

# 导电高聚物 MP-PPV 的 ps 吸收谱研究\*

杨继平

(合肥工业大学应用物理系, 230009)

S.Rentsch

(德国耶拿·夫里德里希-席勒大学物理系)

**提要:** 我们研究了在 ps 紫外脉冲激发下, 导电高聚物 MP-PPV 溶液及薄膜的瞬态吸收谱。来自极化子和双极子的四个瞬态吸收带, 在被稀释的 MP-PPV 溶液中被观察到, 这些元激发的产生、迁移和衰变受不同实验条件的影响。

**关键词:** 导电高聚物, 极化子, 双极化子, ps 吸收谱

## Picosecond absorption spectroscopic studies on a conducting polymer MP-PPV

*Yang Jiping*

(Department of Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei)

*S. Rentsch*

(Department of Physics, Friedrich-Schiller-University, Jena, Germany)

**Abstract:** We have studied transient absorption of the conducting polymer MP-PPV in solution and film after picosecond UV pulse excitation. Four transient absorption bands have been observed in dilute solution and assigned to polarons and bipolarons. Generation, transport and decay of these elementary excitations are influenced by experimental conditions.

**Key words:** conducting polymer, polaron, bipolaron, picosecond absorption spectrum

### 一、引 言

导电高聚物由于它潜在的广泛应用而吸引了许多物理和化学工作者日益增长的兴趣。对于象聚噻吩 PT(polythiophene)、聚三甲基噻吩 P3MT(Poly(3-Methylthiophene))和聚对苯乙炔 PPV(Poly(Phenylene-Vinylene))这类基态非简并的导电高聚物, 近年来人们已进行了许多研究<sup>[1~3]</sup>。而聚对苯乙炔的衍生物由于它的可溶性、高温下的稳定性及无论是化学掺杂还是光激发后, 它的电导都被提高了许多个数量级<sup>[4]</sup>而受到了人们特别重视。

早期研究初步表明<sup>[5]</sup>, 用苯取代的聚对苯乙炔衍生物在光激发后, 存在着光致激发的极化子、双极化等元激发, 并导致瞬态的光致感应的电子跃迁的亚带隙吸收。Poly(1,4-Phenylene-

收稿日期: 1990年2月26日; 修改稿收到日期: 1991年4月17日。

\* 本工作是在德国耶拿·夫里德里希-席勒大学物理系完成的。

1-Phenyl-Vinylene)(MP-PPV)]在早期的研究中还没被涉及。与早期研究中所涉及的其它用苯取代的聚对苯乙炔衍生物相比较,MP-PPV 具有最简单的化学结构。

本文用 ps 吸收谱的方法研究导电高聚物 MP-PPV 在各种不同的样品条件下[溶液(稀、浓)薄膜],光致感应的元激发是否具有共同的特点及这些元激发在瞬态的产生、迁移和衰变过程。这些元激发瞬态行为的研究将有助于对导电高聚物的导电机制和光学非线性的认识。

## 二、实 验

### 2.1. 样品的特点

MP-PPV 的平均分子量为  $\bar{M}_n = 14200$ 。它的化学结构见图 1 右上角。无掺杂和无光激

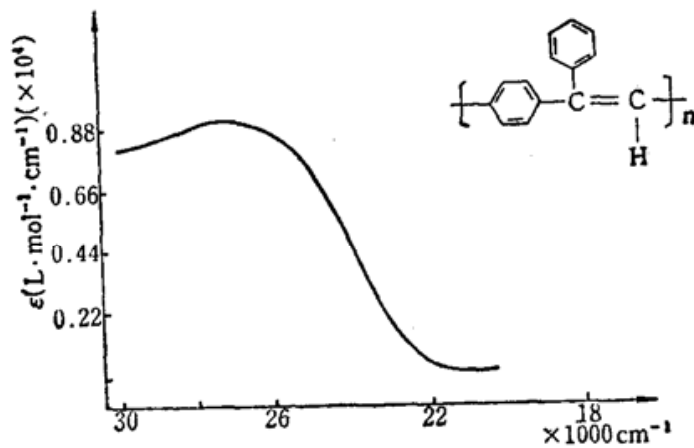


Fig. 1 Stationary absorption spectrum and chemical structure of conducting polymer MP-PPV

