом положения ее максимума на  $5\text{--}8\text{ nm}$ , а также к появлению новой широкой полосы излучения в видимом диапазоне длин волн с максимумом при  $\lambda_m = 460\text{ nm}$  (кривая 4 на рис. 2). Увеличение температуры отжига до  $T_{\text{ан}} = 570\text{ K}$  приводит к сильному падению интенсивности всех полос спектра и практически полному исчезновению PL после отжига пленки при указанной температуре в течение  $t = 60\text{ min}$ .

Рассмотрим кривые TSL пленок PMPS. Установлено, что для тонких и толстых пленок ( $d = 0.5\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$ ), приготовленных при комнатной температуре, указанные кривые совпадают и представляют собой широкую асимметричную полосу, расположенную в интервале температур  $T = 5\text{--}150\text{ K}$  с максимумом при  $T_{m1} = 95\text{ K}$  (кривая 1 на рис. 3). Общий вид кривых совпадает с данными [8,12]. Методом фракционного термовысвечивания установлено, что энергия активации  $E_a$  линейно растет с увеличением температуры (кривая 4 на рис. 3) и в максимуме полосы TSL составляет  $E_{m1} = 0.21\text{ eV}$ . Отжиг пленок при  $T_{\text{ан}} = 370\text{--}450\text{ K}$  и  $P = 100\text{ Pa}$  в течение  $t = 10\text{--}200\text{ min}$  приводит к сдвигу полосы TSL в область высоких температур и увеличению ее интенсивности в  $2\text{--}5$  раз (кривая 2 на рис. 3). При этом максимум полосы располагается при  $T_{m2} = 110\text{ K}$ , а энергия активации составляет  $E_{m2} = 0.25\text{ eV}$ . После увеличения температуры отжига до  $T_{\text{ан}} = 550\text{ K}$  ( $t = 60\text{ min}$ ) наблюдается падение интенсивности полосы TSL с  $T_{m2} = 110\text{ K}$  и появляется новая высокотемпературная полоса в области  $T = 150\text{--}180\text{ K}$  с максимумом при  $T_{m3} = 160\text{ K}$ , что свидетельствует о формировании новых ловушек с энергией активации  $E_{m3} = 0.40\text{ eV}$  (кривая 3 на рис. 3).



**Рис. 3.** Кривые TSL ( $T = 5\text{ K}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 365\text{ nm}$ ) пленки PMPS толщиной  $d = 30\text{ }\mu\text{m}$ , приготовленной на воздухе при комнатной температуре (1), и той же пленки после отжига в вакууме  $P = 100\text{ Pa}$  в течение  $t = 60\text{ min}$  при  $T_{\text{ан}} = 400$  (2) и  $550\text{ K}$  (3). 4 — зависимость  $E_a(T)$



**Рис. 4.** Спектры PL при  $T = 5\text{ K}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 313\text{ nm}$  (a) и кривые TSL (b) пленки PMPS толщиной  $d = 30\text{ }\mu\text{m}$ , сформированной после отжига при  $T_{\text{ан}} = 400\text{ K}$ ,  $t = 60\text{ min}$ . 1 — после быстрого охлаждения при переносе из воздуха в жидкий гелий, 2 — после отжига при  $T_{\text{ан}} = 300\text{ K}$ ,  $t = 15\text{ min}$  в атмосфере гелия.

