

СЕЛЕКТИВНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКИ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

М.А.Дробижев, В.М.Кобрянский, М.Н.Сапожников*

*Физический институт им.П.Н.Лебедева РАН
117924 Москва, Россия*

** Институт химической физики им.Н.Н.Семенова РАН
117977 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 3 января 1996 г.

Осуществлено селективное лазерное возбуждение люминесценции тонкой пленки π -сопряженного полимера поли(*p*-фенилена) при комнатной температуре. Монохроматическое возбуждение становится селективным лишь при возбуждении в области длинноволнового крыла спектра поглощения, что проявляется в смещении спектра люминесценции с частотой возбуждения. Результаты экспериментов интерпретированы на основе модельных расчетов.

PACS 71.35.+z, 78.66.-w

Метод селективного возбуждения люминесценции, первоначально развитый для изучения однородных спектров примесных ионов и молекул в аморфных и кристаллических матрицах [1,2], в последнее время также успешно применяется в исследованиях оптических свойств сопряженных полимеров [3-6]. Было обнаружено [3-6], что спектр люминесценции полимерных пленок при гелиевой температуре не зависит от частоты возбуждения, если она превышает некоторую эффективную частоту локализации экситонов, а при возбуждении ниже этой частоты спектр смещается с частотой возбуждения.

В настоящей работе мы выполнили селективное лазерное возбуждение тонкой пленки π -сопряженного полимера поли(*p*-фенилена) при комнатной температуре, в отличие от экспериментов с другими полимерами [3-6], которые проводились при гелиевой температуре. Селективное возбуждение осуществляется через широкие фононные полосы (ФП), так как бесфононные линии в нашей системе отсутствуют вследствие сильного электрон-фононного взаимодействия.

Люминесценция возбуждалась отдельными линиями непрерывного аргонового лазера (Lexel, 4Вт) в области от 514.5 до 457.9 нм (рис.1) и регистрировалась на спектрометре ДФС-52 с разрешением 0,1 нм. В области 430-300 нм люминесценция возбуждалась на различных длинах волн (рис.1) излучением ксеноновой лампы (150Вт), выделяемым монохроматором спектрофлуориметра JY3 (Jobin Yvon), и регистрировалась на этом спектрофлуориметре с разрешением 2 нм. Спектры возбуждения люминесценции регистрировались на спектрофлуориметре с тем же разрешением. Лазерное возбуждение осуществлялось также при температуре 10 К. В этом случае образцы исследовались в оптическом гелиевом криостате. Полимерные пленки на кварцевых подложках приготавливались вакуумным напылением и имели толщину 100 нм.

Наши эксперименты показали, что положение спектра люминесценции не зависит от длины волны монохроматического возбуждения, перестраиваемой в области от 300 до 430 нм. Это демонстрируется на рис.1, где приведены спектр

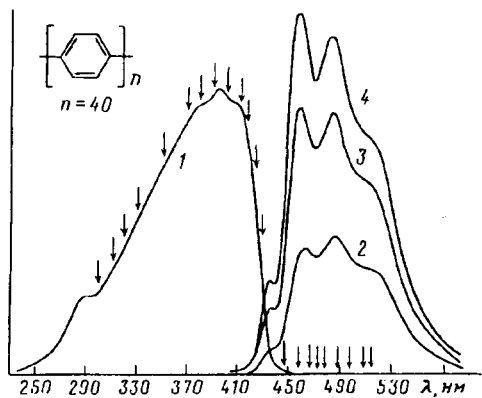


Рис.1. Спектр возбуждения люминесценции (1) и спектры люминесценции (2 - 4) пленки поли(*p*-фенилена) при комнатной температуре. Спектр возбуждения регистрировался на длине волны 485 нм. Спектры люминесценции возбуждались на длинах волн 310 (1), 350 (2) и 390 нм (3). Стрелками указаны длины волн возбуждения, использованные в экспериментах. Жирной стрелкой указан порог локализации. Слева приведена структурная формула поли(*p*-фенилена)

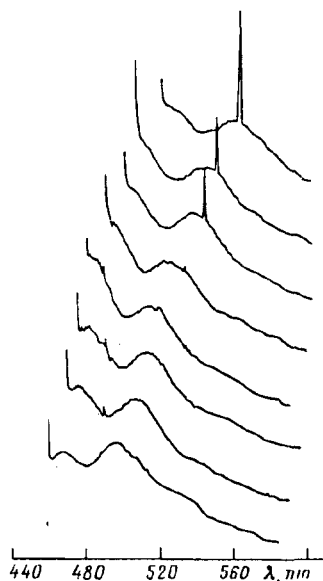


Рис.2. Спектры люминесценции пленки поли(*p*-фенилена), селективно возбуждаемые при комнатной температуре на разных частотах в области длинноволнового крыла спектра поглощения (рис.1). Все спектры нормированы на единицу (узкие пики на трех верхних спектрах - линии рамановского рассеяния от кварцевой подложки)

возбуждения люминесценции и спектры люминесценции поли(*p*-фенилена) при возбуждении на длинах волн 310, 350 и 390 нм. Спектр люминесценции при комнатной температуре состоит из четырех полос с максимумами на 435, 460, 485 и 516 нм. Спектр возбуждения люминесценции не зависит от длины волны регистрации и является бесструктурным.

