

电场作用下高分子中自陷束缚激子的极化^{*}

傅柔励 叶红娟

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

李 蕾 傅荣堂 缪 健 孙 鑫

(复旦大学李政道物理学综合实验室, 物理系, 上海 200433)

张志林

(上海大学嘉定分校材料学院, 上海 201800)

(1997 年 6 月 23 日收到)

用同时计入电场、对称破缺项 t_e 和电子-晶格相互作用的紧束缚模型研究了电场作用下高分子中的自陷束缚激子. 发现电场使高分子中自陷束缚激子内电荷发生转移, 出现极化. 极化程度随场强增加, 也与 t_e 有关. 并发现 $t_e \leq 0.1 \text{ eV}$ 时, 双激子态表现出反向极化特性, 这一特性可根据极化的量子力学理论得到理解; 对高分子的自陷束缚激子, 其禁带中央附近存在两个靠得很近的定域电子态即上定域态和下定域态, 用微扰论说明了上定域态是反向极化而下定域态为正向极化; 双激子态即上定域态被占而下定域态空着, 当 t_e 不大时, 双激子态的极化就是反向的.

PACC: 7138; 7860F

1 引 言

自 1990 年英国剑桥大学发现高分子的电致发光现象^[1]后, 高分子电致发光器件的研制已取得快速发展, 现在的发光强度在 2.5 V 电压下已达 1000 cd/m^2 , 寿命长达几千小时^[2], 已接近实用. 目前存在的最大问题是发光机理尚不清楚^[3]. 要解决机理问题必须根据高分子的特性来进行研究, 这方面已开展了许多理论工作, 如用组态相互作用、投影算符、格林函数等不同方法^[4-6]从理论上研究了电致发光高分子中的激子. 但是这些理论工作只研究不加外电场时激子的性质, 而电致发光是在电场作用下进行的, 尤其考虑到高分子不同于常规无机材料, 它是一维体系, 具有特征性的低维不稳定性^[7], 额外的电子-空穴必然引起低维体系键结构的畸变, 形成自陷束缚激子——极化子激子^[8]或非线性激子^[9]. 在电场作用下, 高分子中激子的行为是否仍与常规无机材料中的一样? 要搞清高分子电致发光机理, 第一步必须搞清电场对高分子中自陷束缚激子的影响. 本文对此作了研究, 发现电场作用下高分子中的自陷束缚激子会发生电荷转移, 出现极化. 本文研究了这种极化现象, 并对其起因作了初步探讨.

^{*} 国家自然科学基金和国家高技术研究发展计划资助的课题.

2 方 法

高分子材料中电子-晶格耦合是主要的相互作用, 并且近邻间的跳跃最重要. 把高分子看成由 N 个格点组成的有限链, 文献[10]用电子-晶格耦合的紧束缚模型研究了不计电场且具有简并基态结构的高分子. 考虑到电致发光高分子具有非简并基态结构, 为此, 本文在文献[10]已用过的哈密顿量基础上加上由非简并基态结构引起的对称破缺项^[4], 同时沿链方向加一个均匀外电场 E , 则由外电场引起的第 n 格点上的附加势能为

$$H'_n = eEnaC_{n,s}^+ C_{n,s} \quad (1)$$

因此电场作用下, 具有非简并基态结构高分子的电子哈密顿量为

$$H_e = - \sum_{n,s} [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n) + (-1)^n t_e] (C_{n+1,s}^+ C_{n,s} + HC) + \sum_n H'_n, \quad (2)$$

其中 t_e 是对称破缺项, 反映了两个键所处的环境不同, 从而导致 u_n 为 u_0 和 $-u_0$ 时, 体系能量不同, 即非简并基态结构^[11]. C^+ 和 C 分别是产生和湮没算符, a 是晶格常量的二分之一, 本工作中 $a = 0.122 \text{ nm}$. 参量 $t_0 = 2.5 \text{ eV}$, $K = 2100 \text{ eV/nm}^{-2}$ 取自文献[10]. 体系弹性能为

$$H_{\text{elastic}} = \frac{1}{2} K \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \sum_n K' (u_{n+1} - u_n), \quad (3)$$

式中的线性项是为了解决 Su-Schrieffer-Heeger (缩写为 SSH) 模型^[12]中电子能量变化与位移 u_n 成线性关系, 弹性能变化却与 u_n 成平方关系而引起链的塌缩问题^[10,13]. 本工作取 $N = 100$, 文献[10]指出 100 个格点组成的链 $K' = -1.25032 \alpha$.

