

Н.І. ОСТАПЕНКО,<sup>1</sup> В.Й. СУГАКОВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут фізики НАН України, відділ фотоактивності  
(Просп. Науки, 46, Київ 03028; e-mail: nina.ostapenko@gmail.com)

<sup>2</sup> Інститут ядерних досліджень НАН України  
(Просп. Науки, 47, Київ 03028; e-mail: sugakov@kinr.kyiv.ua)

## ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ МОЛЕКУЛЯРНИХ КОЛИВАНЬ НА ТЕРМОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЮ ПОЛІМЕРІВ

УДК 539

У статті представлено результати спостереження й дослідження проявів окремих молекулярних коливань у процесах термолюмінесценції полімерів. Ці прояви мають такі особливості: 1) попри квазінеперервний спектр енергій пасток для носіїв заряду в полімерах, енергії активації, визначені методом фракційної термолюмінесценції, мають дискретні значення; 2) ці значення енергій активації збігаються з квантами молекулярних коливань у системі; 3) температурна залежність інтенсивності термолюмінесценції має характерну поведінку, зумовлену молекулярними коливаннями. Таку температурну залежність і енергій активації було експериментально досліджено для полімерів, нанесених на різні підкладки, полімерів з різним ступенем кристалічності та нанорозмірних полімерів, вбудованих у пористий кремнезем. Експериментальні результати узгоджуються з запропонованою моделлю участі молекулярних коливань у процесах вивільнення заряду з пасток під час термолюмінесценції.

*Ключові слова:* термолюмінесценція, полімерні плівки, наноккомпозит, молекулярні коливання, енергії активації.

### 1. Вступ

М.Т. Шпак зробив значний внесок у вивчення оптики молекулярних кристалів і лазерних процесів [1, 2]. В останні роки він також почав активно вивчати оптичні властивості полімерів [3]. У цій статті представлено результати робіт, що стосуються одного з механізмів термостимульованої люмінесценції (ТСЛ), дослідженого нами експериментально й теоретично для полімерів (як плівок, так і наноккомпозитів). Під час ТСЛ зовнішня дія (наприклад, оптичне опромінення) викликає розділення зарядів; створені електрони й дірки захоплюються пастками та розділяються в просторі. Цей стан є збудженим. При нагріванні системи заряди можуть подолати енергетичний бар'єр,

розташований між зарядами, й рекомбінувати, випромінюючи світло ТСЛ. Подолання бар'єра, який називається енергією активації, є одним із важливих процесів ТСЛ. Енергія активації, визначена з даних про ТСЛ, є важливою інформацією про стан пасток у системі. Подолання бар'єра в процесі ТСЛ відбувається за участю багатьох коливальних станів. Однак, у нашій роботі на прикладі кремнійорганічних полімерів ми спостерігали, що можливі процеси за участю одного або кількох оптичних коливань, які приводять до появи особливостей на кривій ТСЛ, а також, методом фракційної ТСЛ, наявність дискретних енергій активації рівнів пасток, хоча спектр рівнів пасток у полімерах є квазінеперервним.

Вплив молекулярних рухів у полімерах на прояви ТСЛ та термостимульованої провідності в чистих полімерах, у полімерах із введеними домішками й опромінених променями або електронами відзначався багатьма авторами протягом тривалого часу [4–11]. Увага звертається на такі обставини: 1) енергія активації визначається, перш за все, структурою та властивостями вихідного по-

Цитування: Остапенко Н.І., Сугаков В.Й. Особливості впливу молекулярних коливань на термолюмінесценцію полімерів. *Укр. фіз. журн.* **71**, № 4, 396 (2026).

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

лімеру [5, 8, 10]; 2) існує близькість енергій активації ТСЛ і релаксаційних процесів у полімері [5, 7, 8, 10]; 3) у роботі Горбаня та ін. [12] експериментально спостерігався збіг значень енергії активації, вимірної методом фракційної ТСЛ, та енергії коливального кванта, отриманого зі спектрів Рамана в неорганічних кристалах. Подібний збіг спостерігався в багатьох неорганічних матеріалах: NaCl, KCl, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та інші (див. роботу [13] та посилення в ній). Використовуючи традиційні підходи для визначення спектрів електронних рівнів за даними для енергій активації, автори цих робіт дійшли до суперечливого висновку щодо появи дискретних рівнів пасток у кристалі, хоча немає взаємодій для такого висновку. Енергії активації, що збігаються за величиною з енергіями фотонів, спостерігалися також у полімерах [14, 15], що, за традиційним підходом, слід інтерпретувати як наявність дискретних електронних рівнів у полімері, хоча електронний спектр таких пасток у такій невпорядкованій системі, як полімер, є неперервним.

Щоб пояснити збіг енергій активації й квантів коливань, а також інші вищезгадані особливості ТСЛ, автори роботи [16] запропонували механізм, згідно з яким збіг спостерігається завдяки процесу, в якому заряд відривається від пастки й переноситься до центру рекомбінації внаслідок поглинання окремих молекулярних коливань. Таким чином, окремі коливання стимулюють процеси ТСЛ. У цьому процесі енергія активації (плато в методі фракційної ТСЛ) – це енергія молекулярних коливань, необхідна для виходу заряду з пастки в область провідних станів. Тут і надалі під словом “область” ми будемо розуміти не просторову область, а інтервал енергій у полімері, в якій відбувається рух заряду і його рекомбінація з випромінюванням світла. У такому механізмі беруть участь пастки, рівні яких віддалені від провідних станів на значення енергії кванта коливань. Це означає, що енергія активації  $E_{\alpha}$  повинна дорівнювати енергії кванта коливань:  $E_{\alpha} = \hbar\omega$ . Також, оскільки енергія активації визначається енергією кванта коливань, вона повинна залежати від полімеру, а не від способу створення дефекту, що спостерігається для багатьох зон. Згідно з роботою [16], модель передбачає появу структури на кривій ТСЛ, яка була експериментально виявлена для різних полімерів [16–19].

## 2. Модельний розгляд явища

Процес ТСЛ складається з кількох етапів: 1) перенесення заряду з локалізованого стану в провідні стани у полімері, 2) рекомбінація заряду з зарядом протилежного знаку, і 3) випромінювання фотонів збудженим станом або перенесення енергії в коливальні стани. У наших роботах, під час теоретичного розгляду проблеми, досліджувався початковий етап, тобто стрибок заряду з локалізованого стану в провідні стани, за припущення, що інтенсивність випромінювання під час ТСЛ повинна бути пропорційною ймовірності такого стрибка.

У теоретичній частині роботи досліджується кінетика перенесення заряду з локалізованого в провідний стан. Ми розглядаємо полімер, в якому зовнішнє опромінення створює носії заряду різних знаків, локалізовані (захоплені) в різних точках простору по всьому матеріалу. Ми також припускаємо, що заряди певного знака (наприклад, електрони) локалізовані на глибших рівнях, і тому для вивчення ТСЛ достатньо розглянути вивільнення з пасток носіїв заряду лише одного типу (наприклад, дірок). Якщо енергія вивільнених зарядів перебуває в області провідних станів, то, рухаючись по полімеру, вони можуть рекомбінувати з зарядами протилежного знака й випромінювати фотони. Також ми припускаємо, що концентрація носіїв невелика, а різні пари зарядів різного знака (подвійні пари), створені незалежними фотонами, локалізовані далеко одна від одної, тобто відстань між двома парами значно більша, ніж відстань між зарядами однієї пари.

Зі збільшенням температури ймовірність переходу носія з пастки в провідну область складається з суми окремих ймовірностей таких переходів, яким сприяють різні коливання. Ми припускаємо, що ймовірність переходу, викликаного одним або кількома коливаннями з частотою  $\omega_{\alpha}$ , перевищує ймовірності, яким сприяють інші коливання. Саме ці коливання приводять до формування тонкої структури в спектрі ТСЛ. Таким чином, у кінетичному рівнянні для густини локалізованих носіїв заряду член, який описує переходи, спричинені цими конкретними модами коливань, буде записуватися окремо. Позначимо розподіл густини носіїв заряду як  $n(E, t)$ , де  $E$  – енергія локалізованого стану відносно станів провідності (наприклад, вона співпадає з енергією перенесення заряду), тоб-

то  $E$  набуває від'ємного значення. Зміна густини за одиницю часу пропорційна густині, помноженій на ймовірність переходу з локалізованого стану в провідні стани (ми нехтуємо зворотними переходами). Отже, для визначення залежності розподілу густини носіїв заряду від часу необхідно розв'язати таке рівняння:

$$\frac{dn(E, t)}{dt} = -n(E, t) \left( \sum_{\alpha} P_{\alpha}(E, \hbar\omega_{\alpha}, T) + P(E, T) \exp(-|E|/\kappa T) \right), \quad (1)$$

де  $\alpha$  – це число найактивніших мод коливань у ТСЛ, а  $P_{\alpha}(E, \hbar\omega_{\alpha}, T)$  – ймовірність переходу заряду з енергією  $E$  в провідну область внаслідок поглинання коливань типу  $\alpha$  з енергією  $\hbar\omega_{\alpha}$ . Другий член у дужках правої частини рівняння (1) описує решту переходів у провідну область, включно з багатофонними [20],  $P(E, T)$  – це частота спроб заряду стрибнути в класичній теорії, множник  $\exp(-|E|/\kappa T)$  описує температурну залежність ймовірності переходів на вищі рівні згідно з законом Ареніуса. Значення  $P(E, T)$  вважатиметься постійним параметром системи під час проведення конкретних розрахунків. Припускаємо, що температура під час вимірювання ТСЛ змінюється за лінійним законом,  $T = T_0 + b(t - t_0)$ , де  $T_0$  – це температура на початку вимірювань (у момент часу  $t_0$ ), а  $b$  – швидкість нагрівання.