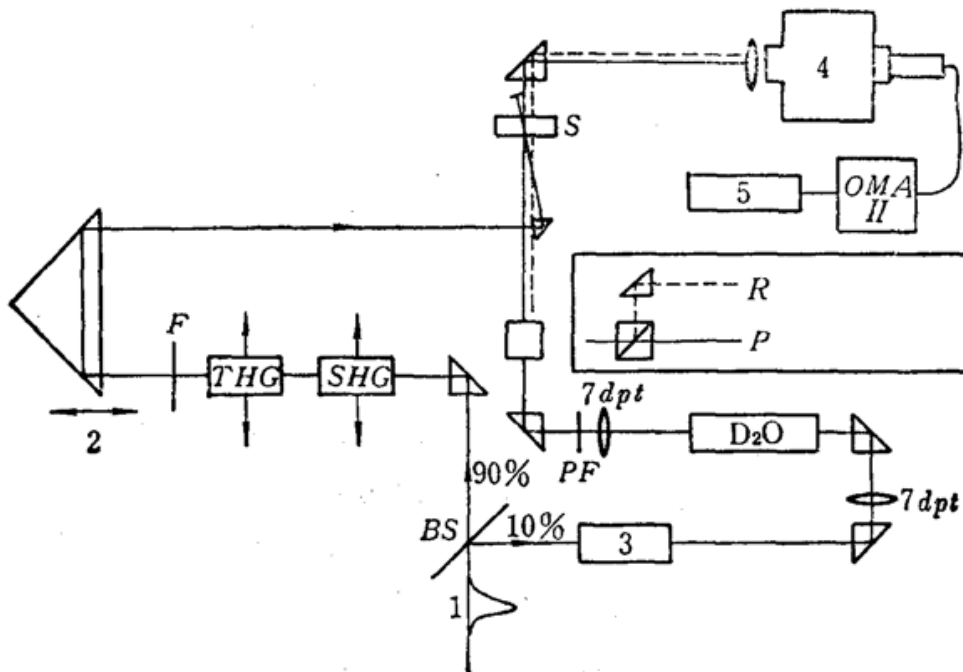


Fig. 2 Schematic diagram of picosecond absorption spectroscopy  
 1—a light pulse with 6ps was received after the pulses train of a Nd-phosphate glass laser were selected and amplified with a two-stage optically pumped amplifier; 2—time delay; 3—third amplifier; 4—spectrometer, 5—X-Y recorder; BS—beam splitter, F—filter; PF—polarizer; S—sample; R—reference beam; P—probe beam

发的导电高聚物 MP-PPV 在甲苯溶液中静态吸收谱(图 1)表明, 它的吸收范围仅在紫外部分, 吸收带底的能量值是  $2.75 \text{ eV}$  (在消光系数极值处的十分之一, 即  $0.7 E_{\max}$  处)。