令 $\phi_n = (-1)^n u_n$, 则键长变化 $u_{n+1} - u_n = (-1)^{n+1} (\phi_n + \phi_{n+1})$, 设体系静态平衡位形为 $\{\phi_n^0\}$, 使其略微偏离平衡位置, 则 $\phi_n(t) = \phi_n^0 + \delta\phi_n$. 在 $\delta\phi_n \ll \phi_n^0$ 时, 可用量子力学微扰论把体系总能在 $(\{\phi_n^0\})$ 附近展开, 近似到二级项,

$$H = H_e + H_{\text{elastic}} = E_0(\{\phi_n^0\}) + \sum_m A_m(\{\phi_n^0\}) \delta\phi_m + \frac{1}{2} \sum_{m,n} B_{mn}(\{\phi_n^0\}) \delta\phi_m \delta\phi_n. \quad (4)$$

物理上关心的是最低能态, 要求 $A_m = 0$, 由此得自洽方程

$$(-1)^n (\phi_n + \phi_{n+1}) = \frac{2\alpha}{K} \sum_{\mu}^{\text{occ.}} Z_{n,\mu} Z_{n+1,\mu} + K'/K, \quad (5)$$

其中电子波函数系数 $Z_{n,\mu}$ 来自电子本征方程

$$H_e \sum_n Z_{n,\mu} |n\rangle = \epsilon_{\mu} \sum_n Z_{n,\mu} |n\rangle. \quad (6)$$

联立求解方程组(1)–(6)就可得到不同强度电场作用下, 体系在最低能态时格点原子位形分布、电子波函数和体系总能的自洽解.

3 主要结果及讨论

3.1 高分子中的自陷束缚激子及其能级分布

用上述方法分别求出基态(价带满, 导带空), 在导带底放一电子价带顶放一空穴(情

况(1))和在导带底放两个电子价带顶放两个空穴(情况(2))这三种不同情况下体系的最低能态.图 1 示出在这三种情况的最低能态下键长变化随格点原子的分布,其中细线表示基态,虚线表示具有一个额外电子-空穴对的情况(1),粗线代表具有两个额外电子-空穴对的情况(2).图 1 表明额外的电子-空穴对引起高分子中晶格结构的局域畸变.而引起这晶格局域畸变的额外电子-空穴本身又落进这局域的晶格畸变势场中,从而成为电子-空穴的自陷束缚态^[8,9].由于电子-空穴的束缚态实质就是激子,因此情况(1)可简称为单激子态,情况(2)可简称为双激子态.

自陷束缚激子的形成不仅导致晶格畸变,也引起电子态变化:使原价带顶能级和原导带底能级从原连续能带分离进入禁带中央附近,成为定域能级——自陷束缚能级,如图 2 所示.本文取 100 个格点,则原价带顶为 ϵ_{50} 能级,原导带底为 ϵ_{51} 能级.