Відразу після опромінення системи світлом відбуваються процеси рекомбінації зарядів з протилежними знаками. У системі залишаються лише ті заряди з протилежними знаками, які розташовані далеко один від одного, і час рекомбінації між ними великий. Динаміка часової еволюції розподілу густини зарядів, починаючи з цього рівноважного стану, представлена в роботах [21–23]. Після деякого початкового часу перебування за низької температури розподіл густини носіїв змінюється дуже повільно. Це описується розподілом густини зарядів за допомогою гаусівської функції

$$n_0(E) = \frac{N_c}{s\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(E - E_d)^2}{2s^2} \right], \quad (2)$$

де  $E_d$  і  $s$  – це положення максимуму й ширина розподілу густини носіїв, а  $N_c$  – концентрація зарядів. Енергія  $E$  відраховується від максимуму гаусівського розподілу в неопромінену зразку.

Інтенсивність ТСЛ визначається внесками переходів у провідні стани всіх носіїв з різними значеннями енергії локалізації. Вважатимемо, що внески в інтенсивність ТСЛ дають різні вибрані моди за різних температур, і розглянемо внесок окремої моди типу  $\alpha$ . Використовуючи розв'язок рівняння (1) для випадку моди типу  $\alpha$ , з лінійною залежністю температури від часу та початковою умовою  $T(0) = T_0$ , отримуємо рівняння для інтенсивності ТСЛ:

$$I(T) = C \int_{-\infty}^{\infty} dE n_0(E) \left[ P_{\alpha}(E, \hbar\omega_{\alpha}, T) + P(E, T) \exp \left( -\frac{|E|}{\kappa T} \right) \right] \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{1}{b} \int_{T_0}^T \left[ P_{\alpha}(E, \hbar\omega_{\alpha}, T') + P(E, T') \exp \left( -\frac{|E|}{\kappa T'} \right) \right] dT' \right\}, \quad (3)$$

де  $C$  – деяка стала.

У наших роботах досліджувався вплив на взаємодію заряду з молекулярними коливаннями полімеру на ТСЛ

1) у першому порядку теорії збурень з використанням лінійного розкладання за зміщеннями ядер [16–18],

2) з урахуванням резонансної передачі енергії від оптичного коливання до носія згідно з формалізмом Форстера–Декстера [19] і

3) у моделі неадіабатичних переходів у наближенні Франка–Кондона [24].

У роботах [16–19] крива ТСЛ розраховувалася з урахуванням кількох різних молекулярних коливань (кількох  $\alpha$ -типів), але за участю одного коливання заданого типу. Розрахунки показали, що процеси, що включають відокремлені коливання, приводять до виникнення особливостей на кривій ТСЛ, що полягають у появі сплеску й подальшого провалу кривої. Деякі розрахункові криві ТСЛ зі структурами будуть представлені в експериментальній частині статті.

Нижче буде представлено застосування моделі неадіабатичних переходів до вивчення форми кривої ТСЛ, для формування якої враховується

поглинання кількох квантів молекулярних коливань одного типу  $\alpha$  [24]. Модель використовувалася для розгляду різних процесів, пов'язаних зі зміною хвильової функції ядерної підсистеми, викликану електронними переходами. Вона застосовувалася для розрахунків форм смуг поглинання й люмінесценції домішок [25], для електронних переходів між різними станами молекул (див. огляд [26]) та для перенесення заряду між молекулами в біологічних системах [27]. У роботах [28–29] модель використовувалася для визначення ймовірності стрибків зарядів між молекулами в органічних напівпровідниках.

Ми застосовуємо цю модель для дослідження процесів ТСЛ у полімерах. Розглянемо ймовірність стрибка носієм між двома молекулами,  $i$  та  $j$ , припускаючи, що енергія носія, локалізованого на молекулі  $j$ , знаходиться в області енергій провідних станів (наприклад, в області енергії перенесення). Також припускаємо, що гамільтоніан, що описує ядра, є квадратичною функцією їх зміщень, а наявність носія заряду на молекулі приводить до зсуву потенціальної енергії, яка є лінійною функцією координат. В адиабатичному наближенні хвильові функції ядер і носіїв, локалізованих на молекулах  $i$  та  $j$ , мають вигляд відповідно  $\Psi_{in} = \varphi_i(r, q)\Phi_{in}(q)$  та  $\Psi_{jn'} = \varphi_j(r, q)\Phi_{jn'}(q)$ , де  $r$  позначає координату носія,  $q$  – нормальні координати ядер,  $\varphi_{i(j)}(r, q)$  – хвильова функція носія, коли він локалізований на молекулі  $i(j)$ ,  $\Phi_{in}(q)$  – хвильова функція підсистеми ядра, коли носій локалізований на молекулі  $i$  та в системі існує  $n$  квантів молекулярних коливань, а  $\Phi_{jn'}(q)$  – хвильова функція підсистеми ядра з носієм на молекулі  $j$  та у системі існує  $n'$  квантів молекулярних коливань. У підході Кондона хвильова функція слабо залежить від положення ядер, а перехід носія між молекулами відбувається за фіксованих положень ядер. Матричний елемент переходу зі стану  $|i, n\rangle$  до стану  $|j, n'\rangle$  дорівнює

$$I_{jn',in} = \int drdq \Psi_{jn'}(r, q) V(r, q) \Psi_{in}(r, q) = \langle n' | J_{ji}(q) | n \rangle \approx J_{ji} \langle n' | n \rangle,$$

де  $V(r, q)$  – енергія взаємодії носія заряду з молекулами, а  $J_{ji}$  – стала електронного зв'язку.

Ймовірність переходу носія заряду з молекули  $i$  на молекулу  $j$  за одиницю часу зі зміною коливального квантового числа з  $n$  на  $n'$  визначається

рівнянням

$$W_{jn',jn} = \frac{2\pi}{\hbar} J_{ji}^2 P_n \langle n' | n \rangle^2 \delta(E_{jn'} - E_{in}), \quad (4)$$

де  $P_n$  – температурна залежність кількості коливальних квантів.

Результати розрахунку матричних елементів  $\langle n' | n \rangle$  представлені в багатьох статтях (див., наприклад, [25–28]). Розрахунок матричних елементів  $\langle n' | n \rangle$  за хвильовими функціями осцилятора та з усередненням по молекулах з енергією електронних рівнів  $E_i$  та по кінцевих станах з енергією  $E_j$  дає, використовуючи рівняння (4), ймовірність переходу заряду

$$W_{ji} = \frac{2\pi}{\hbar} I_{ji}^2 \sum_{m_\alpha} \prod_{\alpha} D(T, \hbar\omega_\alpha, g_\alpha^2, m_\alpha) \times \delta(E_j - E_i - m_\alpha \hbar\omega_\alpha), \quad (5)$$

де

$$D(T, \hbar\omega_\alpha, g_\alpha^2, m_\alpha) = \exp\left(-g_\alpha^2 \frac{1+z_\alpha}{1-z_\alpha}\right) \times \exp\left(\frac{m_\alpha \hbar\omega_\alpha}{2\kappa T}\right) I_{m_\alpha}\left(2g_\alpha^2 \frac{\sqrt{z_\alpha}}{1-z_\alpha}\right), \quad (6)$$

$I_m$  – модифікована функція Бесселя,  $g_\alpha = \sqrt{M_\alpha \omega_\alpha / (2\hbar)} g_\alpha^o$  – константа взаємодії носіїв з коливаннями,

$$z_\alpha = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_\alpha}{\kappa T}\right), \quad (7)$$

$M_\alpha$  та  $g_\alpha^o$  – це відповідно приведена маса та зсув нормальної  $\alpha$ -координати внаслідок взаємодії з носієм,  $m_\alpha = n' - n$ ,  $I_{ji}^2$  – це середнє значення  $J_{ji}^2$ .

Підсумовування у формулі (5) виконується за всіма модами коливань  $\alpha$  та за всіма можливими змінами квантового числа  $m_\alpha$  (позитивними й негативними). Задача розрахунку стрибка носія між молекулами за формулою (4) є складною, оскільки її рішення вимагає знання всіх спектрів коливань. Ця задача була вирішена в роботі [29] для кількох полімерів, які складаються з обмеженої кількості молекул. Автори роботи [29] розраховали швидкості перенесення заряду й рухливості носіїв для деяких органічних напівпровідників і показали, що застосування квантово-механічної формули (4) для стрибків носіїв заряду й усіх внутрішньомолекулярних коливань є важливим для цих розрахунків.

