

PACS numbers: 78.40.Me, 78.55.Kz, 78.66.Qn, 78.66.Sq, 78.67.Rb, 81.05.Rm, 81.07.Pr

## Спектроскопия плёнок нанокomпозитов полисиланы/пористые оксиды кремния и титана

Н. И. Остапенко, Ю. В. Остапенко, Е. К. Фролова, Д. Пекус\*,  
В. Гульбинас, А. М. Еременко\*\*, Н. П. Смирнова, Н. И. Суворцева

*Институт физики НАН Украины,  
просп. Науки, 46,  
03028 Киев, Украина*

*\*Центр физики и технологии,  
просп. Саванорию, 231,  
02300 Вильнюс, Литва*

*\*\*Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17,  
03164 Киев, Украина*

Разработана методика, найдены оптимальные технологические условия приготовления плёнок нанокomпозитов на основе кремнийорганического полимера поли(ди-*n*-гексилсилана) (ПДГС), введённого в поры плёнок SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>, в зависимости от концентрации полимера и типа пористых плёнок. Выполнены исследования спектров поглощения, фотолюминесценции и возбуждения в зависимости от приведённых параметров в широком интервале температур 15–330 К, а также показателей преломления чистых плёнок и нанокomпозитов. Из сравнения спектров плёнок нанокomпозитов ПДГС/SiO<sub>2</sub>, ПДГС/TiO<sub>2</sub> и нанокomпозитов ПДГС/СВА-15, исследованных ранее, определена природа конформаций полимерных цепей в ограниченном объёме пор, а также процессы их локализации в порах. Отмечены характерные особенности плёнок нанокomпозитов, связанные с наблюдением интенсивной фотолюминесценции агрегатов даже при комнатной температуре. Найдено, что эффективность фотолюминесценции ПДГС/TiO<sub>2</sub> намного меньше, чем для ПДГС/SiO<sub>2</sub>, что связано с диссоциацией экситонов на границе полимер–TiO<sub>2</sub>.

Розроблено методу, знайдено оптимальні технологічні умови приготування плівок нанокomпозитів на основі кремнійорганічного полімера полі(ді-*n*-гексилсилану) (ПДГС), уведеного в пори плівок SiO<sub>2</sub> і TiO<sub>2</sub>, залежно від концентрації полімера і типу пористих плівок. Виконано дослідження спектрів вбирання, фотолюмінесценції і збудження залежно від наведених параметрів у широкому інтервалі температур 15–330 К, а також по-

казників заломлення чистих плівок і наноккомпозитів. З порівняння спектрів плівок наноккомпозитів ПДГС/SiO<sub>2</sub>, ПДГС/TiO<sub>2</sub> і наноккомпозитів ПДГС/СБА-15, досліджених раніше, визначено природу конформації полімерних ланцюгів в обмеженому об'ємі пор, а також процеси їх локалізації в порах. Відмічено характерні особливості плівок наноккомпозитів, які пов'язані зі спостереженням інтенсивної фотолюмінесценції агрегатів навіть за кімнатної температури. Знайдено, що ефективність фотолюмінесценції ПДГС/TiO<sub>2</sub> є набагато меншою, аніж для ПДГС/SiO<sub>2</sub>, що пов'язано з дисоціацією екситонів на межі полімер–TiO<sub>2</sub>.

An experimental technique for fabrication of thin films of Si-organic polymer poly(di-*n*-hexylsilane) (PDHS) embedded into SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> porous matrix is developed. Fabrication conditions, such as polymer concentration in solution used for adsorption, and type of porous films are optimized. Refractive indexes of neat porous films and nanocomposites are measured. Investigation of absorption, photoluminescence and luminescence excitation spectra is performed in a wide temperature range of 15–330 K. Comparison of spectral properties of PDHS/SiO<sub>2</sub>, PDHS/TiO<sub>2</sub> and PDHS/SBA-15 investigated earlier allows to make conclusions about localization and conformation of polymer chains within the pores. An intense aggregate photoluminescence at room temperature is specific feature of newly fabricated composites. Photoluminescence of PDHS/TiO<sub>2</sub> composites is much lower than that of PDHS/SiO<sub>2</sub> composites, which are attributed to the exciton dissociation at the polymer–TiO<sub>2</sub> interface.

**Ключевые слова:** наноккомпозиты, поли(ди-*n*-гексилсилан), пористые плёнки SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, оптические спектры, показатели преломления.