## 2.2 实验装置

实验装置如图 2 所示。染料锁模的掺钕磷酸盐玻璃激光器产生脉冲间隔约为  $8 \text{ ns}$  的脉冲串, 经单脉冲选择和二级放大后, 得到脉宽为  $6 \text{ ps}$ 、能量约  $10 \text{ mJ}$ 、波长为  $1.054 \mu\text{m}$  的单脉冲。二级放大后的输出光束经分束片(BS)将其分成二束——激发光束和检测光束, 其能量之比为  $9:1$ 。检测光束再经过一级放大(3)后, 以约  $10^{11} \text{ W/cm}^2$  的光强被聚焦到重水( $\text{D}_2\text{O}$ )中, 激起一个约  $420 \sim 920 \text{ nm}$  宽的、脉宽仍为  $6 \text{ ps}$  的白光脉冲。再经分束棱镜将其分成测量(P)和参考(R)光束。测量光束是通过样品激发区的。样品的激发是由激发光束来完成的。根据样品的静态吸收谱, 激发波长或是基波的倍频光(SHG;  $527 \text{ nm}$ ), 或是三次谐波(THG;  $351 \text{ nm}$ )。在激发光路中, 使用了时间延迟装置(2), 从而可调节用于检测的白光脉冲与激发脉冲之间的时间延迟, 以测量样品被激发后各个时间延迟点的吸收谱(直至  $\text{ns}$ )。借助于光学多道分析仪(OMAI), 根据样品被激发和非激发时的透射率测量, 光密度差  $\Delta D(\lambda, t)$  被计算。在光激发后的各个延迟时间点的光密度差  $\Delta D$  谱反映了光致激发的元激发态的形成和衰变。由于激发能量的波动, 在每一个时间点记录了 20 个脉冲, 以给出一个  $\Delta D$  谱的平均值, 其误差约  $5 \sim 10\%$ 。

## 三、结果和讨论

我们研究了在甲苯中的导电高聚物 MP-PPV 的稀、浓溶液及薄膜。

图 3 描述被稀释的 MP-PPV 溶液( $0.032 \text{ mg/ml}$ )在 UV 超短脉冲激发后, 由检测脉冲记录的在 4 个时间点的瞬态吸收谱。

根据 MP-PPV 在用不同的  $\text{SbCl}_5$  浓度掺杂后所得到的静态吸收谱, 则带有单电荷或双电荷的被离子化的高分子链段(即极化子或双极化子)的吸收光谱带位置可以被确定<sup>[6(a), (b)]</sup>。这些光谱带的位置由 ESR 的测量得到进一步的证实, 当掺杂浓度增加时, 自旋浓度是显著减少的, 这正相应于双极化子(即带有双电荷的高分子链段)的形成。因此, 由掺杂我们可以确定出极化子、双极化子在带隙中的位置, 对于极化子:  $E_1 \approx 0.60 \text{ eV}$ ,  $E_2 \approx 2.0 \text{ eV}$ ,  $E_3 \approx 1.45 \text{ eV}$ ; 而双极化子:  $E_1 \approx 0.80 \text{ eV}$ ,  $E_2 \approx 1.70 \text{ eV}$ <sup>[6(a)]</sup>(图 4)。

由于瞬态光谱的复杂性, 给瞬态元激发的隙态位置的确定, 带来了一定的困难。但在聚乙炔中, 通过红外激活吸收的测量, 表明红外吸收无论是在掺杂还是在光致感应的聚乙炔中是相同的。这就说明在光激发下, 在导电高分子链上形成了与掺杂的导电高分子类似的激发态、孤子或者极化子和双极化子。因此, 由光致感应产生的元激发——极化子与双极化子——其在带隙中的位置, 应与掺杂光谱所确定的隙态位置有类似性。并且, 不同的光致元激发也应有不同的产生、衰变等时间行为。为了确定衰变时间, 我们假设元激发是含有两个指数函数分量的衰变过程, 从而根据衰变时间及掺杂谱所得出的结论, 我们在瞬态的吸收谱中确定了 4 个吸收带:  $\text{NIR}_1$ : ( $924 \sim 877$ )  $\text{nm}$ ;  $\text{NIR}_2$ : ( $807 \sim 784$ )  $\text{nm}$  和  $\text{R}_2$ : ( $691 \sim 668$ )  $\text{nm}$  三个带具有快的上升前沿( $\text{NIR}_1$  带除外)和快的衰变时间; 而  $\text{R}_1$  带( $761 \sim 714 \text{ nm}$ )有着慢的上升前沿, 相对于  $\text{NIR}_2$  和  $\text{R}_2$  带有大约  $10 \text{ ps}$  的延迟, 但  $\text{R}_1$  带的衰变却是慢的, 从图 5 我们可清楚地看到这点。