Задача визначення кривої ТСЛ була вирішена в роботі [24] з використанням таких припущень. Внутрішньомолекулярні моди – це коливальні стани молекули. Вони є дискретними високочастотними модами й розглядаються в наближенні типу Ейнштейна. Спектри міжмолекулярних мод в неупорядкованих системах є складними й детально невідомими. Але вони мають низьку частоту й можуть бути розглянуті класично. Як буде показано далі, їх внесок у ТСЛ можна описати одним параметром. У роботі [24] коливальні стани систем, що визначають ТСЛ, розділені на три частини:

- 1) вибраний стан з частотою  $\omega_\alpha$  та стани з частотою, кратною цій частоті,  $m_\alpha\omega_\alpha$ ;
- 2) інші внутрішньомолекулярні коливання, які не надають структури кривій ТСЛ або надають структуру в області температур, відмінній від досліджуваної, та
- 3) низькочастотні коливання з частотою, що задовольняє умову  $\hbar\omega_\alpha \ll \kappa T$ ; такі моди можна вважати класичними.

Маркус розглядав рух усіх молекулярних коливань класично [30]. У нашій роботі коливання з енергіями порядку  $kT$  або більше є квантовими, і ефекти, що спостерігаються й досліджуються в цій роботі, також є квантовими.

У результаті, в роботі [24] було отримано вираз ймовірності переходу заряду з енергією  $E$  у всі стани провідної області:

$$P_\alpha(E, \hbar\omega_\alpha, T) = \frac{2\pi}{\hbar} I_{ji}^2 B_\alpha(T) \times \sum_m D(T, \hbar\omega_\alpha, g_\alpha^2, m_\alpha) \times \int \frac{\rho(E')}{\sqrt{2\pi}S(T)} \exp\left[-\frac{(E' - E - m_\alpha\hbar\omega_\alpha)^2}{2S(T)^2}\right] dE', \quad (8)$$

де  $\rho(E) = \sum_j \delta(E - E_j)$  – це густина станів в області провідності,

$$S(T) = \left( \sum_{\alpha'} 2g_{\alpha'}^2 \kappa T \hbar\omega_{\alpha'} \right)^{1/2},$$

і

$$B_\alpha(T) = \prod_{\beta \neq \alpha} D(T, \hbar\omega_\beta, g_\beta^2, 0_\beta)$$

– це внесок у ймовірність переходу заряду внутрішньомолекулярних коливань з  $\beta \neq \alpha$  (його значення слабо залежить від температури й має порядок одиниці). У формулі для  $S(T)$  підсумовування за  $\alpha'$  відбувається по всіх низькоенергетичних міжмолекулярних коливаннях. Таким чином, врахування низькочастотних коливань приводить до зсуву рівнів (він малий і не відображається у формулі (8)) та їх розширення на величину  $S(T)$ .

Із формул (6) і (8) у першому порядку за константою взаємодії  $g_\alpha^2$  отримуємо вираз для ймовірності процесів з поглинанням одиничного кванта молекулярних коливань типу  $\alpha$ :

$$P_\alpha(E, \hbar\omega_\alpha, T) = \frac{2\pi}{\hbar} I_{ji}^2 g_\alpha^2 B_\alpha(T) \times N(\hbar\omega_\alpha, T) \Phi(E, T), \quad (9)$$

де  $N(\hbar\omega_\alpha, T)$  – кількість молекулярних коливань з частотою  $\omega_\alpha$  за температури  $T$ ,

$$N(\hbar\omega_\alpha, T) = 1/(\exp(\hbar\omega_\alpha/\kappa T) - 1), \quad (10)$$

$$\Phi(E, T) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}S(T)} \int dE' \times \exp(-(E' - E - \hbar\omega_\alpha)/(2S(T)^2)) \rho(E'). \quad (11)$$

Видно, що ймовірність переходу пропорційна квантовому числу молекулярних коливань типу  $\alpha$ . За низьких температур структури спостерігаються в ТСЛ, якщо частота коливань задовольняє умові  $\hbar\omega_\alpha \gg \kappa T$ . Отже, маємо вираз  $N(\hbar\omega_\alpha, T) = \exp(-\hbar\omega_\alpha/(\kappa T))$ , тобто температурна залежність заселеності коливальних рівнів збігається з заселеністю домішкових і дефектних рівнів, для яких енергія активації дорівнює енергії кванта молекулярних коливань. Отже, молекулярні коливання дають внесок у ТСЛ, подібний до внеску від дефектів.

Якщо розширення переходу  $S(T)$  менше за ширину області провідності  $\rho_0$ , то ймовірність переходу заряду (9) для процесів із поглинанням коливань однієї молекули має вигляд

$$P_\alpha(E, \hbar\omega_\alpha, T) = W_\alpha N(\hbar\omega_\alpha, T) \theta(E + \hbar\omega_\alpha), \quad (12)$$

де

$$W_\alpha = w_\alpha g_\alpha^2 \theta(E + \hbar\omega_\alpha), \quad (13)$$

$$w_\alpha = W_\alpha / g_\alpha^2 = \frac{2\pi}{\hbar} I_{ji}^2 B_\alpha(T) \rho_0,$$

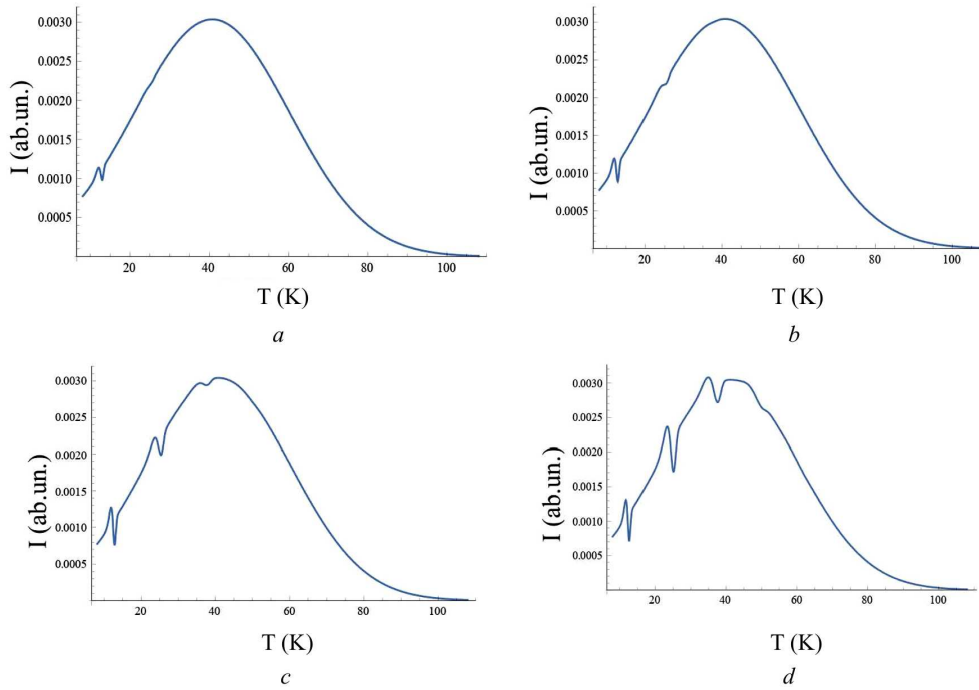


Рис. 1. Криві ТСЛ, розраховані для  $E_d = 0,1$  еВ,  $s = 0,05$ ,  $\hbar\omega_\alpha = 0,03$  еВ,  $w_\alpha = 10^{12}$   $c^{-1}$ ,  $P_\alpha = 10^{11}$   $c^{-1}$  для різних значень  $g_\alpha^2 = 0,1$  (a);  $0,2$  (b);  $0,5$  (c) і  $1$  (d)

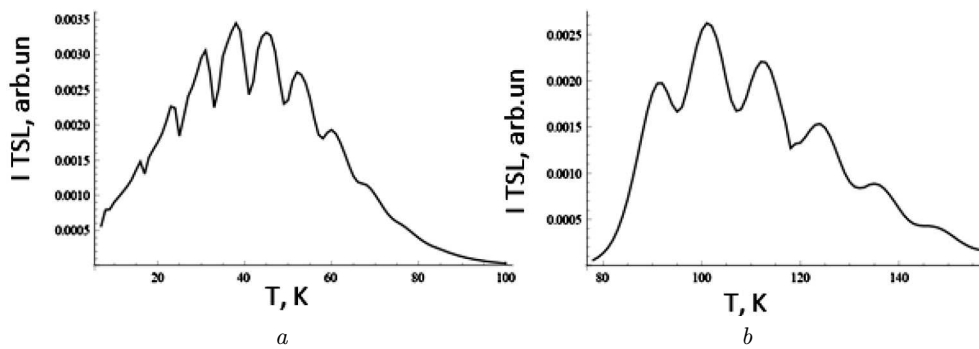


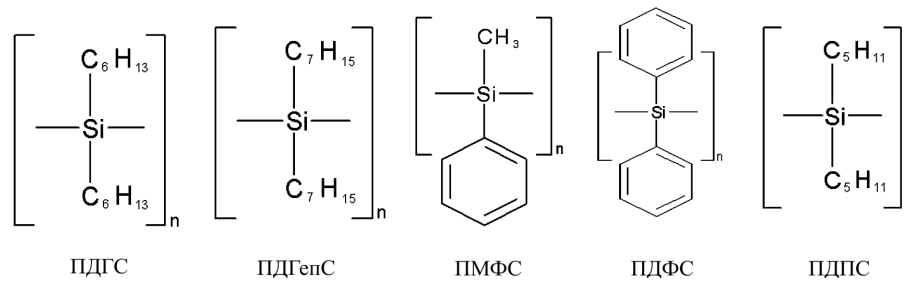
Рис. 2. Криві ТСЛ, розраховані для  $T = 4$  К,  $E_d = 0,1$  еВ,  $s = 0,05$ ,  $g_\alpha^2 = 5$ ,  $\hbar\omega_\alpha = 0,02$  еВ,  $w_\alpha = 10^{12}$   $c^{-1}$ ,  $P = 10^{11}$   $c^{-1}$  (a);  $T = 77$  К,  $E_d = 0,25$  еВ,  $s = 0,07$ ,  $g_\alpha^2 = 10$ ,  $\hbar\omega_\alpha = 0,03$  еВ,  $w_\alpha = 3 \cdot 10^{12}$   $c^{-1}$ ,  $P = 10^{11}$   $c^{-1}$  (b)