*(Получено 18 ноября 2010 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию структуры и морфологии ультратонких полимерных пленок и композитных систем полимер/пористые неорганические материалы определяется, прежде всего, возможностью изменения оптических и электрических свойств этих полимеров в ограниченных объемах при уменьшении толщины. В этих условиях существенное влияние на их оптические свойства дают как взаимодействие полимеров с поверхностью пор, так и межмолекулярное взаимодействия между полимерными цепями.

Исследование этих систем имеет также и практическое значение, связанное с использованием наноразмерных полимеров в качестве транспортных и люминесцентных слоев в электролюминесцентных диодах, сенсорах и фоторезисторах [1, 2]. Композитные системы на основе полимеров, внедренных в мезопористые материалы с наноразмерными порами, являются новым классом структур [3–5], которые позволяют исследовать и контролировать свойства полиме-

ров при переходе от пленок к наноструктурам. Эти исследования стимулируют также использование ультратонких пленок полисиланов в качестве транспортных слоев в многослойных электролюминесцентных устройствах [6] и активных электролюминесцентных материалах в УФ области [1, 7]. Исследования оптических спектров и дифракции рентгеновских лучей нанокomпозитов на основе полисиланов поли(ди-*n*-гексилсилана) и поли(метилфенилсилана), введенных в мезопористые кремнеземы типа МСМ-41 и СБА-15 разной пористости, показали, что полимер локализован в порах мезопористого кремнезема [8–10]. При этом существенно увеличивается стабильность полимера [11]. Доказано образование новых структур полимера, которые зависят от диаметра пор и связаны с процессами взаимодействия полимер–поверхность поры и полимер–полимер. Эти особенности позволили контролируемо изменять длину волны поглощения и излучения [8, 9], их время жизни [12], влиять на процессы релаксации и параметры неоднородного разупорядочения в полимерах [13].

Таким образом, была показана возможность контролировать свойства полимеров на наноразмерном уровне с целью создания новых наноматериалов со значительно улучшенными параметрами по сравнению с пленками. Однако их дальнейшее исследование и применение было существенно ограничено, поскольку эти композиты были в виде порошков.

В данной работе разработана методика приготовления новых органико/неорганических пленок нанокomпозитов ПДГС/SiO<sub>2</sub> и ПДГС/TiO<sub>2</sub>, а также выполнены исследования их спектров поглощения, возбуждения и фотолюминесценции (ФЛ) в широком интервале температур 15–330 К, а также показателей преломления пористых пленок и нанокomпозитов. В качестве неорганической матрицы использован новый класс мезопористых материалов в виде наноразмерных пленок SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>, с заданным размером пор и высокой удельной поверхностью. В качестве органической составляющей взят кремнийорганический полимер ПДГС. Этот фотопроводящий полимер имеет высокий квантовый выход ФЛ и значительную подвижность носителей заряда, что и определяет перспективу его использования в качестве транспортных слоев в электролюминесцентных приборах.

Эти исследования позволили доказать локализацию полимерных цепей в порах этих пленок и установить изменение их конформаций. Природа наблюдаемых конформаций полимерных цепей в ограниченном объеме пор кремнеземной пленки определялась из температурных исследований ФЛ нанокomпозитов путем сопоставления полученных спектральных зависимостей с таковыми для пленок, растворов полимеров и нанокomпозитов, полученных ранее [8, 9].

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения пористых пленок  $\text{SiO}_2$  или  $\text{TiO}_2$  методом темплатного золь-гель-синтеза [14] готовили прекурсор на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) или тетраизопропокси титана (ТИПТ), который подвергали прегидролизу в растворе вода-этанол-1М HCl при pH = 2. К этому раствору добавляли раствор темплатного агента триблоксополимера поли(этиленоксид)-поли(пропиленоксид)-поли(этиленоксид)- $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$  (Pluronic P123, Aldrich) в этаноле и интенсивно перемешивали в течение 3 час. Из прекурсора пленки вытягивались по методике «dip-coating» с постоянной скоростью 9 см/мин на стеклянные или кварцевые подложки. Воздушносухие пленки на стеклянном субстрате подвергались термообработке в муфельной печи с программируемым нагревом (со скоростью 1,5 град/мин до 350°C и 3 часа выдерживались при 350°C). Удельная поверхность пленок, рассчитанная из изотерм адсорбции-десорбции паров гексана, составляла 658 и 816 м<sup>2</sup>/г для пленок  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , соответственно. Средний диаметр пор, рассчитанный из спектров малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, составил для этих пленок  $\approx 10$  нм. Согласно электронно-микроскопическим измерениям (в статье не приводятся), пленки имеют гексагональную структуру пор.