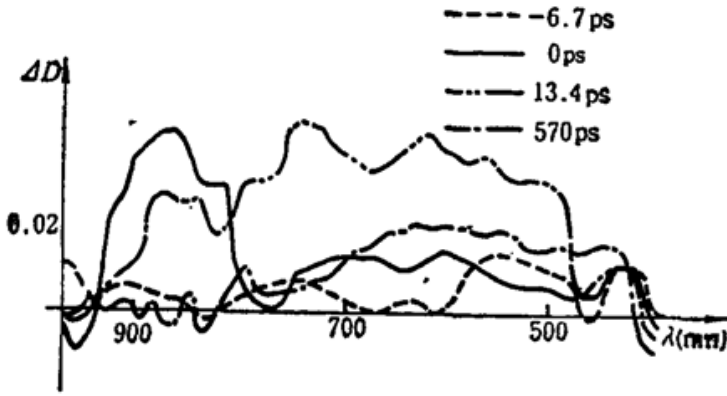


Fig. 3  $\Delta D$ -spectra of MP-PPV in toluene (0.032mg/ml) after UV pulses excitation

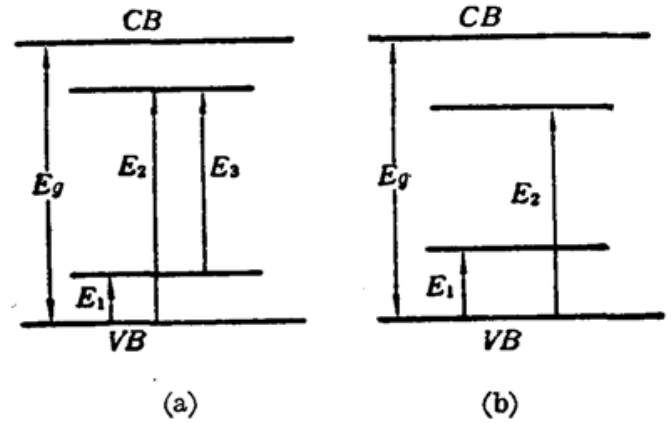


Fig. 4 (a) Absorptions of positive polaron ( $P^+$ ); (b) Absorption of Bipolaron ( $BP^{++}$ )

在  $t=362$  ps 时, 唯有处在  $R_1$  带 761 nm 处的  $\Delta D$  值, 仍具有与  $t=260$  ps 几乎相同大小的值, 而其它波长处显著地减小到接近于零。

在我们的时间分辨范围内, 早于荷电极化子产生的元激发, 例如中性双极化子等不能被观察到, 而极化子的形成是在 fs 到 ps 的范围内<sup>[7]</sup>, 因此, 我们把来自于极化子吸收极值作为时间零点。这也是在我们时间分辨的范围内可以被确定的。又由于极化子还有一个两个隙态间的跃迁  $E_3$ <sup>[8]</sup>(图 4), 因此我们把 NIR<sub>2</sub> 和 R<sub>2</sub> 带分别归于极化子的  $E_3$  和  $E_2$ (图 4)。由于与双极化子相联系着的高聚物分子链的畸变要强于极化子, 因此, 导致一个在带隙中更深局域的隙态, 即极化子的  $E_2$  大于双极化子的  $E_2$ , 而  $E_1$  则反之(图 4)。