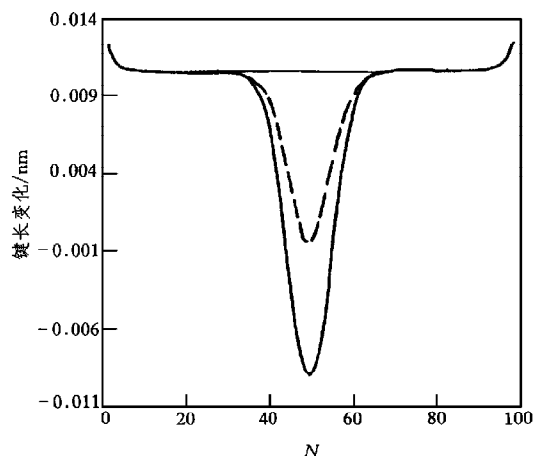


图 1 键长变化随格点原子的分布

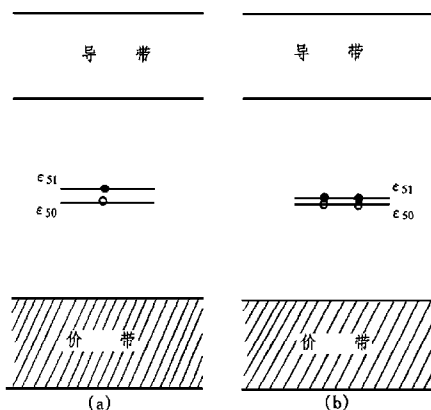


图 2 自陷束缚激子的能级分布 (a) 为单激子态; (b) 为双激子态

3.2 自陷束缚激子的格点电荷密度分布

格点电荷密度分布

$$\rho_n = \sum_{\mu}^{\text{occ.}} |Z_{n,\mu}|^2.$$

不加电场时,无论单激子态还是双激子态的格点电荷密度分布与基态时一样,处处是电中性.说明不加电场时,高分子中自陷束缚激子中的电子和空穴的分布在束缚区内是相同的.

加电场后,发现电场使自陷束缚激子中格点电荷发生转移,导致电荷密度分布变化,出现极化.极化程度随电场强度增加而增强.同时发现对单激子态,在 $t_e = 0.1 \text{ eV}$, $E \geq 5 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$, 格点原子位形将发生很大变化:自陷束缚激子分离成两个正负极化子(这时两个正负极化子的能量比一个自陷束缚激子的能量更低),该结果与强电场下激子离解导致发光猝灭的实验结果^[14]相符.本文讨论激子的极化,因此本文中电场强度最高只取到 $1 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$.

图 3 和图 4 分别示出 $t_e = 0.05$ (粗线) 和 0.1 eV (细线), $E = 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时 (本文中电场方向均沿 N 增加的方向) 单激子态和双激子态的格点电荷密度分布, 图 3 和图 4 中已减去了在相同场强下基态对应的电荷密度分布.

图 3 表明单激子态是正常极化, 即正电荷沿电场方向转移, 负电荷逆电场方向转移. 值得注意的是图 4 显示双激子态是反向极化, 即正电荷逆电场方向转移, 而负电荷顺电场方向转移. 比较 $t_e = 0.05$ 和 0.1 eV 时的情况: 从图 3 可见单激子态极化程度随 t_e 变化不明显; 图 4 表明随 t_e 增大, 双激子态反向极化程度迅速减少.