Для получения нанокомпозитов отожженные пористые пленки  $\text{SiO}_2$  или  $\text{TiO}_2$  помещались в раствор ПДГС разной концентрации ( $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $4,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л) в толуоле для установления адсорбционного равновесия. Потом образцы отмывались в толуоле для удаления пленки полимера с поверхности и высушивались для удаления растворителя. Для сравнения получали пленки ПДГС на поверхности пористых пленок, нанося избыток раствора ПДГС с концентрацией  $4,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л в толуоле и высушивая без последующей отмывки растворителем.

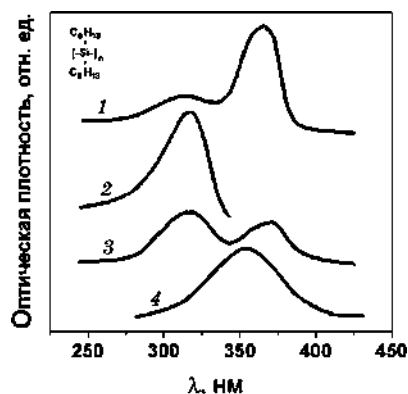
Спектры поглощения исходных пористых пленок, пленок и растворов ПДГС, а также пленок нанокомпозитов ПДГС/ $\text{SiO}_2$  и ПДГС/ $\text{TiO}_2$  регистрировались на приборе КСВУ-23 при комнатной температуре. Спектры фотолюминесценции регистрировались в широком интервале температур 15–330 К, используя Edinburgh Instruments TCSPC спектрометр F900, снабженный гелиевым криостатом (Janis CCS-100/204). Для возбуждения ФЛ использовался диод с  $\lambda = 280$  нм. Показатели преломления чистых пленок и нанокомпозитов измерялись методом многоугловой эллипсометрии на приборе ЛЭФ-3М-1. В многоугловой эллипсометрии непосредственно измерялись эллипсометрические углы  $\Psi$  и  $\Delta$ , которые связаны с показателем преломления  $N$ , толщиной пленки  $D$  и углом падения света на образец  $\phi$  [15]. Экспериментальные зависимости  $\Psi(\phi)$  и  $\Delta(\phi)$  получены в диапазоне углов от 44 до 76 градусов при комнатной

температуре на длине волны гелий-неонового лазера (0,6328 нм); усреднение выполнялось по четырем измерительным зонам. Программа, с помощью которой строились теоретические зависимости  $\Psi(\varphi)$  и  $\Delta(\varphi)$ , содержала в качестве подгоночных параметров  $N$  и  $D$  в предположении, что остальные параметры известны и не изменяются. Наилучшее совпадение теоретической и экспериментальной угловых зависимостей  $\Psi$  и  $\Delta$  определяет искомые величины  $N$  и  $D$ .

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр поглощения пленки ПДГС на кварце, полученный из раствора в толуоле с концентрацией  $4,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л, при комнатной температуре состоит из двух полос с максимумами 313 и 365 нм (рис. 1, кривая 1), полоса при 365 нм гораздо интенсивнее полосы 313 нм. Пленка ПДГС, образующаяся на поверхности пористых пленок (независимо от типа пленки) имеет спектр поглощения, практически совпадающий с ее спектром на кварце, и смывается с поверхности при обработке толуолом за 15 минут. Спектр поглощения раствора ПДГС в толуоле ( $c = 10^{-7}$  моль/л) состоит из одной полосы с максимумом 317 нм (рис. 1, кривая 2). Исходные мезопористые пленки  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  имеют край полосы поглощения в коротковолновой области ( $\cong 200$  и  $320$  нм) соответственно и не дают вклада в поглощение в исследуемом диапазоне [16].

