

# 导电聚合物 P3MT 的荧光光谱

袁仁宽 黄振春 郑有焯  
(南京大学物理系)

唐文国 李自元 沈学础  
(中国科学院上海技术物理研究所)

1987 年 6 月 26 日收到

## 提 要

本文报道了导电聚合物 P3MT 的荧光光谱及其随样品掺杂浓度、激光强度和温度的变化。实验表明在基态非简并的导电聚合物 P3MT 中可同时存在三种不同的辐射跃迁：电子-空穴的带间直接复合，激子复合以及带边和双极化子能级之间的辐射跃迁。

## 一、引 言

光致发光光谱是研究固体中元激发态以及辐射跃迁过程的有力手段,被广泛应用.近年来此方法已被用来研究导电聚合物.属准一维体系的导电聚合物和三维半导体有很大的差别<sup>[1,2]</sup>.人们在导电聚合物的发光光谱研究中观察到一些有趣的现象.前期最引人注目的结果是顺式聚乙炔和反式聚乙炔光学性质的差异. Lanchlan 等人<sup>[3]</sup>观察到用光子能量为 2.54eV 的激光照射样品时,顺式聚乙炔有峰值位置约在 1.9eV 的很宽的发光带;而反式聚乙炔中发光讯号极其微弱.可是光电导测量结果正好相反,在顺式聚乙炔中观察不到光电导而在反式聚乙炔中却观察到光电导.他们认为,在基态简并的反式聚乙炔中,荷电的光生孤子和反孤子可自由运动,成为光生载流子,产生光电导;另一方面,正因为它们可自由移动,所以相遇而复合的几率很小,发光很弱.然而,在基态非简并的顺式聚乙炔中,带相反电荷的一对光生孤子和反孤子彼此束缚,不能产生光电导;另一方面束缚的孤子-反孤子的复合几率很大,因此能发出较强的荧光.随后, Imhoff 等人<sup>[4]</sup>报道了他们在聚乙炔中观察到低于 1.6eV 的近红外发光讯号,其能量位置随着聚乙炔由顺式向反式过渡由约 1.5eV 变化到约 1.2eV,且讯号强度逐渐减弱. Yoshino 等人<sup>[5,6]</sup>所获得的结果和 Imhoff 等人的结果基本一致,只是能量位置有些不同,并且实验证明聚乙炔中近红外发光讯号不仅在 4416 Å 的激光照射下可发生,而且在 He-Ne 6328 Å 的激光照射下亦可发生,并提出这很可能是由样品中较短的聚乙炔嵌段中光生孤子和反孤子相距不远,有一定的几率复合而发光.然而人们注意到,不同研究组报道的测试结果不尽相同,有的相差甚大.其中样品的质量和样品的制备工艺起着重要作用,不能忽视杂质和缺陷的影响. Iwakane 等人<sup>[7]</sup>曾研究过反式聚乙炔样品经过不同处理(例如不同时间、不同强度的

激光照射和氧化等)后所引起的发光特性的变化,但未给出物理机制。

在以往的导电聚合物研究中,人们较多地注重聚乙炔的研究。可是,除反式聚乙炔外,几乎所有的导电聚合物,包括顺式聚乙炔,都是基态非简并的。而顺式聚乙炔却很不稳定,易转变成反式聚乙炔,故很难获得全顺式聚乙炔样品。为了更好地了解基态非简并的导电聚合物材料的发光特性,有必要研究其它非简并基态导电聚合物材料的荧光光谱。Poly(3-Methyl Thiophene)——P3MT 是一种性能十分稳定的非简并基态导电聚合物。本文即研究其荧光光谱及发光特性。

## 二、实验方法

本文所研究的样品是用电化学方法在金衬底上制备成的导电聚合物 P3MT 薄膜,如此制得的样品是全掺杂的 P 型 P3MT,呈黑色。可用电化学方法将样品中的杂质部分或全部移去,使之成为部分掺杂或中性样品。随着杂质浓度的降低,样品逐步由黑色向淡红色过渡。有关样品的制备和化学处理的细节如文献[8]所述。P3MT 的分子式和化学结构如图 1 所示。经扫描电子显微镜测量,样品厚度为 1.8—2.2 $\mu\text{m}$ 。