і  $\theta(x) = 1$  коли  $x \leq 0$  і  $\theta(x) = 0$  коли  $x > 0$ . Для оцінок ми припускаємо, що  $I_{ji} = 0,001$  еВ,  $\rho_o = 10^2$  еВ $^{-1}$ ,  $B_\alpha(T) = 1$  і  $g_\alpha^2 = 0,1$ , і отримуємо  $W_\alpha = 10^{11}$   $c^{-1}$ .

У цьому теоретичному розділі представлені результати розрахунків за формулами (3) і (8) кривої ТСЛ, утвореної за участі одного або кількох молекулярних коливань одного й того ж  $\alpha$  типу для різних значень константи взаємодії заряду з коливаннями  $g_\alpha^2$  (рис. 1 і рис. 2). Для малих кон-

стант взаємодії молекул з коливаннями відповідна структура має пік інтенсивності люмінесценції за певної температури, за яким відбувається різке падіння (рис. 1, a). Зі збільшенням константи взаємодії  $g_\alpha^2$  з'являються додаткові структури за інших температур, що відповідають переходам з поглинанням двох, трьох тощо молекулярних коливань типу  $\alpha$  (рис. 1, b-d).

Для малих значень  $g_\alpha^2$  крива ТСЛ складається з широкої смуги, спричиненої відривом зарядів від



**Рис. 3.** Структури кремнійорганічних полімерів з різним упорядкуванням. Упорядкування зменшується на рисунку зліва направо

пасток, яка містить багато різних коливань різних типів (рис. 1). Для великого значення константи взаємодії крива ТСЛ має періодичну структуру, утворену кількома коливаннями одного типу  $\alpha$  (рис. 2). Якщо квант коливальної енергії менший за енергію рівня глибини пастки, структура на кривій ТСЛ може з'явитися, починаючи з поглинання кількох коливальних квантів (рис. 2). Такі процеси можна спостерігати за вищих температур, коли заселяються коливальні рівні з вищими енергіями. Наприклад, структура на рис. 2, *b* з'являється в результаті поглинання квантів з  $m_\alpha > 9$ .

### 3. Експериментальні результати. Обговорення

Полімерні плівки кремнійорганічних полімерів полі(ді-*n*-гексилсилан) (ПДГС), полі(ді-*n*-гептилсилан) (ПДГепС), полі(метилфенілсилан) (ПМФС), полі(ді-*n*-фенілсилан) (ПДФС) і полі(ді-*n*-пентилсилан) (ПДПС) з різним ступенем впорядкування (рис. 3) отримані шляхом прямого лиття з толуольного розчину на різні підкладки: метал, сапфір та кварц.

Деталі приготування полімерних плівок описано в роботах [18, 19], а нанорозмірний полімер, вбудований у пористий кремнезем, описано в роботі [31]. Процедуру вимірювань низькотемпературної ТСЛ і метод фракційної ТСЛ та режим температурної модуляції можна знайти в посиланнях [14, 15].

#### 3.1. Визначення кривої ТСЛ для полімерних плівок ПДГС на різних підкладках та енергії активації пастки носіїв заряду

У цьому розділі описуються прояви оптичних коливань у спектрах ТСЛ полімерів ПДГС. Вимірю-

валися криві ТСЛ й спектри комбінаційного розсіювання полімерних плівок ПДГС на різних підкладках, а також спостерігалися додаткові структури на кривих ТСЛ. Енергії активації захоплених носіїв заряду знайдено за допомогою фракційної ТСЛ у діапазоні температур 5–50 К. Форму кривої ТСЛ розраховано за моделлю [16], за якою вивільнення носіїв з пасток може бути активовано шляхом передачі енергії від коливань до носіїв. Спостерігається й підтверджується розрахунками, що зменшення ступеня впорядкування полімеру приводить до зменшення кількості дискретних значень енергій активації та кількості особливостей на кривих ТСЛ [18].

Відомо, що плівки ПДГС мають значну кристалічність [32]. Ступінь кристалічності полімеру ПДГС досягає 65–80%. Специфічне впорядкування в цьому матеріалі також підтверджено спектроскопічними й рентгенівськими даними. Дійсно, рентгенівські відбиття в ПДГС досить чіткі, що нагадує кристалічну фазу [34–36]. ІЧ [34] і раманівські [35, 37, 38] спектри ПДГС складаються з вузьких смуг, подібно до спектрів кристалів.

На рис. 4 та 6 показано інтегральні криві ТСЛ для плівок ПДГС на металевій і сапфіровій підкладках, відповідно, отримані під час вимірювання повільно охолоджуваних зразків у діапазоні температур 5–150 К. Слід підкреслити, що додаткові особливості, які далі називаються структурою, передбаченою в роботі [16], чітко спостерігаються на цих кривих ТСЛ. Структура складається з невеликих піків і провалів на кривій і не може бути віднесена до шуму, оскільки вона повторюється під час повторного запису та на різних зразках.

На рис. 5 та 7 показано енергії активації виходу носіїв заряду з пасток у плівках ПДГС на сапфіровій підкладці, виміряні в інтервалі тем-

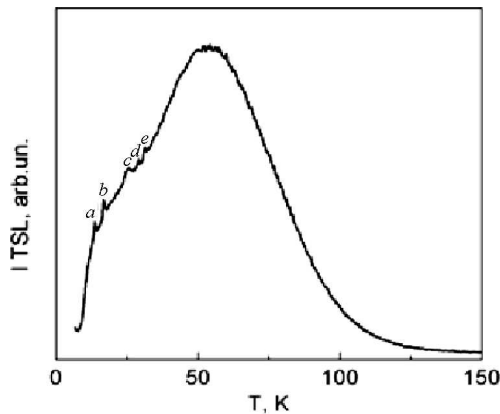


Рис. 4. Крива ТСЛ для плівки ПДГС на металевій підкладинці

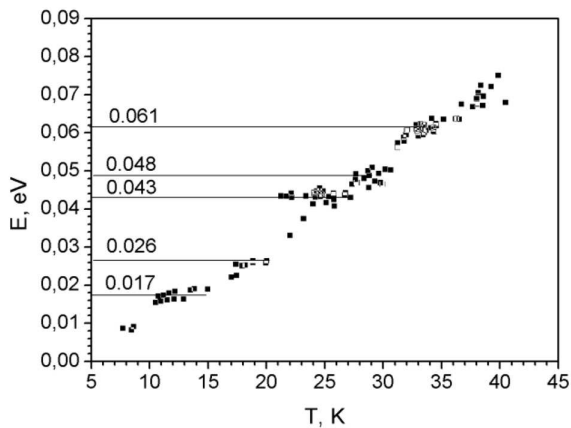


Рис. 5. Енергії активації пасток, визначені з фракційної ТСЛ для плівки ПДГС на металевій підкладинці. Числа на горизонтальних лініях показують значення енергій активації в еВ

ператур 5–50 К. Числа на горизонтальних лініях – це значення енергії активації в еВ. Видно, що енергії активації виходу з пасток утворюють шість горизонтальних полиць для плівок ПДГС у точках  $0,0119 \pm \pm 0,0005$ ;  $0,0177 \pm 0,0003$ ;  $0,0263 \pm 0,0002$ ;  $0,0323 \pm \pm 0,0002$ ;  $0,0421 \pm 0,0003$  і  $0,0461 \pm 0,0005$  еВ. Порівняння даних, отриманих з дослідження спектрів ТСЛ (рис. 7) і раманівського розсіювання (рис. 8, крива 1; див. також табл. 1), показало, що енергії активації виходу з пасток добре корелюють з частотами Si–Si коливань полімерного ланцюга в точках  $111 \text{ см}^{-1}$  (0,011 еВ),  $148 \text{ см}^{-1}$  (0,0183 еВ),  $214 \text{ см}^{-1}$  (0,0265 еВ),  $262 \text{ см}^{-1}$  (0,0325 еВ),  $337 \text{ см}^{-1}$  (0,0418 еВ) і  $373 \text{ см}^{-1}$  (0,0462 еВ) відповідно.