Для изучения влияния кислорода воздуха на люминесцентные свойства полимера PMPS исследованы спектры PL и кривые TSL толстой пленки ( $d = 30\text{ }\mu\text{m}$ ), сформированной после отжига при  $T_{\text{ан}} = 400$  и  $P = 100\text{ Pa}$  в течение  $t = 60\text{ min}$  и насыщенной кислородом после выдерживания на воздухе при комнатной температуре в течение некоторого времени. Вначале пленка быстро охлаждалась путем переноса из воздуха в жидкий гелий и измерялись спектр PL и кривая TSL. Затем пленка отжигалась в криостате в атмосфере гелия при  $T_{\text{ан}} = 300\text{ K}$  в течение  $t = 15\text{ min}$ , охлаждалась до  $T = 5\text{ K}$  и снова измерялись спектр PL и кривая TSL. Было установлено, что после отжига пленки в атмосфере гелия интенсивности полос спектра PL и кривой TSL возрастали в  $1.5\text{--}2$  раза. При этом спектр PL не изменялся (кривые 1 и 2 на рис. 4, a), а кривая TSL пленки, содержащей адсорбированный кислород, смещалась в область низких температур (кривые 1 и 2 на рис. 4, b). Также было установлено, что максимум полосы экситонной PL пленки PMPS, приготовленной при комнатной температуре в вакууме  $P = 100\text{ Pa}$  из дегазированного раствора, находится при  $\lambda_{m2} = 354\text{--}355\text{ nm}$  и его положение не изменяется после отжига пленки при  $T_{\text{ан}} = 370\text{--}450\text{ K}$  в течение  $t = 60\text{ min}$ .

### 3. Обсуждение результатов

В неупорядоченных органических матрицах между молекулами действуют только относительно слабые силы межмолекулярного взаимодействия. Поэтому экситоны и носители заряда локализованы на молекулах

матрицы и имеют распределение по энергиям, которое характеризуется функцией распределения плотности состояний соответственно для экситонов и носителей заряда. В модели, предложенной Бэсслером [13,14], предполагается, что форма указанных функций описывается распределением Гаусса. Например, для носителей заряда

$$\rho(E) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp[-E^2/(2\sigma^2)], \quad (2)$$

где  $E$  — энергия носителя относительно центра функции распределения Гаусса с полушириной  $\sigma$ . Согласно расчетам, для экситонов параметр  $\sigma_{\text{ex}}$  примерно в 1.5 раза меньше, чем для носителей заряда [13]. В рассматриваемой модели предполагается, что энергетическое разупорядочение в полисиланах определяется распределением сегментов по энергиям и локальным изменениям упаковки полимерных цепей, причем форма низкоэнергетического края полосы  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -перехода в спектре поглощения в основном определяется распределением сегментов по длине. Динамика экситонных возбуждений в данной модели рассматривается как миграция экситонов от коротких сегментов к более длинным, которые имеют более низкую энергию возбуждения. Этот процесс продолжается до тех пор, пока энергия экситонов не понизится до уровня  $E_{\text{th}}$ , названного порогом подвижности. Ниже порога  $E_{\text{th}}$  плотность состояний настолько мала, что дальнейшая миграция экситонов уже невозможна и они локализируются. Поэтому при возбуждении экситонов с энергией выше порога подвижности спектр PL не зависит от  $\lambda_{\text{ex}}$ . При энергиях возбуждения ниже порога  $E_{\text{th}}$  спектр PL связан с излучательными переходами из тех состояний, которые были селективно возбуждены, причем стоков сдвиг между поглощением и излучением в длинных сегментах отсутствует [15].

В полисиланах наиболее энергетически выгодной является транс-планарная конформация сегментов цепи, причем в твердой фазе полимерные цепи с сегментами указанной формы строения имеют более плотную упаковку, чем цепи с сегментами неупорядоченной формы [1,2]. Расчеты показывают, что в полисиланах с неупорядоченной формой строения сегментов цепи наиболее длинные сегменты должны иметь конформацию, близкую к транс-планарной [1]. Полимер PMPS образует аморфные пленки, а сегменты цепи имеют неупорядоченное строение [2]. Можно предположить, что в PMPS форма строения, длина сопряжения и упаковка сегментов цепи зависит от условий формирования пленок. При этом коротковолновая полоса спектра PL с  $\lambda_{m1} = 350\text{--}353\text{ nm}$  связана с излучением экситонов, локализованных на относительно коротких сегментах, а длинноволновая полоса с  $\lambda_{m2} = 353\text{--}358\text{ nm}$  — с излучением экситонов, локализованных на более длинных сегментах. Тогда из данных, представленных кривой 1 (рис. 2), следует, что в приготовленных на воздухе при комнатной температуре тонких пленках в основном формируются относительно короткие сегменты цепи. Дублетная структура спектра экситонной PL толстых