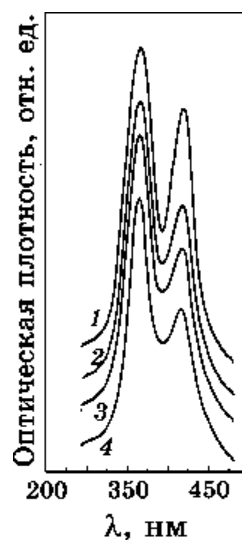
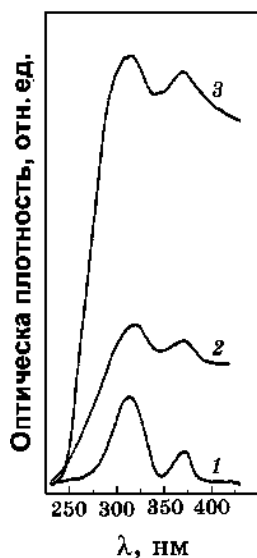
Изучены оптические спектры пленок нанокomпозитов в зависимости от концентрации полимера в растворе толуола в широких пределах ( $4,3 \cdot 10^{-2}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  моль/л) и температуры образцов в области 15–330 К. Для каждой концентрации полимера было уста-



**Рис. 1.** Спектры поглощения при комнатной температуре: 1 — пленок полимера ПДГС; 2 — раствора полимера в толуоле ( $10^{-7}$  моль/л); 3 — пленок нанокomпозита ПДГС/ $\text{SiO}_2$ ; 4 — пленок нанокomпозита ПДГС/ $\text{TiO}_2$ . На вставке дана структурная формула полимера ПДГС.

новлено оптимальное время установления адсорбционного равновесия, после которого спектр поглощения не изменялся. Спектры поглощения нанокompозитов существенно отличаются от спектров пленок полимера. В спектре поглощения нанокompозита ПДГС/SiO<sub>2</sub> ( $c = 10^{-4}$  моль/л) наблюдаются две интенсивные полосы с максимумом 317 нм и 367 нм (рис. 1, кривая 3). При этом с увеличением концентрации полимера в растворе увеличивается интенсивность длинноволновой полосы (рис. 2). Видно, что максимумы этих полос близки к таковым в спектрах пленки ПДГС, однако отличительной особенностью спектра поглощения нанокompозитов является то, что коротковолновая полоса интенсивнее длинноволновой полосы. Обработка такого композита толуолом приводит к уменьшению интенсивности спектра, что свидетельствует о частичном растворении и удалении избытка полимера с поверхности (рис. 3).

Спектр поглощения нанокompозита ПДГС/TiO<sub>2</sub> ( $c = 10^{-4}$  моль/л) состоит из одной очень широкой полосы с максимумом 354 нм (рис. 1, кривая 4), что, по-видимому, связано с уширением и соответственно наложением двух полос при 325 и 360 нм. Этот факт подтверждается при исследовании спектров возбуждения фотolumинесценции этого композита. С увеличением времени адсорбции эта полоса смещается в длинноволновую сторону на 6 нм. Обработка



**Рис. 2.** Зависимость спектров поглощения нанокompозита ПДГС/SiO<sub>2</sub> от концентрации полимера в толуоле: 1 —  $10^{-4}$  моль/л; 2 —  $10^{-3}$  моль/л; 3 —  $10^{-2}$  моль/л.

**Рис. 3.** Зависимость спектра поглощения нанокompозита ПДГС/SiO<sub>2</sub> от времени обработки толуолом: 1 — 10; 2 — 30; 3 — 60; 4 — 120 минут.

такого композита толуолом в течение 150 минут приводит только к уменьшению интенсивности спектра (рис. 4).

Спектры возбуждения этих наноконпозитов при комнатной температуре представлены на (рис. 5, а, б). Видно, что эти спектры состоят из двух полос. При регистрации спектра возбуждения в полосу ФЛ при  $\lambda = 345$  нм в спектре наблюдается полоса с максимумом около 320 нм. При регистрации в полосу ФЛ с  $\lambda = 380$  нм, в спектре наблюдается дополнительная длинноволновая полоса с  $\lambda = 360$  нм.

Следует подчеркнуть, что в случае композита ПДГС/ $\text{TiO}_2$  полосы

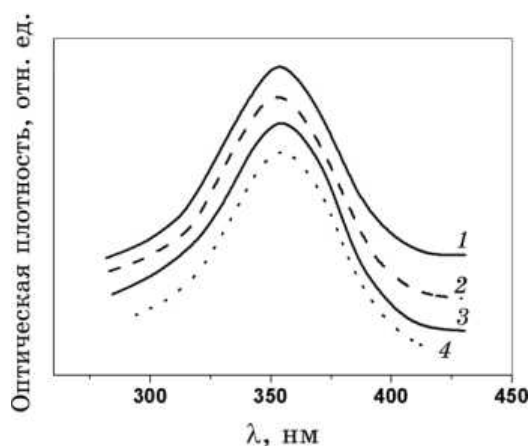


Рис. 4. Зависимость спектра поглощения наноконпозита ПДГС/ $\text{TiO}_2$  от времени обработки толуолом: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 150 минут.