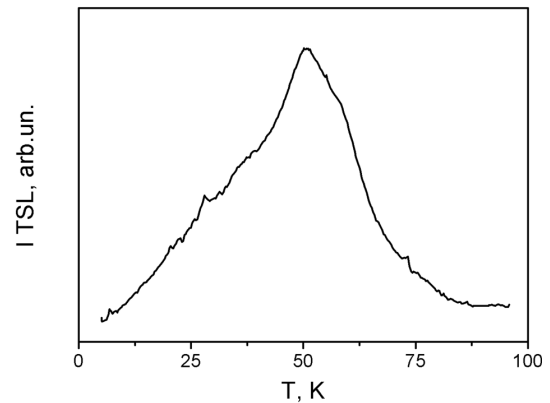


Рис. 6. Крива ТСЛ для плівки ПДГС на сапфіровій підкладинці

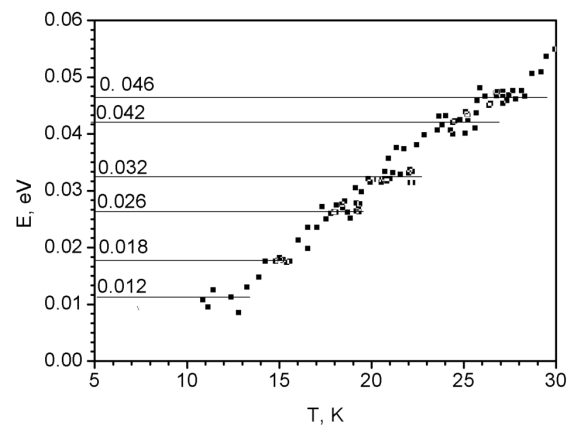
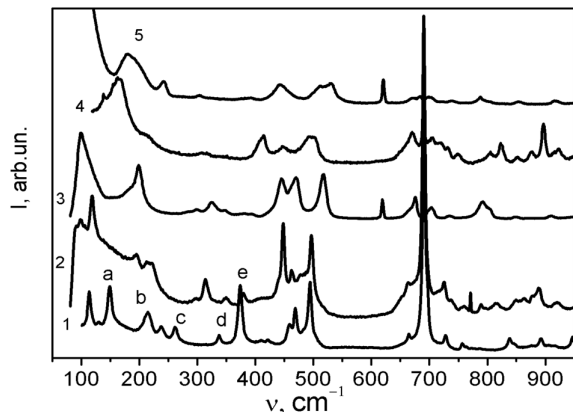


Рис. 7. Енергії активації пасток, визначені з фракційної ТСЛ для плівки ПДГС на сапфіровій підкладинці. Числа на горизонтальних лініях показують значення енергій активації в еВ

Співпадіння енергій активації з раманівськими коливаннями й поява структури на кривих ТСЛ спостерігалися також для полімеру ПДГС на металевих і кварцових підкладках. Зведені дані представлені в табл. 1. Порівняно з набором енергій активації для плівки ПДГС на сапфіровій підкладинці, у випадку плівки ПДГС на металевій підкладинці немає значень 0,012 і 0,032 еВ, але є значення 0,061 еВ. Інші значення узгоджуються з тими, що були отримані для полімерної плівки на сапфіровій підкладинці.

Для плівки ПДГС на кварцовій підкладинці три додаткові піки на кривій ТСЛ та енергії активації пасток утворюють три плато, які також збігаються з раманівськими модами полімеру (табл. 1).



**Рис. 8.** Спектри комбінаційного розсіювання плівок полімерів ПДГС (1), ПДГепС (2), ПМФС (3), ПДФС (4) і ПДПС (5). Положення коливань комбінаційного розсіювання (a–e) для ПДГС збігаються з енергією активації (рис. 5), а поглинання цих коливань породжує структуру на кривій ТСЛ (рис. 4)

**Таблиця 1. Енергії активації діркових пасток для плівки ПДГС на різних підкладках і раманівські моди коливань Si–Si у плівках ПДГС [35]**

$E_{\text{exp}}, \text{cm}^{-1} (\text{eV})$			Раманівські моди, $\text{cm}^{-1} (\text{eV})$
Сапфір	Метал	Кварц	
97 (0,012)		97 (0,012)	111 (0,011)
143 (0,0177)	137 (0,017)		148 (0,0183)
212 (0,0263)	213 (0,026)	210 (0,026)	214 (0,0265)
260 (0,0323)			262 (0,0325)
339 (0,0421)	344 (0,043)	339 (0,042)	337 (0,0418)
372 (0,0461)	387 (0,048)		373 (0,0462)
	491 (0,061)		493 (0,0611)

Повторні вимірювання ТСЛ виявили зменшення спостережуваної кількості як дискретних значень енергій активації, так і структурних особливостей на кривій ТСЛ. Очевидно, це пов'язано зі зміною морфології полімеру під дією опромінення. У табл. 1 показано, що кількість енергій активації для полімеру ПДГС залежить від типу підкладки й зменшується зі зміною підкладки з сапфіру на підкладку з металу та кварцу.

Та ж тенденція спостерігається для додаткової структури на кривих ТСЛ для полімеру ПДГС. Іншими словами, спостережувані енергії активації для зразків на різних підкладках збігаю-

ться з раманівськими модами, але кількість спостережуваних енергій активації й додаткових піків на кривих ТСЛ на різних підкладках різна. Ми пояснюємо ці результати й відсутність спостереження деяких значень енергій активації для деяких зразків чутливістю кривих ТСЛ полімеру до неупорядкованості (гетерогенності) структури полімеру. Гетерогенність приводить до розширення коливальних смуг, що спричиняє дифузю особливостей на кривій ТСЛ і зменшення кількості спостережуваних дискретних рівнів енергій активації. Різниця в коефіцієнтах теплового розширення між плівкою та підкладкою може спричинити зміну структури й появу неоднорідностей у зразку під час охолодження полімеру до температури рідкого гелію. Коефіцієнт розширення кварцу відрізняється на порядок від коефіцієнта розширення сапфіру й металу та на два порядки від коефіцієнта розширення полімеру. Ймовірно, це може бути поясненням менш багатій додатковій структурі, спричиненій коливаннями у випадку полімеру на кварцовій підкладці (табл. 1). Однак результати показали, що енергії активації збігаються з квантами енергій молекулярних коливань. Цей збіг спостерігається для всіх досліджуваних підкладок. Це підтверджує запропоновану в роботі [16] модель вивільнення носіїв заряду з пасток за допомогою коливань.

Форму кривої ТСЛ було розраховано в однофоновому наближенні [18] в рамках моделі [16], згідно з якою вивільнення носіїв з пасток може бути активовано шляхом передачі енергії від коливань з різними енергіями (0,018; 0,026; 0,032; 0,042; 0,046 і 0,061 eV) до носіїв (рис. 9). Крива ТСЛ правильно описує структуру, отриману в експерименті. Показано, що кількість спостережуваних енергій активації зменшується зі збільшенням ширини смуг оптичних коливань.

Ці результати дають змогу зробити висновок, що хоча енергетичний спектр пасток є квазінеперервним, вивільнення дірок у полімері є більш імовірним у порівнянні з тими, що локалізовані на пастках, глибина яких відповідає енергії коливань Si-Si полімерного ланцюга. Інший захоплений носій може бути виведений з пасток шляхом поглинання багатьох коливань одночасно, і вони беруть участь у формуванні широкої кривої ТСЛ для твердих тіл (рис. 4 і 6). Прояв оптичних ко-

ливань чіткіше визначається в ТСЛ впорядкованих полімерів з низькою концентрацією дефектів; у цьому випадку смуги коливань вузькі.

### 3.2. Визначення кривої ТСЛ для полімерних плівок кремнійорганічних сполук з різним ступенем впорядкування та енергії активації пастки носіїв заряду

У цьому розділі досліджується залежність процесів вивільнення носіїв заряду в п'яти кремнійорганічних полімерах (ПДГС, ПДГенС, ПМФС, ПДФС та ПДПС) від ступеня їх впорядкування та ширини коливальних смуг. Дослідження базується на кривих ТСЛ, методі фракційної ТСЛ у діапазоні температур 5–200 К і спектроскопії комбінаційного розсіювання. Вивільнення носіїв заряду з пасток шляхом поглинання коливальних квантів проявляється як у появі дискретних рівнів енергії активації носіїв, які збігаються з енергіями коливальних квантів, так і в формуванні структурованої кривої ТСЛ. Показано, що величина цих ефектів залежить від ширини оптичних коливальних смуг і ступеня впорядкування полімеру. Детальний аналіз усіх результатів представлено в роботі [19]; тут обговорюються лише окремі дані.

Структури кремнійорганічних полімерів зі спаданням впорядкування показано на рис. 3. Відомо, що полімер ПДГС є суттєво кристалічним. Інші чотири полімери мають нижчий ступінь впорядкування порівняно з ПДГС. У порівнянні з полімером ПДГС, ПДПС є аморфним полімером. Спектроскопічні дані вказують на те, що плівка ПДПС розташована в регулярній спіральній конформації 7/3 за кімнатної температури [39]. Порівняно з аморфною плівкою ПДПС, плівка ПМФС має кристалічність 10% згідно з даними рентгенівського розсіювання й оптичної поляризаційної мікроскопії [40]. Дослідження флуоресценції з розділенням у часі за різних температур чітко показали існування впорядкованої конформації в плівці ПМФС [41].