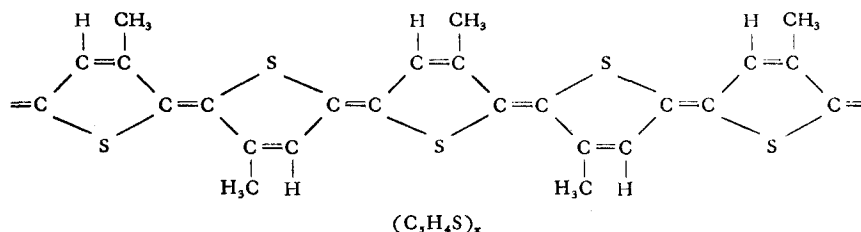


图 1 P3MT 的分子式和化学结构

测量光致发光光谱时,样品置于液氮光学恒温器内,温度可从 77K 连续改变到室温。激发光源是 Ar<sup>+</sup> 激光器 5145 Å 谱线,经透镜聚焦后照射到样品表面,光斑尺寸约为 0.3mm。在光路中插入不同的衰减片,以改变激光功率。来自样品的辐射由  $f = 600\text{mm}$  的光栅单色仪、冷却的 SI 光电倍增管、电流前置放大器以及锁相放大器组成的系统进行检测。

## 三、结果与分析

图 2 给出 77K 温度下中性(不掺杂)(谱线 *a*)、低掺杂(9.2%)(谱线 *b*)、高掺杂(20.2%)(谱线 *c*)和全掺杂(41.6%)(谱线 *d*) P3MT 样品,在 5145 Å 激光光束的照射下产生的发光光谱。从图 2 中的谱线可以清楚地看出,除了在全掺杂样品中几乎完全观察不到发光讯号(见图 2 中谱线 *d*)外,在中性、低掺杂和高掺杂样品中都能分别观察到 *A*, *B*, *C*, *D* 和 *F* 五个峰(见图 2 中的 *a*, *b*, *c* 三个样品的发光光谱)。将该三个样品发光光谱中的 *F* 峰( $F_a$ ,  $F_b$ ,  $F_c$ )与相同的三个样品的光调制反射光谱<sup>[9]</sup>中亚带隙谱峰的能量位置相比较,可以看到,发光光谱中 *F* 峰的波长值和光调制反射谱中亚带隙谱峰的能量值相对应,它们随掺杂浓度的变化规律相同,都随掺杂浓度的增加而升高。由此可见,

P3MT 中  $F_a$ ,  $F_b$  和  $F_c$  发光讯号是由禁带中的双极化子能级和能带之间的电子辐射跃迁

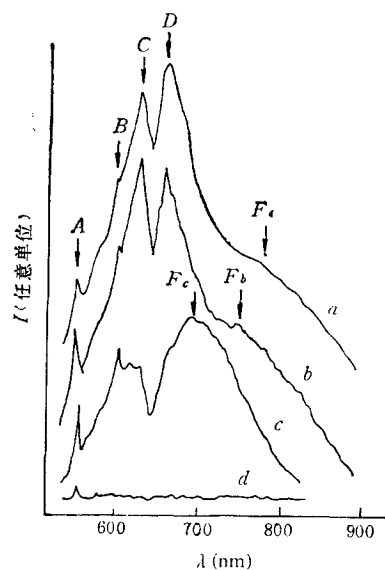


图2 77K 时不同掺杂浓度 P3MT 样品的发光光谱

引起的。样品中的双极化子可以由掺杂诱导产生,也可以由光诱导产生<sup>[9,10]</sup>。由于离化杂质对双极化子有“钉扎”作用<sup>[9,10]</sup>,所以在不同掺杂情况下, $F$ 峰位置稍有不同。图3为掺杂 P3MT 样品中能带及禁带中能级示意图<sup>[11]</sup>,其中  $E_c$ ,  $E_v$  为导