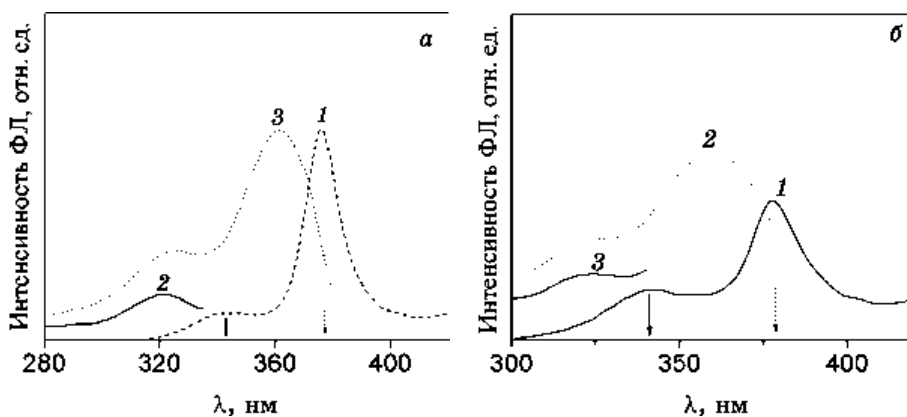
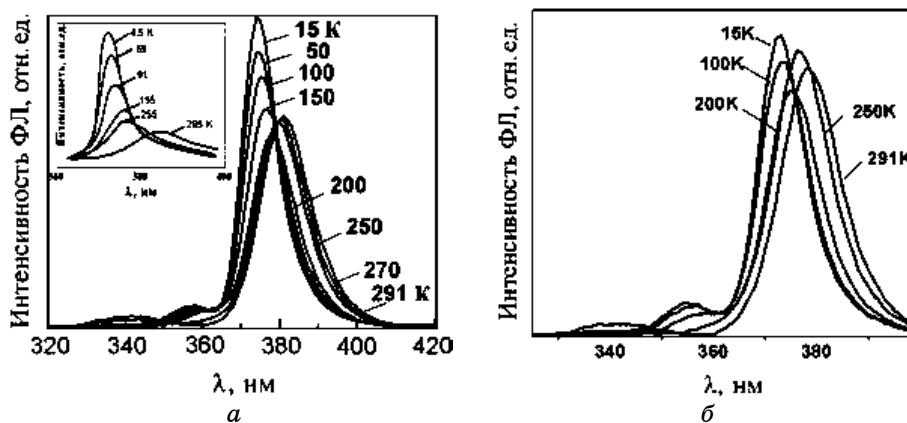


Рис. 5. Спектр фотолюминесценции наноконпозитов: а — ПДГС/ $\text{SiO}_2$  и б — ПДГС/ $\text{TiO}_2$  при 15 К ( $10^{-4}$  моль/л, кривая 1) и спектр возбуждения: 2 — при регистрации в полосу фотолюминесценции с максимумом 353 нм; 3 — при регистрации в полосу с максимумом 369 нм.

в спектре возбуждения значительно уширены и слабее по интенсивности. На этом же рис. 5 представлены спектры ФЛ этих нанокомпозитов при комнатной температуре. Видно, что в этих спектрах наблюдается две полосы с максимумами при 340 нм и 380 нм (рис. 5, *a, б*, кривая 1), причем коротковолновая полоса появляется только при уменьшении концентрации полимера в растворе. Заметим, что длинноволновая полоса в этих спектрах более интенсивна. Причем, в спектре ФЛ ПДГС/SiO<sub>2</sub> она в три раза интенсивнее, чем в спектре ПДГС/TiO<sub>2</sub>.

На рисунке 6, *a, б* представлена температурная зависимость ФЛ этих композитов при возбуждении с  $\lambda = 280$  нм в интервале температур 15–291 К. Для сравнения представлена температурная зависимость ФЛ пленки полимера (вставка к рис. 6, *a*) [17]. Из рисунка 6 видно, что эти зависимости подобны для двух композитов, а именно в спектре ФЛ нанокompозитов при  $T = 15$  К наблюдается две полосы: сильная с максимумом 372 нм и слабая с максимумом 360 нм. С увеличением температуры интенсивность слабой полосы уменьшается, и при 260 К она исчезает. Одновременно появляется слабая полоса с максимумом 340 нм. При этом наблюдается весьма необычная зависимость интенсивности сильной полосы: в интервале 15–200 К она немного уменьшается, а в области 200–310 К наблюдается существенное увеличение ее интенсивности. В случае нанокompозита ПДГС/TiO<sub>2</sub> эта особенность проявляется еще сильнее. При этом интенсивность длинноволновой полосы при 291 К больше, чем при 15 К.