На рис. 8 показано виміряні спектри комбінаційного розсіяння кремнійорганічних полімерів з різним впорядкуванням. Раманівські дослідження показують, що полімерна структура плівок ПМФС і ПДПС суттєво відрізняється від структури плівок ПДГС, і їх зміна відповідає літературним

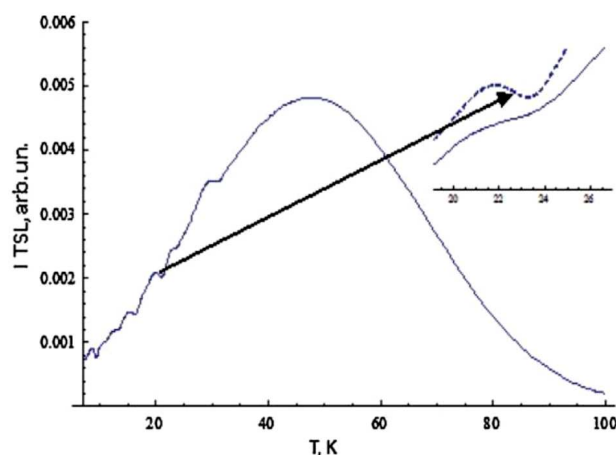


Рис. 9. Крива ТСЛ для плівки ПДГС, розрахована в роботі [18] для значень параметрів:  $E_d = -0,1$  eV,  $s = 0,045$  eV і для коливань з енергіями 0,018; 0,026; 0,032; 0,042; 0,046 та 0,061 eV. На вставці представлено частину кривої ТСЛ поблизу структури з квантом енергії 0,042 eV для різних значень ширини смуги коливань: для півширини 0,001 eV (пунктирна крива) і ширини 0,003 eV (суцільна крива)

даним щодо їх неупорядкованості. По-перше, смуги в раманівських спектрах плівок ПМФС і ПДПС вдвічі ширші порівняно зі смугами у спектрі плівок ПДГС. Особливо очевидною є відсутність дуже інтенсивної смуги  $689\text{ см}^{-1}$ , яку раніше відносили до кремній-вуглецевих коливань у планарній зигзагоподібній конформації ПДГС. Також спостерігаються значні відмінності в області коливань кремній-кремній ( $90\text{--}500\text{ см}^{-1}$ ), що вказує на те, що просторові конфігурації ПМФС і ПДПС більше не є планарними. Як видно з подальших рисунків, ці полімери мають меншу кількість дискретних значень енергій активації та менш багату структуру кривих ТСЛ, ніж ПДГС.

З аналізу спектрів комбінаційного розсіювання можна очікувати, що найбільш виражені ефекти взаємодії молекулярних коливань із захопленими зарядами спостерігатимуться в ПДГС.

Розглянемо, як неупорядкованість полімерів і розширення їх смуг комбінаційного розсіювання впливатимуть на прояв дискретних енергій активації. На рис. 10 та 11 показано криві ТСЛ полімерів ПМФС і ПДПС, які мають нижчий ступінь впорядкування порівняно з “кристалічним” полімером ПДГС (рис. 6), а також меншу енергію активації вивільнення носіїв заряду з пасток, ніж у ПДГС (рис. 7) та інших полімерах. Дані про

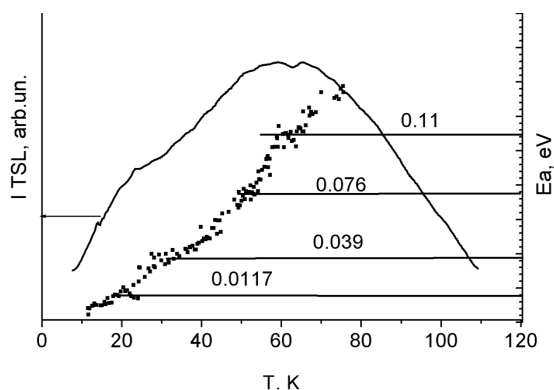


Рис. 10. Крива ТСЛ та енергії активації плівки ПМФС на металевій підкладинці

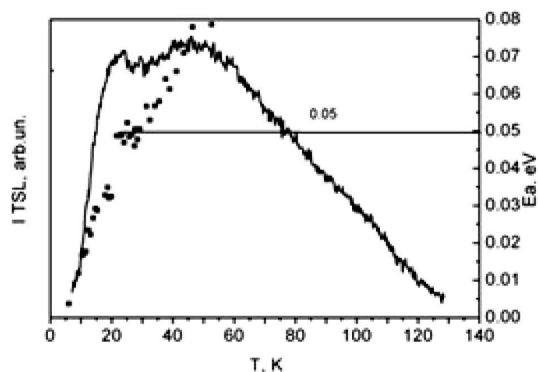


Рис. 11. Крива ТСЛ та енергії активації плівки ПДГС на металевій підкладинці

Таблиця 2. Енергії активації зарядових пасток для кремнійорганічних полімерів та раманівські моди оптичних коливань у цих полімерах

ПДГС		ПМФС		ПДПС	
$E_{\text{exp}}$ , $\text{cm}^{-1}$ (eV)	Раманівські моди, $\text{cm}^{-1}$ (eV)	$E_{\text{exp}}$ , $\text{cm}^{-1}$ (eV)	Раманівські моди, $\text{cm}^{-1}$ (eV)	$E_{\text{exp}}$ , $\text{cm}^{-1}$ (eV)	Раманівські моди, $\text{cm}^{-1}$ (eV)
137 (0,017)	148 (0,0183)	97 (0,117)	103 (0,0127)	403 (0,05)	414 (0,0513)
211 (0,026)	214 (0,0265)	324 (0,039)	321 (0,0398)		
344 (0,043)	337 (0,0418)	619 (0,076)	615 (0,076)		
370 (0,048)	373 (0,0462)	898 (0,11)	910 (0,12)		
491 (0,061)	493 (0,061)				

наявність дискретних рівнів у цих полімерах і порівняння їх енергій з квантами оптичних коливань представлено в табл. 2.

На кривій ТСЛ полімеру ПМФС спостерігається певна структура. Суттєвою для прояву такої структури є інтенсивність ТСЛ полімеру. Зауважимо, що інтенсивності ТСЛ полімерів ПМФС і ПДГС майже однакові. Однак структура на кривій ТСЛ для ПМФС бідніша, ніж така ж структура у випадку ПДГС. Це можна пояснити більшою оптичною шириною раманівських коливань у ПМФС, ніж у ПДГС.

З табл. 2 видно, що енергії активації для всіх полімерів збігаються з енергіями квантів молекулярних коливань. Також спостерігається поява структури на кривій ТСЛ. Однак, з табл. 2 випливає, що кількість спостережуваних енергій активації та особливостей у додатковій структурі на кривих ТСЛ (рис. 10 та 11) менша, ніж для полімеру ПДГС (рис. 7). Це пов'язано з тим, що кількість спостережуваних енергій активації зменшується зі збільшенням ширини смуг оптичних коливань і зі зменшенням упорядкованості полімерів.

Таким чином, прояв оптичних коливань у процесах вивільнення носіїв заряду з пасток більш виражений у впорядкованих кремнійорганічних полімерах ТСЛ з низькою концентрацією дефектів, у яких смуги коливань вузькі, а інтенсивність ТСЛ значна. Гетерогенність приводить до розширення смуг коливань і спричиняє зменшення кількості спостережуваних дискретних рівнів енергії активації пасток кремнійорганічних полімерів. Такі ж процеси спостерігаються у дослідженні ТСЛ полігерманієвих полімерів [42].

### 3.3. Експериментальне дослідження низькотемпературної ТСЛ нанокompозиту ПДГС/МСМ-41

У цьому розділі розглянемо результати експериментального й теоретичного дослідження ТСЛ нанокompозиту ПДГС/МСМ-41, отриманого шляхом введення полімеру ПДГС у нанопори МСМ-41 діаметром 2,8 нм, у діапазоні температур 5–120 К [31]. Спостерігалася значна роль молекулярних коливань у формуванні кривих ТСЛ.

На рис. 12 показано криві ТСЛ полімерної плівки ПДГС і нанокompозиту ПДГС/МСМ-41. Слід зазначити, що інтенсивність кривої для нанокompозиту

позиту значно нижча, ніж у полімерної плівки. Крива ТСЛ нанокompозиту ПДГС/МСМ-41 складається з двох смуг: дуже вузької, інтенсивної смуги з максимумом при 16 К з напівшириною 8 К і слабшої, ширшої смуги з максимумом при 31 К. Показано, що крива ТСЛ для нанокompозиту зміщена в бік нижчих температур на 34 К порівняно з кривою для полімерної плівки, водночас її напівширина зменшується в 6 разів, а форма змінюється.