При возбуждении люминесценции отдельными линиями аргонового лазера в диапазоне от 457.9 до 514.5 нм в области длинноволнового крыла спектра поглощения поли(*p*-фенилена) (рис.1) спектр люминесценции начинает линейно смещаться с частотой возбуждения (рис.2). Спектры на рис.2 хорошо аппроксимируются тремя гауссианами, при этом гауссовы ширины двух первых полос $\sigma = 450 \text{ см}^{-1}$.

Особенность наблюдаемого селективного возбуждения люминесценции состоит в том, что спектр смещается медленнее, чем перестраиваемая частота лазера ν_{ex} , в результате чего при уменьшении частоты лазерной линии она постепенно приближается к коротковолновой полосе люминесценции и становится резонансной с ней при $\nu_{ex} = 20140 \text{ см}^{-1}$ (рис.2 и 3).

Общая картина зависимости положения двух полос люминесценции (с максимумами на 460 и 485 нм на рис.1) от частоты возбуждения, перестраиваемой

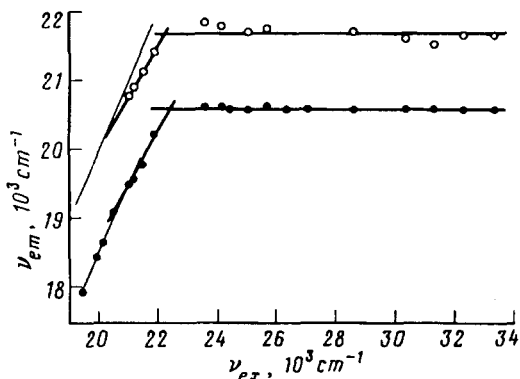


Рис.3. Зависимости положения двух вибронных полос в спектре люминесценции пленки поли(*p*-фенилена) при комнатной температуре от частоты возбуждения (тангенс угла наклона тонких прямых $k = 1$)

в широкой области, показана на рис.3. Зависимость частоты максимума $\nu_{\epsilon m}$ коротковолновой полосы от частоты лазера $\nu_{\epsilon x}$, перестраиваемой в области от 21839 до 21155 см^{-1} , описывается прямой линией с тангенсом угла наклона $k = 0.75 \pm 0.05$. Пересечение этой прямой с горизонтальной прямой даст эффективную пороговую частоту, равную 22400 см^{-1} , ниже которой монохроматическое возбуждение становится селективным.

Смещение длинноволновой полосы было исследовано в более широком диапазоне перестройки частоты лазера от 21839 до 19436 см^{-1} . Этот диапазон можно разделить на две области, в которых смещение полосы хорошо аппроксимируется линейными зависимостями с различными k . В высокочастотной области $\nu_{\epsilon x}$ от 21839 до $\nu_c = 20900 \text{ см}^{-1}$ $k = 0.8 \pm 0.05$, а при $\nu_{\epsilon x} < 20900 \text{ см}^{-1}$ $k = 0.98 \pm 0.05$.

При охлаждении полимерной пленки до гелиевой температуры полосы люминесценции немного сужались и в спектре проявлялись новые слабо разрешенные широкие полосы. Узкие бесфононные линии не наблюдались при лазерном возбуждении. Описанные выше зависимости положения полос люминесценции от частоты возбуждения также наблюдались и при гелиевой температуре.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Исследованная полимерная пленка представляет собой неоднородную систему, образованную длинными полимерными молекулами (см. структурную формулу поли(*p*-фенилена) на рис.1), которые ориентированы некоторым образом на кварцевой подложке. Хромофорами являются сегменты полимерной цепочки, длина которых, называемая эффективной длиной сопряжения, гораздо меньше полной длины полимерной цепочки [3–6]. Неоднородное уширение спектров поглощения и люминесценции определяется разбросом длин сегментов, вызванных различными химическими дефектами, и степенью упорядоченности полимерных цепочек на подложке.

Распределение частот электронных переходов хромофоров описывается широкой функцией неоднородного распределения (ФНР). В отличие от примесных систем с низкой концентрацией примесных центров, в полимерной пленке происходит быстрый перенос энергии вдоль полимерной цепочки или между цепочками при возбуждении любых сегментов, кроме тех, которые соответствуют длинноволновому крылу ФНР. В этой области частот, расположенной ниже некоторой эффективной пороговой частоты (или порога локализации ν_{loc} [3–6]), достаточно далеко отстоящей от центра ФНР, плотность электрон-

ных состояний низкая и поэтому перенос энергии между хромофорами не происходит или малоэффективен.