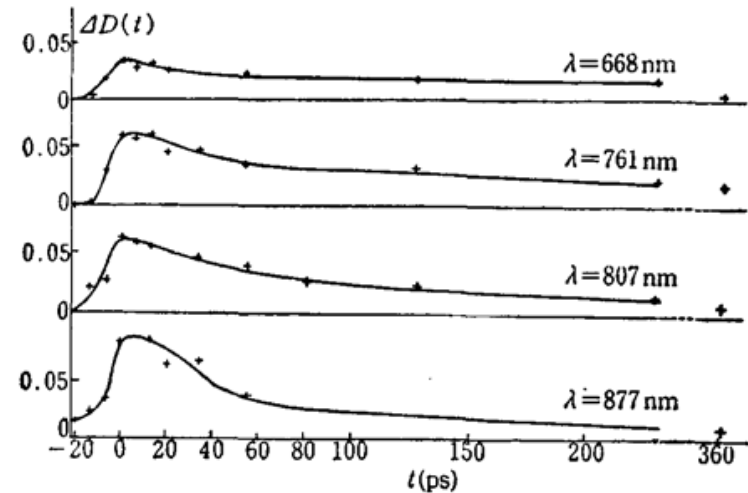


Fig. 5 Time dependence of  $\Delta D$ -curves at various wavelengths

又由于双极化子是由同一链上的两个极化子形成的, 因此, 在极化子和双极化子之间存在一个形成时间上的延迟, 应该是合理的。而且, 在 PT, P3MT 中及掺杂的 PPV 衍生物中已证实, 长寿命的载流子是双极化子<sup>[1,2]</sup>。因而我们把相对于极化子带 (NIR<sub>2</sub> 和 R<sub>2</sub> 带) 具有时间延迟、较长寿命且在带隙中能量位置低于 R<sub>2</sub> 带的 R<sub>1</sub> 带归于双极化子。NIR<sub>1</sub> 带具有与 NIR<sub>2</sub> 与 R<sub>2</sub> 带相类似的寿命, 但这个带相对于 NIR<sub>2</sub> 与 R<sub>2</sub> 带也有约 10 ps 的时间延迟。如果考虑到样品是一个被稀释的溶液 (0.032 mg/ml), 我们仍把这个带归于一个负极化子的两个隙态间的吸收, 即负极化子 ( $P^-$ ) 的  $E_3$ 。因为荷电的极化子是通过链间激发形成的, 因此, 在光激发后, 当电子向邻近的链“跃迁”或“迁移”时, 空穴极化子, 即正极化子业已形成; 而在电子“跃迁”或“迁移”后形成的负极化子, 由于在被稀释的溶液中链间距的增大, 导致负极化子的形成明显地迟于正极化子形成 (约 10 ps)。但是, 这种现象在浓溶液 (0.18 mg/ml) 和薄膜中并没有观察到。然而极化子与双极化子吸收极值之间的时间延迟却同样存在于浓溶液及薄膜中, 其延迟时间仍约为 10 ps。

将图 2 与受主 ( $SbCl_5$ ) 和施主 ( $K^+$ ) 分别掺杂的 MP-PPV 吸收谱的迭加(图 6)相比较, 在

光激发的瞬态吸收谱中, 一个在约 880 nm 处的强烈的吸收峰不出现在化学掺杂的吸收谱中, 且恰恰是个凹谷。正如上面所讨论的, 在 880 nm 附近的光谱是来自极化子的隙态间的跃迁, 这个强烈的跃迁与理论上的期待是相符的<sup>[8]</sup>。由于极化子是非长寿命的载流子, 因此, 这个强烈的吸收峰不出现在化学掺杂的静态吸收谱中。此结果与极化子-双极化子模型是不矛盾的。

双极化子带的弛豫时间无论在稀、浓 MP-PPV 溶液或它的薄膜中都有二个组分: 一个快组分, 一个慢组分。其原因在于极化子与双极化子吸收带是相互交迭的, 这也正是分析瞬态吸收谱的困难之所在。因此, 在瞬态吸收谱中, 很难在每一时刻看到界线分明的来自于不同元激发的吸收带。尽管如此, 在  $t=228$  ps 时(图 3), 我们还是能清楚地看到三个吸收带, 带的光谱位置也基本上与我们前面的分析是一致的。极化子、双极化子吸收带的交迭不仅在我们的实验结果中得到反映, 例如双极化子吸收带中, 处在两带交迭边缘处的双极化子寿命(在  $\lambda=761$  nm 处  $\tau_2=498$  ps, 在  $\lambda=714$  nm 处  $\tau_2=537$  ps), 明显地短于带的中心处( $\lambda=738$  nm)的  $\tau_2=808$  ps, 而且在计算机模拟中也进一步得到证实, 在双极化子中的快组分实际上是受具有快衰变的极化子带的影响。