Оскільки в порах МСМ-41 присутній лише один полімерний ланцюг, кількість пасток у цьому випадку значно менша, ніж для полімеру. Це пов'язано зі зміщенням максимуму кривої ТСЛ для нанокompозиту ПДГС/МСМ-41 у бік низьких температур на 32 К та звуженням його півширини відносно півширини кривої ТСЛ плівки в 6 разів. Орієнтація полімерного ланцюга в порі МСМ-41 також приводить до зменшення концентрації дефектів у полімерному ланцюзі, що також впливає на звуження півширини кривої ТСЛ для нанокompозиту ПДГС/МСМ-41.

На рис. 13 показано температурну залежність енергії активації пасток нанокompозиту ПДГС/МСМ-41. Видно, що енергія активації пасток утворює лише два плато при 0,032 і 0,046 еВ. Підкреслимо, що ці енергії активації відповідають більш інтенсивним коливальним модам полімеру:  $262 \text{ см}^{-1}$  і повністю симетричному коливальному  $373 \text{ см}^{-1}$  відповідно. Зауважимо, що водночас, енергія активації пастки плівки ПДГС утворює шість плато (рис. 7).

Таким чином, показано, що положення енергій активації є дискретними й збігаються з енергіями коливань Si-Si у полімері. Крива ТСЛ розрахована за формулою (3) з урахуванням співвідношень (9)–(11). Параметри обрані таким чином, щоб розрахована крива  $I(T)$  описувала експериментальну криву 2 на рис. 12. У розрахунках бралися до уваги два молекулярні коливання, що спостерігаються на рис. 13, з квантовими енергіями  $E_1 = 0,046 \text{ еВ}$  ( $373 \text{ см}^{-1}$ , для  $\alpha = 1$ ) і  $E_2 = 0,032 \text{ еВ}$  ( $262 \text{ см}^{-1}$ , для  $\alpha = 2$ ).

(Експериментально спостережуване зменшення кількості коливань з шести до двох для молекул у порі, можливо, пов'язане з гальмуванням поперечних рухів молекул стінками пори.)

Модель і результати розрахунків, представлено на рис. 14, правильно описують експеримент, наве-

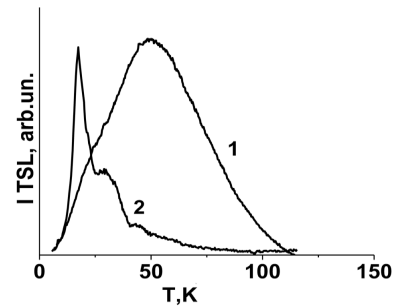


Рис. 12. Криві ТСЛ для плівки ПДГС (1) та нанокompозиту ПДГС/МСМ-41 (2). Криві ТСЛ нормалізовані за інтенсивністю

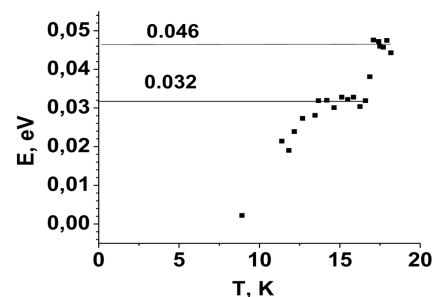


Рис. 13. Енергії активації пасток для нанокompозиту ПДГС/МСМ-41. Числа на горизонтальних лініях показують значення енергій активації в еВ

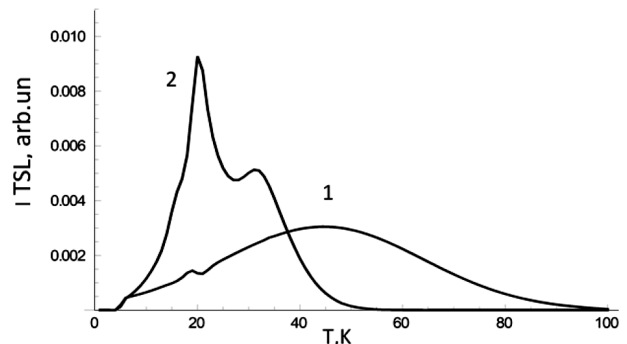


Рис. 14. Температурні залежності інтенсивності ТСЛ полімерної плівки (1) та молекул полімеру в порі (2). Розрахунки проводилися для однакової кількості носіїв, створених світлом у плівці та в порах. Параметри кривих: для полімеру в порі:  $s = 0,02 \text{ еВ}$ ;  $E_d = 0,06 \text{ еВ}$ ;  $s_l = 0,001 \text{ еВ}$ ;  $W_1 = 10^{11} \text{ с}^{-1}$ ;  $W_2 = 5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ ;  $P = 2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ; для плівки:  $s = 0,05 \text{ еВ}$ ;  $E_d = 0,11 \text{ еВ}$ ;  $s_l = 0,0005 \text{ еВ}$ ;  $W_1 = 10^{11} \text{ с}^{-1}$ ;  $W_2 = 5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ ;  $P = 10^{11} \text{ с}^{-1}$

дений на рис. 12. Різні співвідношення максимумів інтенсивності ТСЛ у плівці й порах на рис. 12 та 14 зумовлені тим, що на рис. 12 максимумами нормалізовані за інтенсивністю одного з них.

Звичайно, експериментальні вимірювання для плівки й нанокompatитів проводилися на різних зразках. Розрахунки, проведені для однакової кількості молекул в обох випадках, дають можливість порівняти інтенсивність смуг і показують зменшення інтенсивності широкої смуги, що узгоджується з експериментом.

Криві ТСЛ для полімеру в порі та для полімерної плівки суттєво відрізняються. Як і слід було очікувати, зсув і ширина енергетичного спектра для полімеру в порі вужчі, ніж у плівці. Зсув у порі дорівнює  $s = 0,02$  еВ, тоді як для плівки  $s = 0,05$  еВ [16–19]. Ймовірності багатофононних процесів також сильно відрізняються в плівці та в порі. Роль багатофононних процесів у порі зменшується, оскільки кількість коливань у порі менша через зменшення кількості сусідів. Вузкий пік на кривій ТСЛ на рис. 14 у точці  $T \sim 20$  К зумовлений молекулярними коливаннями з енергією  $E_1 = 0,046$  еВ. Коливання з енергією  $E_1 = 0,032$  еВ експериментально не спостерігається. Це означає, що ймовірність переходу заряду з пастки з поглинанням одного кванта цього коливання менша за критичне значення. Це та всі інші коливання утворюють у порі смугу з меншим максимумом інтенсивності на рис. 14 у точці  $T \sim 35$  К і широку смугу в об'ємному зразку (криві 1 на рис. 12 і 14).

Таким чином, з експериментальних даних (рис. 12) і розрахунків (рис. 14) випливає, що для молекули полімеру в порі роль окремих молекулярних коливань зростає в процесах ТСЛ. Коливання проявляється у вигляді різкого піка на кривій ТСЛ. Водночас, у масивних зразках процеси з поглинанням окремих коливань, що спостерігаються в роботах [16–19] (рис. 4, 6, 10, 11) і на кривій 1 на рис. 14, проявляються у вигляді невеликих особливостей на кривій ТСЛ.

#### 4. Висновок

У цій статті проаналізовано особливості ТСЛ, спричинені участю окремих молекулярних коливань полімерів у процесах відриву локалізованого заряду від пастки. Врахування цих процесів важливе з таких причин:

1. Традиційні методи визначення енергії активації пасток у полімерах, такі як метод фракційної ТСЛ, можуть приводити до неправильних результатів. Попри квазинеперервний характер енерге-

тичного спектра пасток у полімерах, молекулярні коливання приводять до появи дискретних рівнів активації з глибиною, що дорівнює коливальній квантовій енергії. Ці особливості слід враховувати під час аналізу та у висновках з експериментів щодо спектра зарядових пасток.

2. Величина й характер структурних особливостей на кривій ТСЛ, спричинених молекулярними коливаннями, надають інформацію про досліджувані системи й значення параметрів електронно-коливальних взаємодій для окремих коливань.

3. Подібні прояви молекулярних коливань можуть спостерігатися в інших процесах, наприклад, у температурній залежності електропровідності полімерів.