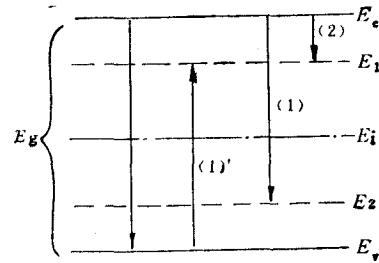


图3 掺杂 P3MT 样品中能带及禁带中能级示意图

带底和价带顶;  $E_1$ ,  $E_2$  为禁带中的一对双极化子能级,它们在禁带中的位置基本上是对称的。发光过程是位于较高能量状态的电子跃迁到较低能量状态时放出光子的过程。对于高掺杂 P 型 P3MT 样品来说,其主要的元激发态是带正  $2e$  电荷的双极化子,  $E_1$  和  $E_2$  能级都是空着的,因此  $F$  峰所对应的电子跃迁过程应该是电子从导带底跃迁到  $E_2$  能级的过程,如图3中的过程(1);而在光调制反射谱中亚带隙讯号应对应于电子从价带顶跃迁到  $E_1$  能级的过程,即图3中的过程(1)'. 实验结果表明,发光光谱中的  $F_c$  峰的能量位置和光调制反射谱中亚带隙谱峰的能量位置相近,这说明  $E_1$ ,  $E_2$  能级在禁带中的位置是基本上对称的,这和理论预计相符。至于电子由导带底跃迁到  $E_1$  能级的发光过程(即图3中的过程(2)),由于其光子能量已超过本测量系统所允许的波长范围,故未能观察到。

图2中的谱峰C的能量位置(约  $1.95\text{eV}$ )接近于 P3MT 的禁带宽度  $E_g$ (约  $2.0\text{eV}$ ),且不因掺杂浓度的改变而改变。这是由光生自由电子、空穴的复合而引起的发光<sup>[4,5]</sup>,其 Stocks 位移量约为  $0.05\text{eV}$ 。P3MT 与电解液接触界面的光生电流谱直接证明了 P3MT 中光生自由电子、空穴的存在<sup>[12]</sup>。然而,在一维分子链中,光生电子、空穴很容易相遇,或形成极化子,或形成激子,或直接复合而发光,故寿命很短。所以参与光生电流过程的光生自由电子、空穴的数目  $\Delta n$  很小,光生电流只有  $nA$  的量级,而自由的光生电子、空穴却可以有相当的几率直接复合发光。

图2中谱峰D的能量位置(约  $1.85\text{eV}$ )比 P3MT 的禁带宽度  $E_g$  约低  $0.10\text{--}0.15\text{eV}$ ,且不随样品的掺杂情况而改变。我们认为D发光讯号可能是由光生电子、空穴所产生的激子的复合而引起的。从激子的束缚能不因样品是否掺杂而改变可以初步推断,即使在掺杂 P3MT 样品中也仍然以自由激子的形式出现,它们并不束缚在离化杂质的周围,这也许是由于离化杂质已被它所“钉扎”的带有相反电荷的双极化子包围,从而大大削弱它对中性激子的束缚作用。

图 2 中能值大于禁带宽度, 线宽较窄的谱峰 *A* (约 2.2eV) 和谱峰 *B* (约 2.05eV), 其峰值位置都不随样品的掺杂情况改变, 并和 Lanchlan 等人在顺式聚乙炔中观察到的大于带隙的两个谱峰相似, 可能是由多级 Raman 过程引起的<sup>[3]</sup>. 对于全掺杂 P3MT 样品几乎观察不到谱结构, 这与 PT 和 PP 吸收光谱的测量结果<sup>[13,14]</sup>. 以及 P3MT 的光调制反射谱的测量结果<sup>[9]</sup> 相似, 是因为很强的自由载流子效应掩盖了其它跃迁过程.