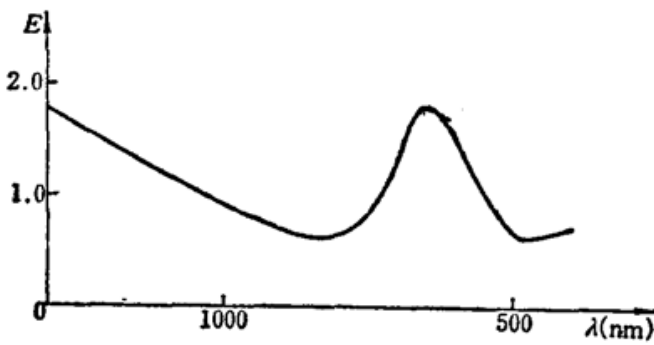


Fig. 6 Sum of absorption spectrum by  $\text{SbCl}_5$ - and  $\text{K}^+$ -doping

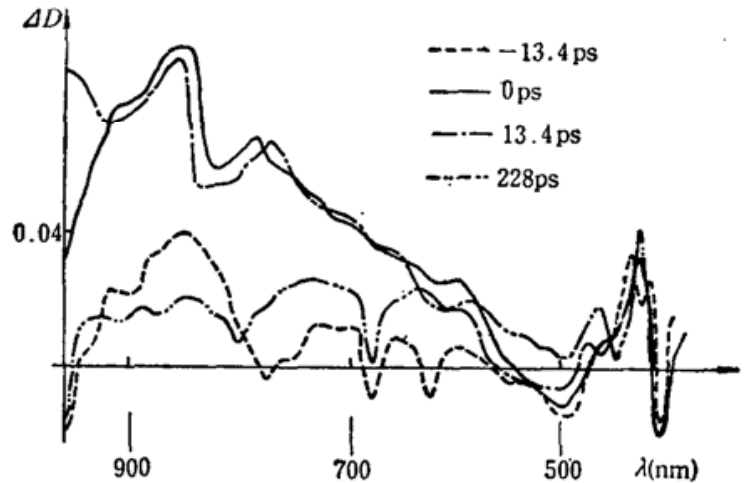


Fig. 7  $\Delta D$ -spectra of MP-PPV film after UV pulse excitation

MP-PPV 溶液与薄膜之间一个明显的区别是, 在薄膜中, 极化子带具有更快的上升前沿。在  $-6.7$  ps 时, 处在 900 nm 的  $\Delta D$  值几乎是零(图 7), 但在 0 ps 已是最大值。但在 MP-PPV 的溶液中(0.032 mg/ml)(图 3), 在  $-13.4$  ps 时, 在 880 nm 处的  $\Delta D$  值却几乎是在 0 ps 时的极大值的一半。由于在薄膜中的平均链间距是大大地短于溶液中的链间距, 因此, 由链间激发而形成的极化子在薄膜中可以更快地形成。

感谢 Dr. J. Opfermann 所提供的样品及 H. Chosroujan 在实验中的合作。

### 参 考 文 献

- 1 Z. Vardeny *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 671 (1986)
- 2 N. Colaneri *et al.*, *Phys. Rev. B*, **36**, 7964 (1987)
- 3 D. D. C. Bradley, *Synthetic Metals*, **29**, E121 (1989)
- 4 H. H. Hörhold *et al.*, *Z. Chem.*, **27**, 126 (1987)
- 5 S. Rentsch *et al.*, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **18**, 101 (1988)
- 6 (a) H. H. Hörhold *et al.*, *Z. Chem.*, **27**, 126 (1987); (b) H. H. Hörhold *et al.*, 3. Tagung Festkörperphysik Dresden, Dec., 2. -6. 1984; (c) 杨继平, 博士论文, 耶拿, 1989 年
- 7 W. P. Su, J. R. Schrieffer, *Proc. Nat Acad. Sci. USA*, **77**, 5626 (1980)
- 8 K. Fesser *et al.*, *Phys. Rev. B*, **27**, 4804 (1983)