*Автори дякують доктору А.Ф. Гуменюку за допомогу у вивченні полімерів ТСЛ, професору Liviu Sacarescu за надання полімеру ПДФС і професору Akira Watanabe за надання інших полімерів.*

1. Е.А. Тихонов, М.Т. Шпак. *Нелинейные оптические явления в органических соединениях* (Наукова думка, 1988).
2. N.I. Ostapenko, V.I. Sugakov, M.T. Shpak. *Spectroscopy of Defects in Organic Crystals* (Kluwer Academic Publishers, 1993).
3. Е.Н. Великая, А.К. Кадашук, Н.И. Остапенко, Ю.А. Скришевский, М.Т. Шпак. Туннельные и термоактивационные процессы в полимерах. *Физ. Тврд. Тела* **31**, 203, (1989).
4. R.A. Partridge. Electron traps in polyethylene. *J. Polym. Sci. A* **2817**, 10003080 (1965).
5. V.G. Nikolskii, G.I. Burkov. Radiothermoluminescence of some polymers irradiated at 77 K. *High Energy Chem.* **5**, 373 (1971).
6. D. Ito, T. Nakahita. Thermally stimulated current and thermoluminescence due to electron detrapping by local molecular motions in polyethylene-terephthalate. *J. Appl. Phys.* **51**, 3273 (1980).
7. J. Vanderschueren, A. Linkens, J. Niezette. Effect of doping on thermoluminescence in of activation energy polymers. I. 9,10-phenanthrenequinone-doped polydiancarbonate. *J. Polym. Sci. B* **24**, 697(1986).
8. R.J. Fleming, J. Hagekyriakou. Thermoluminescence in polymers. *Radiat. Prot. Dosim.* **8**, 99 (1984).
9. L. Zlatkevich. *Radiothermoluminescence and Transitions in Polymers* (Spinger-Verlag, 1989).
10. E. Dobruchowska, L. Okrasaa, I. Glowackia, J. Ianski, G. Boiteux. The wet dog' effect in polymers as seen by thermoluminescence. *Polymer* **45**, 6027 (2004).
11. D.V. Lebedev, E.N. Vlasova, E.M. Ivan'kova, A.A. Kalachev, V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova, A.V. Nacheikin,

- E.I. Radovanova. Possibilities of thermoluminescence method for estimating the molecular packing in near-surface layers of polymers. *J. Struct. Chem.* **51**, 116 (2010).
12. I.S. Gorban, A.F. Gumenyuk, V.A. Omel'yanenko. Thermoluminescence and polaron states in barium-sodium niobate crystals. *Ukr. Fiz. Zh.* **33**, 530 (1988) (in Russian).
  13. O. Stanovyi, S. Kutovyy, A. Gumenyuk, I. Dmitruk. Polaron model of traps and their activation energies in KBr crystals. *Nano-Electron. Phys.* **9**, 04009 (2017).
  14. A. Gumenyuk N. Ostapenko, Yu. Ostapenko, O. Kerita, S. Suto. Unusual features of charge carrier traps energy spectra in silicon organic polymers revealed by enhanced TSL. *Chem. Phys.* **394**, 36 (2011).
  15. A. Gumenjuk N. Ostapenko, Yu. Ostapenko, O. Kerita, S. Suto. Oscillatory regularity of charge carrier traps energy spectra in silicon organic polymer poly(di-n-hexylsilane). *Low Temp. Phys.* **38**, 932 (2012).
  16. V.I. Sugakov, N.I. Ostapenko. Effect of molecular optical vibrations on thermoluminescence of silicon organic polymer. *Chem. Phys.* **456**, 22 (2015).
  17. V. Sugakov, N. Ostapenko, Yu. Ostapenko, O. Kerita, V. Strelchuk, O. Kolomys, A. Watanabe. Interaction of optical vibration with charge traps and the thermoluminescence spectra of polymers, *Ukr. J. Phys.* **61**, 531 (2016).
  18. V. Sugakov, N. Ostapenko, Yu. Ostapenko, O. Kerita, V. Strelchuk, O. Kolomys. Molecular vibrations, activation energies of trapped carriers and additional structure in thermoluminescence of organic polymers. *Synth. Met.* **234**, 117 (2017).
  19. V. Sugakov, N. Ostapenko, Yu. Ostapenko, O. Kerita, V. Strelchuk, O. Kolomys. Experimental and modeling study of charge carriers release from traps by interaction with molecular vibrations in silicon organic polymers. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **697**, 68 (2020).
  20. A. Miller, E. Abrahams. Impurity conduction at low concentrations. *Phys. Rev.* **120**, 745 (1960).
  21. H. Bässler. Charge transport in disordered organic photoconductors. Monte Carlo simulation study. *Phys. Status Solidi B* **175**, 15 (1993).
  22. V.I. Arkhipov, E.V. Emilianova, A. Kodashchuk, H. Bässler. Thermally stimulated photoluminescence in disordered organic materials. *Chem. Phys.* **266**, 97 (2001).
  23. S.D. Baranovskii. Theoretical description of charge transport in disordered organic semiconductors. *Phys. Status Solidi* **251**, 487 (2014).
  24. V.I. Sugakov. Fine structure of thermoluminescence assisted by molecular vibrations in disordered organic semiconductors. *J. Phys.: Condens. Matter.* **34**, 185703 (2022).
  25. С.И. Пекар. К теории люминесценции и поглощения света примесями в диэлектриках. *Журн. Эксп. Теор. Физ.* **22**, 641 (1952).
  26. M.D. Frank-Kamenetskii, A.V. Lukashin. Electron-vibrational interactions in polyatomic molecules. *Sov. Phys. Usp.* **18**, 391 (1975).
  27. J. Jortner. Temperature dependent activation energy for electron transfer between biological molecules. *J. Chem. Phys.* **54**, 4860 (1976).
  28. V. Stern, R.F. Fink, M. Tafipolski, C. Deibel, B. Engels. Comparison of different rate constant expressions for the prediction of charge and energy transport in oligoacenes. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **6**, 694 (2016).
  29. X. de Vries, P. Friederich, W. Wenzel, R. Coehoorn, P.A. Bobbert. Full quantum treatment of charge dynamics in amorphous molecular semiconductors. *Phys. Rev. B* **97**, 075203 (2018).
  30. R.A. Marcus. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 599 (1993).
  31. N.I. Ostapenko, Yu.V. Ostapenko, V.I. Sugakov. Manifestation of molecular vibrations of polymers in thermoluminescence of nanocomposites. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **768**, 788. (2024).
  32. M. Pope, C.E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* (Oxford University Press, 1999).
  33. M.M. Despotopoulou, R.D. Miller, J.F. Rabolt, C.W. Frank. Polymer chain organization and orientation in ultrathin films: A spectroscopic investigation. *J. Polym. Sci. B* **34**, 2335 (1996).
  34. J.F. Rabolt, D. Hofer, R.D. Miller, G.N. Fickes. Studies of chain conformational kinetics in poly(di-n-alkylsilanes) by spectroscopic methods. 1. Poly(di-n-hexylsilane), poly(di-n-heptylsilane), and poly(di-n-octylsilane). *Macromolecules* **19**, 611 (1986).
  35. H. Kuzmany, J.F. Rabolt, B.L. Farmer, R.D. Miller. Studies of chain conformational kinetics in poly (di-n-alkylsilanes) by spectroscopic methods 2. Conformation and packing of poly (di-n-hexylsilane). *J. Chem. Phys.* **85**, 7413 (1986).
  36. C.A. van Walree, T.J. Cleij, L.W. Jenneskens, G.P. van der Laan, M.P. de Haas, E.T.G. Lutz. Structural, photophysical, and conductive properties of n-hexyl substituted hybrid polysilylene-polysilyne networks. *Macromolecules* **29**, 7362 (1996).
  37. S.S. Bukalov, L.A. Leites, G.I. Magdanurov, R. West. Low-temperature Raman spectra and the structure of some permethylpolysilanes. *J. Organomet. Chem.* **521**, 107 (1996).
  38. L.A. Leites, S.S. Bukalov, T.S. Yadrizzeva, M.K. Mokhov, B.A. Antipova, T.M. Frunze, V.V. Dement'ev. Vibrational and electronic spectra and the structure of crystalline poly(dimethylsilane). *Macromolecules* **25**, 2991 (1992).
  39. R.D. Miller, B.L. Farmer, W. Fleming, R. Sooriyakumaran, J.F. Rabolt. Poly(di-n-pentylsilane): The spectral consequences of a disordered backbone conformation. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 2509 (1987).
  40. S. Demoustier-Champagne, A. Jonas, A. Devaux. Poly(methylphenyl) silane: structural properties. *J. Polym. Sci. B* **35**, 1727 (1997).
  41. N. Ostapenko, V. Gulbinas, R. Augulis, A. Boiko, M. Chursanova, A. Volkov, G. Telbiz. Fluorescence relaxation kinetics of poly(methylphenylsilane) film and nanocomposites. *Nanosc. Res. Lett.* **11**, 1 (2016).

42. N.I. Ostapenko, O.A. Kerita, Yu.V. Ostapenko, M.V. Chursanova. Effect of the polymer ordering on the optical spectra and thermoluminescence of polygermane and polysilane films and nanocomposites. *Low Temp. Phys.* **45**, 748 (2019).

Одержано 25.12.25.

Переклад на українську мову О. Войтенка

*N.I. Ostapenko, V.I. Sugakov*

FEATURES OF MOLECULAR  
VIBRATIONAL EFFECTS ON POLYMER  
THERMOLUMINESCENCE

The paper presents the results of observation and investigation of the manifestations of individual molecular vibrations in polymer thermoluminescence processes. The features of these manifestations are as follows: 1) despite the quasi-continuous

spectrum of trap energies for charge carriers in polymers, the activation energies, determined by fractional thermoluminescence method, exhibit discrete values; 2) these activation energy values coincide with the quanta of molecular vibrations in the system; 3) the temperature dependence of the thermoluminescence intensity reveals specific features caused by molecular vibrations. This temperature dependence, and the activation energies were experimentally investigated for polymers deposited on different substrates, polymers with varying degrees of crystallinity, and nanoscale polymer systems embedded in porous silica. The experimental results are consistent with the proposed model of the participation of molecular vibrations in the processes of charge release from traps during thermoluminescence.

*Keywords:* thermoluminescence, polymer films, nanocomposites, molecular vibrations, activation energies.