пленок, приготовленных на воздухе при комнатной температуре (кривая 2 на рис. 2), указывает на формирование двух пространственно разделенных центров излучательной рекомбинации экситонов, которые представляют собой полимерные цепи с различным распределением сегментов по длине. После отжига при  $T_{\text{ан}} = 370\text{--}450\text{ K}$  тонких и толстых пленок, по-видимому, возрастает концентрация длинных сегментов с более плотной упаковкой, о чем свидетельствует смещение в область длинных волн низкоэнергетического края полосы  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -перехода в спектре поглощения (кривые 1 и 2 на рис. 1). В результате энергетическое разупорядочение в пленках усиливается, увеличивается плотность низкоэнергетических состояний, которые локализованы на длинных сегментах, и максимум полосы экситонной PL располагается при  $\lambda_{m2} = 355\text{--}358\text{ nm}$  (кривая 3 на рис. 2).

Если гипотеза об увеличении энергетического разупорядочения после отжига при  $T_{\text{ан}} = 370\text{--}450\text{ K}$  пленок PMPS, приготовленных при комнатной температуре, верна, то следует ожидать, что после отжига пленки параметр  $\sigma$  для носителей заряда должен возрасти. Обычно параметр  $\sigma$  определяют из анализа температурной зависимости подвижности  $\mu$  носителей заряда, экстраполированной к нулевой величине напряженности электрического поля [3,13],

$$\mu(T) = \mu_0 \exp[-(2\sigma/3kT)^2], \quad (3)$$

где  $\mu_0$  — подвижность в энергетически упорядоченной матрице.

В отличие от экситонов, которые имеют конечное время жизни, возникшие в результате фотогенерации носители заряда в неупорядоченных матрицах при достаточно низких температурах локализируются на нижайших энергетических уровнях функции плотности состояний [13,14]. При повышении температуры происходит термическое высвобождение захваченных носителей, а излучательная рекомбинация носителей противоположного знака приводит к появлению TSL. В серии работ [12,16–18] было показано, что форму функции  $\rho(E)$  можно определить из анализа кривых TSL, причем их высокотемпературный край для ряда молекулярного допированных, карбазолилсодержащих  $\sigma$ - и  $\pi$ -сопряженных полимеров аппроксимируется функцией Гаусса (2). При этом параметр  $\sigma$  можно получить с помощью следующей формулы [12,16,17]:

$$\sigma = \frac{E_m}{[3 \ln \ln(\Delta t/t_0)]^{1/2} - 1}. \quad (4)$$

Здесь  $E_m$  — энергия активации в максимуме кривой TSL, измеренной после облучения полимера светом при  $T = 5\text{ K}$ ;  $\Delta t = 10^3\text{ s}$  — время задержки между облучением полимера и измерением кривой TSL;  $t_0 \approx 10^{-13}\text{ s}$  — время пребывания носителя на молекуле в отсутствие эффектов разупорядочения.

Из данных, представленных кривыми 1 и 2 (рис. 3), используя формулу (4), получаем  $\sigma_1 = 0.10 \text{ eV}$  и  $\sigma_2 = 0.12 \text{ eV}$ . Таким образом, после отжига пленки PMPS при  $T_{\text{ан}} = 400 \text{ K}$  энергетическое разупорядочение увеличивается. При этом указанное увеличение параметра  $\sigma$  после отжига пленки в соответствии с формулой (3) означает, что подвижность дырок при комнатной температуре уменьшается в 20 раз. Отметим, что определенное в настоящей работе значение параметра  $\sigma_1$  хорошо согласуется с величиной  $\sigma_T = 0.093 \text{ eV}$ , полученной из измерений подвижности дырок в пленках PMPS [3].