Результаты, полученные для показателей преломления исход-



**Рис. 6.** Температурная зависимость спектров фотолюминесценции пленок нанокompозита ПДГС/SiO<sub>2</sub> (*a*) и ПДГС/TiO<sub>2</sub> (*б*) в интервале температур 15–291 К; на вставке дана температурная зависимость спектра ФЛ пленки полимера ПДГС [17].



**ТАБЛИЦА.** Показатели преломления ( $N$ ) и толщины ( $D$ ) пористых пленок  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и пленок нанокomпозитов.

	$N$	$D$
Исходные пленки		
$\text{SiO}_2$	1,425	102
$\text{TiO}_2$	2,18	155
Нанокomпозиты		
ПДГС/ $\text{SiO}_2$	1,515	102
ПДГС/ $\text{TiO}_2$	1,74	163

ных пористых пленок и композитов, даны в табл. Первоначально определялись  $N$  и  $D$  исходных чистых  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  пленок. Эти измерения выполнялись для трех толщин (одно-, двух- и трехслойных пленок, хотя для получения пленок композитов использовались только однослойные образцы). Подбиралось такое значение  $N$ , которое бы описывало все три толщины. Затем для пленок композитов, полученных на однослойных пористых пленках, выполнялись эллипсометрические измерения. Из таблицы следует, что показатель преломления пленок композита ПДГС/ $\text{SiO}_2$  увеличивается на 0,09 относительно чистой пленки  $\text{SiO}_2$ , и соответственно уменьшается на 0,44, относительно чистой пленки  $\text{TiO}_2$ , что связано с существенным различием показателей преломления для пористых пленок и полимера. Известно, что показатель преломления для ПДГС равен 1,578 [18].

Следует заметить, что подобное изменение показателя преломления (1,7) получено для гибридных пленок поли(метилфенилсилан)-диоксид титана [19].

Известно, что ПДГС — термохромный полимер. Его электронный переход существенно зависит от конформации полимерной цепи. При комнатной температуре полимерные цепи этого полимера находятся, в основном, в транс-конформации, которой соответствует интенсивная полоса поглощения с максимумом 365 нм. Малая часть сегментов полимерной цепи имеет гош-конформацию (более разупорядоченная конформация) (рис. 1, кривая 1). Слабая широкая полоса с максимумом 313 нм соответствует электронным переходам в сегменты полимерных цепей, имеющих гош-конформацию. В растворе полимера в толуоле полимерные цепи находятся в гош-конформации. Этой конформации соответствует полоса 317 нм (рис. 1, кривая 2). Пористые пленки прозрачны в области поглощения пленок полимера. Из рисунка 1 следует, что соотношение интенсивностей полос в спектрах поглощения нанокomпозитов ПДГС/ $\text{SiO}_2$  зависит от концентрации полимера (рис. 2) и отличается от спектра пленок. Эти полосы в спектрах остаются довольно ин-

тенсивными даже при длительном нахождении пленок в толуоле (рис. 3, 4). Это свидетельствует о том, что полимерные цепи локализованы в порах. Пленка полимера, которая находится на внешней поверхности пористых пленок, смывается толуолом в течение 15 минут. Локализацию полимерных цепей в порах подтверждает и температурная зависимость ФЛ нанокompозитов. Из рисунка 6 видно, что она существенно отличается от аналогичной зависимости для пленки полимера, причем с увеличением температуры в спектре ФЛ наблюдается только слабый сдвиг полос в длинноволновую сторону, а интенсивность сильной полосы даже увеличивается при нагреве выше 200 К (рис. 6). В случае пленки ПДГС наблюдается существенный сдвиг полосы в длинноволновую сторону, значительное ее уширение, резкое уменьшение интенсивности с увеличением температуры и при комнатной температуре ее интенсивность незначительна (вставка к рис. 6, *a*). Подтверждением того, что полимерные цепи локализованы в порах пленок исследуемых пленок, служит и изменение показателей преломления пленок нанокompозитов относительно чистых пленок при практически той же толщине (табл.).