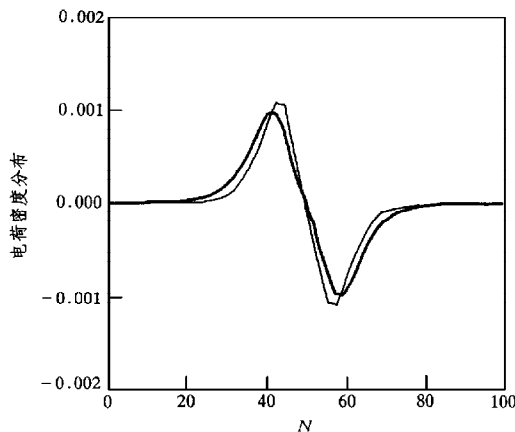


图 3 单激子态的格点电荷密度分布

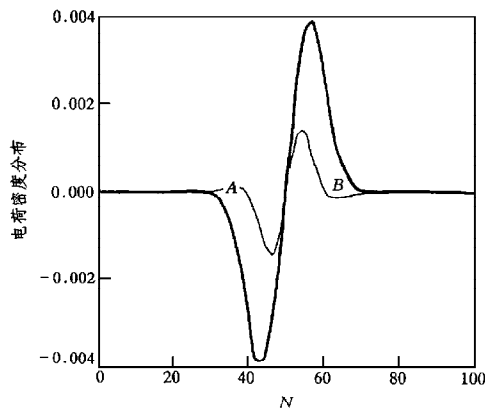


图 4 双激子态的格点电荷密度分布

3.3 自陷束缚激子在电场中的电荷转移量

根据体系的电荷密度分布, 可求得电场下的电荷转移量, 发现它们与 t_e 有关.

单激子态的情况是: 同样在 $E = 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时, $t_e = 0.2 \text{ eV}$, 电荷转移量为 -0.0102 电子电荷; $t_e = 0.1 \text{ eV}$, 电荷转移量为 -0.0124 电子电荷; $t_e = 0.05 \text{ eV}$, 电荷转移量为 -0.0128 电子电荷. 非简并基态结构高分子的单激子态总是正向极化.

双激子态的电荷转移量随 t_e 的减少而明显增大: 如同样在 $E = 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 电场强度下, $t_e = 0.2 \text{ eV}$ 时双激子的电荷转移量为 -0.022 电子电荷; $t_e = 0.1 \text{ eV}$ 时电荷转移量为 $+0.00569$ 电子电荷; $t_e = 0.05 \text{ eV}$ 时电荷转移量为 $+0.0345$ 电子电荷; $t_e = 0.001 \text{ eV}$ 时电荷转移量为 $+0.8237$ 电子电荷 (其中正号表示反向极化). 值得注意的是双激子态在 $t_e < 0.1 \text{ eV}$ 时表现出反向极化的极化特性.

为揭示这种极化现象的物理起因, 我们分析了电子态的波函数, 观察到对单激子态和双激子态, 它们的电子能级对应的波函数很类似, 且在电场作用下, 波函数的变化方式也一样. 进一步考虑到单激子态与双激子态的相同处是: 其中代表价带的能级 (本文中为 1—49 能级) 均填满. 单激子与双激子态的不同处是在形成自陷束缚激子时所引起的禁带中央附近局域电子能级 (本文中为 ϵ_{50} 和 ϵ_{51} 能级) 的填充情况不同, 对单激子态, ϵ_{50} 和 ϵ_{51} 能级各有一个电子; 而对双激子态, ϵ_{50} 能级上没有电子, ϵ_{51} 能级上有两个电子. 为此我们着重研究 ϵ_{50} 和 ϵ_{51} 这两个定域能级所对应的波函数在电场下的变化.

3.4 禁带中央附近定域电子态($\epsilon_{50}, \epsilon_{51}$)的极化情况及讨论

我们的计算表明,在电场作用下 ϵ_{50} 对应的波函数总是正向极化, ϵ_{51} 能级对应的波函数总是反向极化. 为了清楚起见, 图 5 和图 6 分别给出 ϵ_{50} 和 ϵ_{51} 能级对应的波函数, 其中 (a) 为 $t_e=0, E=0$, (b) 为 $t_e=0, E=10^5 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$, (c) 为 $t_e=0.05 \text{ eV}, E=0$, (d) 为 $t_e=0.1 \text{ eV}, E=0$ 时的情况.