После нагрева пленок PMPS до более высоких температур ( $T_{\text{ан}} = 500\text{--}570 \text{ K}$ ) в спектрах их поглощения (кривая 3 на рис. 1), люминесценции (кривая 4 на рис. 2) и на кривых TSL (кривая 3 на рис. 3) происходят изменения, подобные тем, которые наблюдались ранее после облучения пленок PMPS УФ-светом при комнатной температуре и были связаны с фотодеструкцией полимера [8,9]. Известно, что при фото- и термодеструкции PMPS протекают одинаковые химические реакции, обусловленные разрывом  $\sigma$ -связей между атомами кремния в полимерной цепи, формированием циклических структур и образованием шпиков между полимерными цепями, а также встраиванием кислорода в полимерную цепь [1,9]. Основываясь на результатах предыдущих работ, можно заключить, что уменьшение поглощения в полосе  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -перехода и интенсивности экситонной PL, сопровождаемое гипсохромным сдвигом положений их максимумов, связано с разрывом  $\sigma$ -связей между атомами кремния в полимерной цепи, а появление новых полос PL при  $\lambda_m = 460 \text{ nm}$  и TSL при  $T_{m3} = 160 \text{ K}$  — с формированием шпиков между полимерными цепями [8,9], причем процесс термодеструкции полностью необратим.

Известно, что полисиланы содержат адсорбированный из воздуха кислород [20], который является акцептором электронов и при атмосферном давлении может формировать слабые комплексы с переносом заряда (КПЗ) с молекулами многих органических соединений. Указанные комплексы относительно неустойчивы и легко диссоциируют при удалении кислорода [21]. Недавно было показано, что введение в пленки PMPS примесей акцепторов 2, 7-динитро-9-флуоренона, 2, 4, 7-тринитро-9-флуоренона и 7, 7', 8, 8'-тетрацианохимодиметана приводит к окрашиванию пленок и появлению в их спектрах новых широких полос поглощения и PL, связанных с формированием слабых КПЗ с сегментами цепи PMPS [22]. Можно предположить, что кислород также формирует слабые КПЗ с сегментами цепи PMPS, что и объясняет наблюдаемое в эксперименте тушение интенсивности PL пленки при ее насыщении кислородом воздуха (рис. 4, а). Взаимодействие донора электронов с акцептором сопровождается переносом части электронной плотности с донора на акцептор, причем эффективность этого процесса возрастает при уменьшении потенциала ионизации донора [21]. Поэтому следует

ожидать, что КПЗ с молекулами кислорода в первую очередь будут формировать наиболее длинные сегменты цепи PMPS, на которых локализуются наиболее низкоэнергетические состояния для дырок. После того как эти сегменты сформировали КПЗ с молекулами кислорода, их энергетические уровни перестраиваются и плотность низкоэнергетических состояний для дырок уменьшается, что и приводит к смещению в область низких температур кривой TSL после насыщения пленки кислородом воздуха (рис. 4, б).

Таким образом, можно предположить следующую модель изменений морфологии и энергетического разупорядочения в пленках PMPS в зависимости от условий их формирования. В тонких пленках ( $d < 7 \mu\text{m}$ ), приготовленных при комнатной температуре из недегазированных растворов, кислород воздуха образует слабые КПЗ с сегментами цепи, что препятствует их плотной упаковке, и в пленках в основном формируются относительно короткие сегменты, а максимум полосы экситонной PL ( $T = 5 \text{ K}$ ) находится при  $\lambda_{m1} = 350\text{--}353 \text{ nm}$ . В процессе формирования толстых пленок концентрация кислорода в их объеме уменьшается, что способствует образованию областей с плотной упаковкой полимерных цепей и формированию сегментов с большой длиной сопряжения. В результате образуются пространственно разделенные полимерные цепи с различным распределением сегментов по длине, и полоса экситонной PL расщепляется в дублет с  $\lambda_{m1} = 350 \text{ nm}$  и  $\lambda_{m2} = 355\text{--}358 \text{ nm}$ . Пленки, приготовленные при комнатной температуре, имеют параметр энергетического разупорядочения  $\sigma_1 = 0.10 \text{ eV}$ .