Природа конформаций полимерных цепей в ограниченном объеме пор определялась из сравнения спектров пленок нанокompозитов со спектрами растворов, пленок полимера и ранее полученных композитов ПДГС/СБА-15 (диаметр пор — 10 нм) в виде порошков. Известно, что конформация полимерных цепей ПДГС в ограниченном объеме пор мезопористого кремнезема СБА-15 существенно отличается от конформации пленок и растворов полимера. Доказано, что в этом случае существует три пространственно-независимые центры полимера, которые соответствуют изолированным полимерным цепям в гош- и транс-конформации, а также их агрегатам [8, 9]. Этим центрам в спектре возбуждения и ФЛ композитов при  $T = 10$  К соответствуют полосы 320, 345 и 357 нм и полосы 337, 355 и 369 нм соответственно. В спектре ФЛ при комнатной температуре в результате термохромного перехода наблюдаются только две полосы с максимумами 345 и 375 нм, характерные для полимерных цепей в гош-конформации и агрегатов.

Данные исследования показали, что в оптических спектрах пленок нанокompозитов ПДГС/SiO<sub>2</sub> и ПДГС/TiO<sub>2</sub> проявляются те же полосы и, следовательно, те же конформации полимерных цепей, что и в случае спектров композитов ПДГС/СБА-15. Однако характер проявления этих конформаций и их процентный вклад изменяются (рис. 1, 5, 6). Например, в спектре ФЛ нанокompозитов при комнатной температуре наблюдаются полосы с максимумами 342 и 380 нм, что позволяет их отнести к полимерным цепям в гош-конформации и агрегатам. Природа полос в спектре ФЛ пленок нанокompозитов ПДГС/пористые пленки подтверждена также по

температурной зависимости ФЛ. Показано, что при повышении температуры от 15 К интенсивность полосы при 360 нм уменьшается и исчезает при 260 К (рис. 6). При этом в спектре увеличивается интенсивность полосы при 342 нм. Этот характер температурной зависимости интенсивностей полос в спектрах ФЛ аналогичен изменениям, наблюдаемым в спектрах ФЛ композитов ПДГС/СБА-15 [9], что позволяет отнести полосы при 342 и 360 нм в спектре нанокompозитов к электронным переходам из полимерных цепей в гош-и транс-конформациях. Следует подчеркнуть, что в спектре ФЛ нанокompозитов ПДГС/SiO<sub>2</sub> и ПДГС/TiO<sub>2</sub> полоса агрегатов является самой интенсивной.

Таким образом, при внедрении ПДГС в пористые пленки SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> полимерные цепи образуют, в основном, агрегаты. Это основная особенность, по которой свойства этих композитов существенно отличаются от свойств ранее исследованных композитов ПДГС/СБА-15. Отличие связано, по-видимому, с тем, что, как было показано ранее [14, 16], мезопористый кремнезем СБА-15 (синтезированный с использованием того же темплата — Pluronic P123, но без нанесения на субстрат) характеризуется гораздо более высокой степенью упорядоченности. Другими словами, пористая структура тонких пленок, нанесенных на субстрат, менее упорядочена, чем индивидуальный материал, из-за сильного влияния субстрата, которое приводит к разрушению упорядоченной структуры на стадиях сушки и термообработки пленок [14]. Тот факт, что поры пленки с одной стороны замкнуты субстратом, может создавать дополнительные пространственные затруднения для проникновения в пору длинной полимерной цепи ПДГС (длина полимерной цепи около 50 нм, что сопоставимо с глубиной пор). В этом случае концы полимерных цепей, выходящие из пор, могут образовывать агрегаты. Взаимодействие отдельных сегментов полимерных цепей может привести к их самоорганизации и ориентации. В связи с этим можно предположить, что эти ориентированные сегменты, образующие агрегаты, имеют транс-конформацию, и лишь малая часть сегментов полимерных цепей имеет гош-конформацию. Если наше предположение верно, то для длинноволновой полосы ФЛ в спектре ПДГС/пористые пленки должен наблюдаться термохромный переход. Это подтверждено экспериментально при повышении температуры образца от 293 до 330 К. Действительно, при повышении температуры интенсивность полосы ФЛ с максимумом 380 нм уменьшается, а интенсивность полосы гош-конформации с максимумом 340 нм увеличивается (в статье не приводится).