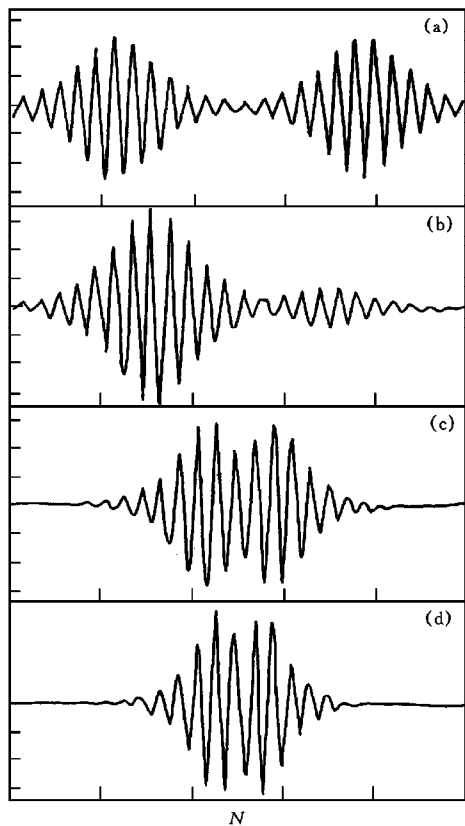


图 5 ϵ_{50} 能级波函数

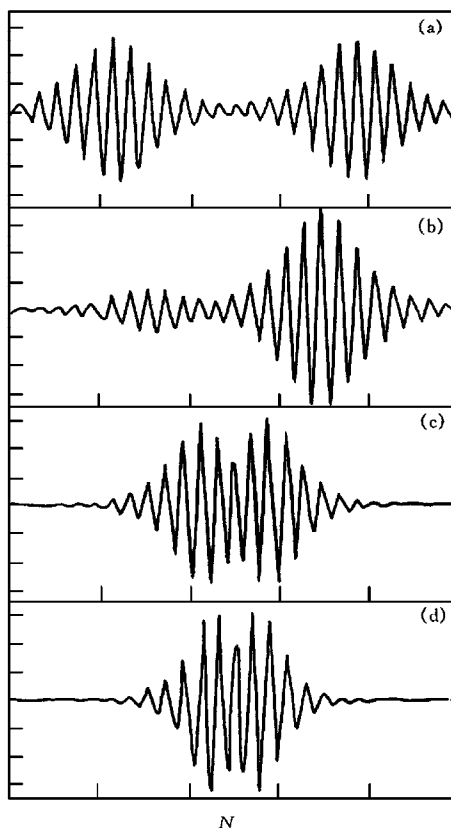


图 6 ϵ_{51} 能级波函数

为什么禁带中央偏下的一个定域能级(ϵ_{50})对应的波函数在电场作用下是正向极化, 而禁带中央偏上的一个定域能级(ϵ_{51})对应的波函数在电场作用下是反向极化? 这可用极化的量子力学理论予以定性说明. 设电场作用下的哈密顿量为

$$H = H_0 + H', \quad (7)$$

其中 H' 是电场引起的微扰,

$$H' = -\mathbf{P}E, \quad (8)$$

式中 $\mathbf{P}$ 是体系的极化矢量, $\mathbf{P} = -\int \rho(\mathbf{x}) \mathbf{x} d\mathbf{x}$. 薛定谔方程为

$$H_0 \phi_\mu^0 = \epsilon_\mu^0 \phi_\mu^0, \quad H \phi_\mu = \epsilon_\mu \phi_\mu. \quad (9)$$

根据微扰论, 计入一级修正的波函数为

$$\psi_{\mu} = \psi_{\mu}^0 + \sum_{\nu}' \frac{H'_{\mu\nu}}{\epsilon_{\mu} - \epsilon_{\nu}} \psi_{\nu}^0, \quad (10)$$

其中求和时不计 $\mu = \nu$ 项. 把 $H'_{\mu\nu} = -\mathbf{P}_{\mu\nu} \mathbf{E}$ 代入(10)式

$$\psi_{\mu} = \psi_{\mu}^0 - \sum_{\nu}' \frac{\mathbf{P}_{\mu\nu} \mathbf{E}}{\epsilon_{\mu} - \epsilon_{\nu}} \psi_{\nu}^0. \quad (11)$$

第 μ 个能级上的极化可写成

$$\mathbf{P}_{\mu} = \langle \psi_{\mu} | \mathbf{P} | \psi_{\mu} \rangle, \quad (12)$$