P3MT 的激光诱导发光讯号的强度明显地随激光光强的增加而增加, 但各谱峰的能量位置不因光强的改变而改变, 如图 4 中的谱图所示. 我们将中性 P3MT 发光光谱中的 *C* 发光讯号的强度  $I_c$  和激光光强  $P_1$  的依赖关系示于图 5 中. 图 5 中圆点为实验点, 实线为二次曲线  $I_c = \alpha P_1^2$  ( $\alpha$  为一常数). 由图 5 可知, 发光讯号 *C* 的强度  $I_c$  随光强的增加基本上按二次曲线的规律上升. 这是合理的. 按照直接复合统计, 可以求得在非平衡情况下电子、空穴的净复合率为<sup>[15]</sup>:

$$U_{\text{复合}} = r_{\text{复合}} \Delta n (n_0 + p_0 + \Delta n). \quad (1)$$

其中  $n_0$  和  $p_0$  为平衡电子和空穴浓度,  $\Delta n$  为光生电子空穴浓度,  $r_{\text{复合}}$  为复合系数. 在一维体系 P3MT 样品中, 平衡电子、空穴浓度本来就很少, 对于中性样品则更加如此, 因此, 很容易满足大注入条件  $\Delta n, \Delta p \gg n_0, p_0$ . 于是(1)式可简化为

$$U_{\text{复合}} \simeq r_{\text{复合}} \Delta n^2. \quad (2)$$

可以认为光生电子、空穴浓度  $\Delta n$  正比于激光强度  $P_1$ , 所以由光生电子、空穴直接复合引起的发光讯号的强度  $I_c$  和光强  $P_1$  之间应有如下关系:

$$I_c \propto P_1^2. \quad (3)$$

图 5 所示的实验结果正与该二次方规律十分相近.

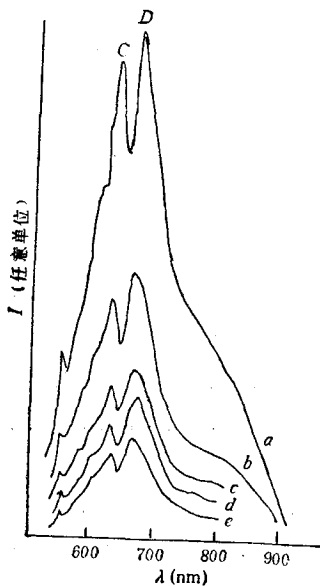


图 4 77K 时中性 P3MT 样品在不同强度激光照射下的发光光谱 *a* 为 114mW; *b* 为 88mW; *c* 为 46mW; *d* 为 32mW; *e* 为 24mW

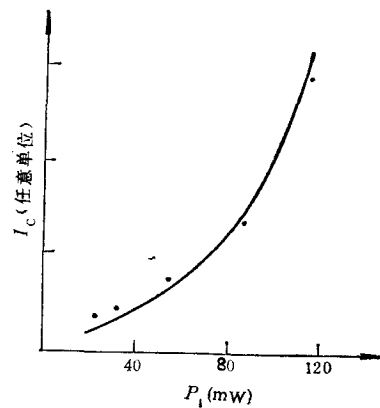


图 5 图 4 中 *C* 发光讯号的强度  $I_c$  随激光光强  $P_1$  的变化

在不同温度下对低掺杂 P3MT 样品测得的发光光谱如图 6 所示. 比较不同温度下的

谱图可以看出, 谱峰的能量位置基本上不随温度改变, 但 C 峰强度和 D 峰强度之比  $I_C/I_D$  随着温度升高略有增加. 这或许是因为在较高温度下 P3MT 中的部分激子被热解离, 同时使自由电子空穴数增加, 从而导致  $I_C/I_D$  上升.

#### 四、结 束 语

本文给出 P3MT 样品的荧光光谱及其随掺杂浓度、激光强度和温度的变化. 实验结果表明, P3MT 样品在  $5145 \text{ \AA}$  激光的照射下, 由于光子能量大于其禁带宽度  $E_g$ , 故产生大量电子、空穴, 这些光生电子、空穴可通过三种途径辐射跃迁而发光. 第一种途径是光生电子、空穴直接复合发光. 大部分光生电子、空穴在同一分子链中产生, 它们相遇而复合的几率很大, 因此有较强的直接带间复合发光; 第二种途径是通过激子而复合发光. 在同一分子链上光生电子、空穴在相遇时也有相当的几率形成激子, 然后这些光生激子自身复合而发光; 第三种途径是光生电子、空穴和双极化子相互作用引起发光. 本文不仅对非简并基态导电聚合物 P3MT 的发光过程进行了研究, 而且也为基础非简并导电聚合物中离化杂质对双极化子的“钉扎”作用提供了进一步的实验证明.