При возбуждении пленки поли(*p*-фенилена) выше частоты $\nu_{loc} = 22400 \text{ см}^{-1}$ происходит быстрая релаксация электронной энергии в нижнее локализованное экситонное состояние, из которого наблюдается люминесценция после внутримолекулярной колебательной релаксации. В этом случае монохроматическое возбуждение не является селективным и положение спектра не зависит от частоты возбуждения (рис.3).

Лазерное возбуждение в области длинноволнового крыла спектра поглощения ниже ν_{loc} является селективным, так как в этой области хромофоры не взаимодействуют друг с другом и люминесценция связана с непосредственно возбужденными хромофорами.

Наблюдаемое линейное смещение спектра люминесценции с $k < 1$ в зависимости от ν_{ex} соответствует модельным расчетам спектров люминесценции примесных центров при селективном возбуждении через фононные полосы [7,8]. В случае ФНР и ФП, описываемых гауссианами со стандартными отклонениями σ и σ_{pb} , смещение вибронных полос люминесценции при сканировании частоты лазера в области неоднородной полосы поглощения описывается формулой [7,8]

$$\nu_{em} = \nu_{ex}/(n^2 + 1) - \Delta(n^2 + 2)/(n^2 + 1) - \Omega, \quad (1)$$

где $n = \sigma_{pb}/\sigma$, Δ - стоксов сдвиг и Ω - частота внутримолекулярного колебания. Следовательно, скорость сдвига вибронной полосы определяется отношением ширины ФП и ФНР. Ширина вибронной полосы при таком возбуждении уменьшается до величины

$$\sigma_{em} = [(\sigma^{-2} + \sigma_{pb}^{-2})^{-1} + \sigma_{pb}^2]^{1/2} \quad (2)$$

по сравнению с шириной $(\sigma^2 + \sigma_{pb}^2)^{1/2}$, наблюдаемой при широкополосном возбуждении [7,8].

Таким образом, изученный спектральный диапазон возбуждения можно разделить на три области (рис.3): 1) $\nu_{ex} > \nu_{loc}$, широкая область, в которой доминируют процессы быстрой релаксации и поэтому частота излучения не зависит от частоты возбуждения; 2) $\nu_c < \nu_{ex} < \nu_{loc}$, область линейной зависимости ν_{em} от ν_{ex} с тангенсом угла наклона $k < 1$, определяемым отношением ширины ФП и ФНР, и 3) $\nu_{ex} < \nu_c$, область линейной зависимости с $k = 1$. Кроме того, между областями 1) и 2) должна существовать узкая переходная область нелинейной зависимости ν_{em} от ν_{ex} , в которой перенос энергии постепенно уменьшается.

Используя уравнение (1) в области 2), где $k = 0.8$, получаем $n = \sigma_{pb}/\sigma = 0.5$. Подставляя в уравнение (2) значение $\sigma_{em} = 450 \text{ см}^{-1}$, найденное из спектров на рис.2, получаем $\sigma_{pb} = 340 \text{ см}^{-1}$ и $\sigma = 680 \text{ см}^{-1}$. Линейная зависимость ν_{em} от ν_{ex} с $k = 1$ в области 3) может быть связана с тем, что крыло ФНР описывается экспонентой Урбаха. Наши расчеты показали, что в этом случае $k = 1$.

Так как порог локализации $\nu_{loc} = 22400 \text{ см}^{-1}$ расположен на 2200 см^{-1} ниже максимума ФНР, то это значит, что локализация экситонов наступает при возбуждении на частоте, лежащей на 3.2σ ниже этого максимума, где относительная плотность экситонных состояний падает до значения $6 \cdot 10^{-3}$.

Итак, в статье продемонстрировано применение метода селективного возбуждения люминесценции через фононные полосы для изучения переноса энергии оптического возбуждения в полимерной пленке при комнатной температуре. Этот метод можно использовать для исследования спектральной диффузии в неупорядоченных молекулярных системах с произвольной силой электрон-фононной связи (полимерных пленках и многоатомных молекулах в аморфных и кристаллических матрицах) в широком диапазоне температур от температуры жидкого гелия до комнатной и выше.

-
1. *Laser Spectroscopy of Solids*, Eds. W.M.Yen and P.M.Seltzer, Berlin: Springer, 1981.
 2. R.M.Macfarlane and R.M.Shelby, *J. Lumin.* **36**, 179 (1987).
 3. U.Rauscher, H.Bässler, D.D.C.Bradley, and M.Hennecke, *Phys. Rev. B* **42**, 9830 (1990).
 4. U.Rauscher and H.Bässler, *Macromolecules* **23**, 398 (1990).
 5. A.Elschner, R.F.Mahrt, L.Pautmeier et al, *Chem. Phys.* **150**, 81 (1991).
 6. H.Bässler, V.Brandli, M.Deussen et al., *SPIE* **2362**, 8 (1995).
 7. М.Н.Сапожников, *ДАН СССР* **287**, 839 (1986).
 8. М.Н.Сапожников, *Опт. и спектр.* **61**, 33 (1986).