把波函数(11)式代入(12)式, 则

$$\mathbf{P}_{\mu} = \langle \psi_{\mu}^0 | \mathbf{P} | \psi_{\mu}^0 \rangle - \mathbf{E} \sum_{\nu}' \frac{2 | \mathbf{P}_{\mu\nu} |}{\epsilon_{\mu} - \epsilon_{\nu}} + \text{高阶项}, \quad (13)$$

式中等号右端第一项没计入电场, 第二项为电场引起的极化. 由于 $\Delta \mathbf{P} = \chi \mathbf{E}$, 设第 μ 个能级的极化率为 χ_{μ} , 则

$$\chi_{\mu} = \sum_{\nu}' \frac{2 | \mathbf{P}_{\mu\nu} |^2}{\epsilon_{\mu} - \epsilon_{\nu}}. \quad (14)$$

由于 ϵ_{50} 和 ϵ_{51} 是禁带中央附近的定域能级, 在能量上它们彼此接近, 而远离其它能级(见图2). 因此从能量分布来看, ϵ_{51} 能级对 χ_{50} 的贡献最大, 而 ϵ_{50} 能级对 χ_{51} 的贡献最大, 其它能级的贡献可略. 此外 ϵ_{50} 能级对应的波函数是奇宇称(见图5), ϵ_{51} 能级对应的波函数是偶宇称(见图6). 由于这两个波函数完全匹配, 偶极跃迁矩阵元大, 所以对 $\mathbf{P}$ 的贡献大, 而价带和导带的波函数彼此不匹配, 偶极跃迁矩阵元小, 对 $\mathbf{P}$ 的贡献小. 因此从偶极跃迁矩阵元来看, 也是 ϵ_{50} 和 ϵ_{51} 能级贡献最大, 所以 χ_{50} 和 χ_{51} 可近似写为

$$\chi_{50} \approx \frac{2 | \mathbf{P} |^2}{\epsilon_{50} - \epsilon_{51}}, \quad (15)$$

$$\chi_{51} \approx \frac{2 | \mathbf{P} |^2}{\epsilon_{51} - \epsilon_{50}}. \quad (16)$$

因 $\epsilon_{50} < \epsilon_{51}$, 则 $\chi_{50} < 0$ 即禁带中央附近能量较低的一个定域能级上的电子将逆电场方向运动, 是正向极化; 而 $\chi_{51} > 0$ 即禁带中央附近能量较高的一个定域能级上的电子将顺电场方向运动, 为反向极化.

下面定性说明这两个定域电子态的极化程度随 t_e 增大而明显减弱. 比较图5或图6的(a), (c)和(d)可见, t_e 越大, ϵ_{50} 和 ϵ_{51} 这两个定域电子态中两个波包束缚越紧, 彼此重叠越多, 因此在电场作用下越不容易极化. 同时由于 t_e 越大, 禁带中央附近定域能级的定域性越强, 波函数的值在很多格点处为零, 导致偶极跃迁矩阵元的值小, 从而极化率小. 因此在电场作用下这两个定域电子态的极化程度随 t_e 的增加而明显减弱.

3.5 自陷束缚激子极化的物理起因

对单激子态, ϵ_{50} 和 ϵ_{51} 能级各有一个电子, 在一级近似下 ϵ_{51} 能级的反向极化和 ϵ_{50} 能级的正向极化刚好抵消. 因此单激子态的正向极化起源于填满的连续带(本文中1—49能

级),说明填满的连续带表现为正向极化.

对双激子态,由于两个电子均在 ϵ_{51} 能级, ϵ_{50} 能级上没有电子,因此双激子态的宏观极化特性应是 ϵ_{51} 能级所具有的反向极化与填满的连续带的正向极化之差.前面已指出, t_e 增加定域电子态的极化程度明显减弱,由此导致双激子态的反向极化程度随 t_e 的增加而迅速减弱,如图 4 所示.图 4 中细线($t_e=0.1\text{ eV}$)还反映出 $t_e=0.1\text{ eV}$ 时,被占据的 ϵ_{51} 电子态的反向极化已抵消不尽填满的连续带引起的正向极化,以致在较窄的反向极化区旁出现少量电子(A区)和空穴(B区)堆积区,它们正是没被抵消尽的连续带引起的正向极化的痕迹.