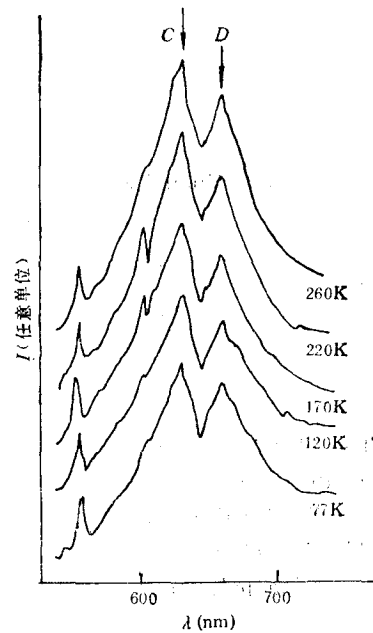


图 6 不同温度下低掺杂 P3MT 样品的发光光谱

本文所用原始全掺杂 P3MT 样品由美国 Sandia 国家实验室提供, 在此表示感谢.

#### 参 考 文 献

- [1] E. M. Conwell, *Physics Today*, (1985), June, 46.
- [2] 孙 鑫, *物理学进展*, **5**(1985), 467.
- [3] L. Lanchlan, S. Elemad, T-C. Chung, A. J. Heeger and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev.*, **B24**(1981), 3701.
- [4] E. A. Imhoff, D. B. Fitchen and R. E. Stahlbush, *Solid State Commun.*, **44**(1982), 329.
- [5] K. Yoshino, S. Hayashi, T. Sakai, Y. Inuishi, H. Kato and Y. Watanable, *Japan. J. Appl. Phys.*, **21**(1982), 1653.
- [6] K. Yoshino, S. Hayashi, K. Hatori and Y. Watanable, *Solid State Commun.*, **46**(1983), 583.
- [7] K. Iwakana, P. Knoll, H. Kuzmamy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **117**(1985), 255.
- [8] R. K. Yuan (袁仁宽), D. Peramirage, M. Tomkiewicz, D. S. Ginley, *J. Electrochem. Soc.*, **134**(1987), 886.
- [9] 袁仁宽、沈学础, M. Tomkiewicz, D. S. Ginley, *物理学报*, **36**(1987), 1161.
- [10] Z. Vardeny, E. Ehrenfreund, O. Brafman, M. Nowak, H. Schaffer, A. J. Heeger and F. Wull, *Phys. Rev. Lett.*, **56**(1986), 671.
- [11] K. Fesser, A. R. Bishop and K. K. Campbell, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 4804.
- [12] 袁仁宽、黄振春, D. Peramunage, M. Tomkiewicz, D. S. Ginley, *半导体学报*, 待发表.
- [13] J. L. Bredas, J. C. Scott, K. Yakushi and G. B. Street, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 1023.
- [14] T. C. Chung, J. H. Kaufman, A. J. Heeger and F. Wudl, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 702.
- [15] 叶良修, *半导体物理学(上册)*, 高等教育出版社, 261 页.

## PHOTOLUMINESCENCE OF POLY (3-METHYL THIOPHENE) —P3MT

YUAN REN-KUAN    HUANG ZHEN-CHUN    ZHENG YOU-DOU

*(Department of Physics, Nanjing University)*

TANG WEN-GUO    LI ZI-YUAN    SHEN XUE-CHU

*(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica)*

### ABSTRACT

The photoluminescence spectra of conducting polymer P3MT with different doping densities at different excitation intensities and temperatures are reported. It is demonstrated experimentally that there are three kinds of radiative transitions, i.e., direct interband transition, recombination of exciton and radiative transition between polaron level and edge of band for the conducting polymer P3MT with nondegenerate ground state.