Отжиг пленок PMPS при достаточно высоких температурах и пониженном давлении приводит к разрушению КПЗ, образованных сегментами цепи с кислородом, и удалению кислорода. Нагрев до температур, близких или превышающих температуру стеклования, увеличивает подвижность отдельных фрагментов полимерных цепей, и после охлаждения пленок возрастает концентрация длинных сегментов с более плотной упаковкой. В результате значительно увеличивается плотность низкоэнергетических состояний для экситонов и носителей заряда и максимум полосы экситонной PL располагается при  $\lambda_{m2} = 355\text{--}358 \text{ nm}$ , а величина параметра энергетического разупорядочения возрастает до  $\sigma_2 = 0.12 \text{ eV}$ . При температуре отжига свыше  $500 \text{ K}$  происходит термическое разложение полимера.

## Список литературы

- [1] R.D. Miller, J. Michl. Chem. Rev. **89**, 1359 (1989).
- [2] M. Pope, C.E. Swenberg. Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers. Oxford University Press, N. Y. (1999). P. 877–901.
- [3] P.M. Borsenberger, D.S. Weiss. Organic Photoreceptors for Xerography. Marcel Dekker Inc., N. Y. (1998). 768 p.
- [4] J. Kido, K. Nagai, Y. Okamoto, T. Skotheim. Appl. Phys. Lett. **59**, 2760 (1991).

- [5] H. Suzuki, H. Meyer, S. Hoshino. *J. Appl. Phys.* **78**, 2684 (1995).
- [6] A. Fujii, K. Yoshimoto, M. Yoshida, Y. Ohmori, K. Yoshino, H. Ueno, M. Kakimoto, H. Kojima. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 3914 (1996).
- [7] S. Nespurek, A. Kadashchuk, Yu. Skryshevski, A. Fujii. *J. Soc. Elect. Mat. Eng.* **9**, 119 (2000).
- [8] A. Kadashchuk, S. Nespurek, Yu. Skryshevski, N. Ostapenko, V. Zaika. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **355**, 413 (2001).
- [9] Ю.А. Скрышевский, А.Ю. Вахнин. *ФТТ* **43**, 569 (2001).
- [10] И.А. Тале. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **45**, 245 (1981).
- [11] O Ito, M. Terazima, T. Azumi, N. Matsumoto, K. Takeda. *Macromolecules* **22**, 1718 (1989).
- [12] A. Kadashchuk, N. Ostapenko, V. Zaika, S. Nespurek. *Chem. Phys.* **234**, 285 (1998).
- [13] H. Bassler. *Phys. Stat. Sol. (b)* **175**, 15 (1993).
- [14] H. Bassler. In: *Disorder Effects on Relaxational Processes* / Ed. R. Blumen. Springer-Verlag, Berlin (1994). P. 485–507.
- [15] J.R.G. Thorne, S.T. Repinec, S.A. Abrash, J.M. Zeigler, R.M. Hochstrasser. *Chem. Phys.* **146**, 315 (1990).
- [16] A. Kadashchuk, D.S. Weiss, P.M. Borsenberger, S. Nespurek, N. Ostapenko, V. Zaika. *Chem. Phys.* **247**, 307 (1999).
- [17] A. Kadashchuk, D.S. Weiss, P.M. Borsenberger, Yu. Skryshevski, N. Ostapenko, V. Zaika. *Synth. Met.* **109**, 177 (2000).
- [18] A. Kadashchuk, Yu. Skryshevski, A. Vakhnin, N. Ostapenko, V.I. Arkhipov, E.V. Emelianova, H. Bassler. *Phys. Rev.* **B63**, 115 205 (2001).
- [19] H.K. Kim, K. Matyjaszewski. *J. Polym. Sci. Pt A: Polym. Chem.* **31**, 299 (1993).
- [20] G. Loubriel, J. Zeigler. *Phys. Rev.* **B33**, 4203 (1986).
- [21] А.В. Ваников, А.Д. Гришина. *Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов*. Наука, М. (1984). 261 с.
- [22] Ю.А. Скрышевский. *ЖПС*. **68**, 455 (2001).