Второй отличительной особенностью исследуемых нанокompозитов является весьма нетривиальная зависимость интенсивности полосы ФЛ агрегатов от температуры (рис. 6). Напомним, что ее интенсивность сначала немного падает при увеличении температуры

до  $T = 200$  К, а затем начинает расти вплоть до  $T = 310$  К, когда агрегаты начинают разрушаться. Возможно, такой необычный рост интенсивности полосы агрегатов связан с образованием дополнительного количества агрегатов из изолированных полимерных цепей, имеющих транс-конформацию, в процессе транс-гош термомеханического перехода.

Следует подчеркнуть, что интенсивность ФЛ ПДГС/ $\text{TiO}_2$  композита значительно меньше, чем для ПДГС/ $\text{SiO}_2$  композита. Тушение излучения полимера на поверхности оксида титана связано с процессом переноса электрона от фотовозбужденной молекулы полимера к электронно-акцепторным центрам, какими являются координационно-ненасыщенные ионы титана и кислородные вакансии [20, 21].

#### 4. ВЫВОДЫ

Приготовлены нанокompозиты кремнийорганический полимер поли(ди-*n*-гексилсилан)-ПДГС/пористые пленки оксидов кремния и титана и исследованы процессы локализации полимерных цепей в порах и природа их конформаций.

Существенное внимание уделено исследованию температурной зависимости оптических спектров пленок нанокompозитов в интервале температур 15–310 К, а также изменению показателей преломления пленок нанокompозитов относительно пористых пленок.

Доказана локализация полимерных цепей в ограниченном объеме пор, а также существование в порах трех пространственно-независимых центров полимеров.

Отличительной особенностью пленок нанокompозитов является преимущественное образование агрегатов относительно других конформаций полимерных цепей. Отмечен необычный рост интенсивности этой полосы в области температур 200–310 К, что впервые наблюдается для нанокompозитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины (грант М-139/2009).

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ebihara, S. Matsushita, S. Koshihara et al., *J. Lumin.*, **43**: 72 (1997).
2. S. Hoshino, K. Furukawa, K. Ebata, J. Brey, and H. Suzuki, *J. Appl. Phys.*, **88**: 3408 (2000).
3. C.-G. Wu and T. Bein, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**: 2269 (1994).
4. F. Marlow, K. Hoffmann, W. Hill, and J. Kornatovski, and J. Caro, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**: 2277 (1994).
5. J. Wu, A. F. Gross, and S. H. Tolbert, *J. Phys. Chem.*, **103**: 2374 (1999).

6. A. H. Suzuki, H. Meyer, S. Hohino et al., *J. Appl. Phys.*, **78**: 2684 (1995).
7. A. Fuyii, K. Yoshimoto, M. Yoshida et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**: 1365 (1995).
8. N. Ostapenko, N. Kozlova, S. Suto, and A. Watanabe, *Fiz. Nizk. Temp.*, **32**: 1363 (2006).
9. A. Dementjev, V. Gulbinas, L. Valkunas et al., *J. Phys. Chem.*, **111**: 4717 (2007).
10. N. Ostapenko, N. Kozlova, A. Dementjev et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **483**: 98 (2008).
11. S. Mimura, H. Naito, Y. Kanemitsu et al., *J. of Organometallic Chemistry*, **611**: 40 (2000).
12. A. Dementjev, V. Gulbinas, L. Valkunas et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **408**: 327 (2007).
13. K. Kazlauskas, A. Dementjev, V. Gulbinas et al., *Chem. Phys. Lett.*, **465**: 261 (2008).
14. G. V. Krylova, Yu. I. Gnatyuk, N. P. Smirnova et al., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **50**: 216 (2009).
15. R. M. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light* (Moscow: Mir: 1981).
16. A. M. Gunko, V. V. Turov, A. V. Turov et al., *Cent. Eur. J. Chem.*, **5**: 420 (2007).
17. M. Shimizu, S. Suto, T. Goto, A. Watanabe, and M. Matsuda, *Phys. Rev. B*, **63**: 073403 (2001).
18. M. M. Despotopoulov, C. V. Frank, R. D. Miller et al., *Macromolecules*, **28**: 6687 (1995).
19. Y. Matsuura, K. Kumon, N. Tohge et al., *Thin Solid Films*, **422**: 4 (2002).
20. G. Staruch, N. Smirnova, A. Eremenko et al., *Theoret. Experim. Chem.*, **37**: No. 2: 100 (2001).
21. A. Kathiravan, V. Anbazhagan, M. Asha Jhonsi, and R. Renganathan, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **222**, No. 4: 647 (2008).