到 $t_e\geq 0.2\text{ eV}$ 时, ϵ_{51} 能级的反向极化强度略小于全填满的连续带之正向极化,所以 $t_e\geq 0.2\text{ eV}$ 时,双激子态表现出微弱的正向极化特性.

以上分析表明,与常规无机材料中激子不同,高分子中激子是自陷束缚激子.它在电场作用下要发生电荷转移,引起极化.原因在于高分子是一维材料,具有特征性的低维不稳定性^[7].额外的电子-空穴必然引起高分子晶格局域畸变,形成自陷束缚激子,并在禁带中央附近引起两个定域电子态.我们的计算表明微观态是存在反向极化的,并用极化的量子力学理论定性说明了高分子中自陷束缚激子的禁带中央附近两个定域电子态的极化特性.我们的工作表明激发态在一定的条件下可能表现出反向极化,如在 $t_e\leq 0.1\text{ eV}$ 时,高分子中双激子态在电场作用下表现出的反向极化特性.并查明双激子态的反向极化起因于被占据的微观态——禁带中央附近能量较高的定域电子态的反向极化大于被填满的连续能带的正向极化.目前尚未见有关反向极化的实验报道.

- [1] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown *et al.*, *Nature*, **347**(1990),539.
- [2] Y. Yang *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **79**(1996),934.
- [3] J.W. Blatchford *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **76**(1996),1513.
- [4] Y. Shimo, S. Abe, *Phys. Rev.*, **B49**(1994),14113; S. Abe, *Phys. Rev.*, **B45**(1992),9432.
- [5] J. Bredas, *Phys. Rev.*, **B52**(1995),13730.
- [6] Z. Yu *et al.*, *Phys. Rev.*, **B52**(1995),4849.
- [7] 孙 鑫、吴长勤、刘晶南、傅柔励, *物理学进展*, **10**(1990),439.
- [8] Rouli Fu, Rongtang Fu, X. Sun, *Phys. Rev.*, **B48**(1993),17615.
- [9] R. L. Fu, H. J. Ye, R. T. Fu, X. Sun, *Chin. J. Infrared and Millim. Waves*, **12**(1993),91; *红外与毫米波学报*, **12**(1993),81.
- [10] S. Stafstrom, K. A. Chao, *Phys. Rev.*, **B29**(1984),7010.
- [11] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer *et al.*, *Rev. Mod. Phys.*, **60**(1988),781.
- [12] W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev.*, **B22**(1980),2099.
- [13] W. P. Su, *Solid State Commun.*, **35**(1980),899.
- [14] S. Tasch *et al.*, *Phys. Rev.*, **B55**(1997),5079.

POLARIZATION OF SELF-TRAPPED EXCITON IN POLYMERS UNDER THE ELECTRIC FIELD

FU ROU-LI YE HONG-JUAN

(*State Key Laboratory for Infrared Physics, Shanghai
Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai 200083*)

LI LEI FU RONG-TANG MIAO JIAN SUN XIN

(*T. D. Lee Physics Laboratory, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433*)

ZHANG ZHI-LIN

(*Material College, Shanghai University, Shanghai 201800*)

(Received 23 June 1997)

ABSTRACT

The self-trapped exciton in polymers under the electric field has been studied using a tight-binding model including the electric field, symmetry-breaking term t_e and electron-lattice interaction simultaneously. It is discovered that the electric field will polarize the self-trapped exciton in polymers. The polarization depends on the electric field E and t_e . When $t_e \leq 0.1$ eV, self-trapped biexciton in polymers shows the characteristic of the reverse polarization, i. e., electrons move along the direction of E ; however, plus charges move along the minus direction of E . The cause of the polarization has been discussed.

PACC: 7138; 7860F