

一维半导体高聚物中的激子态和发光性质 及局部晶格畸变所产生的影响^{*} ——Lanczos 严格对角化方法

熊 烨

(南京大学物理系、固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

(1998 年 8 月 7 日收到; 1999 年 1 月 3 日收到修改稿)

应用 Lanczos 严格对角化方法在具有电子-电子强关联效应的情况下, 研究一维高聚物半导体中激子态的能量和波函数的特性, 并以此为基础计算了在有局部晶格畸变时激子态的变化及其对发光性质的影响, 并发现在一定的相互作用参数下, 其发光强度与畸变的强度成正比关系。

PACC: 7135; 7120; 7110

1 引 言

近年来, 以纤维状高聚物为基底所构成的调制多层膜的电致发光性质, 引起了国际物理学界的极大关注^[1,2]. 实验发现, 用不同的高聚物材料, 如 PPV(聚对次苯基乙烯)等组成调制薄膜, 在其两边加上不同的金属材料构成的阳极和阴极, 就可以制成性能良好的发光二极管(LED)^[3]. 这种材料的发光频率在可见光范围内, 而且相对于无机半导体发光二极管, 它们具有价格低廉、面积大、厚度小等优点. 近年来, 高聚物的发光效率、工作寿命有很大提高, 这为今后的实际应用创造了良好的条件.

发光高聚物材料是一种有机半导体, 一般来说 LED 的阴极和阳极的金属是有一定选择的. 阴极的费米能级接近导带底部, 阳极的费米能级接近价带顶部, 这样在阴极和阳极之间加上一定的偏置电压, 就会从阴极向导带注入电子, 从阳极向价带注入空穴, 这些电子和空穴在一定条件下会发生复合而湮没, 其多余能量以光子形式辐射. 这样电子和空穴在高聚物内部的存在形式, 就成为了解高聚物发光机制的关键问题.

一般说来, 高聚物半导体的光学性质与非局域 π 电子的低激发态有关. 然而目前对这些激发态的本质还不十分清楚, 这是近年来高聚物基础研究的重要课题. 问题的关键是确定这种激发态是激子态还是自由的电子-空穴对. 如果电子和空穴间的库仑相互作用被有效屏蔽, 则激发态就应该是自由的电子-空穴对, 而如果电子空穴间的库仑相互作用足够强, 则激发态应是激子态. 然而, 对 PPV 等材料所进行的不同的实验测量, 却对上述问题给出了

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 19674024)资助的课题.

不同的答案^[4-7].由于这个问题的重要性,国际上已有多个理论研究组,分别用有效质量近似方法^[8]、单结构相互作用近似方法^[9]、以及密度矩阵重正化群的方法^[10],分别计算此类材料的激发态,但由于模型和近似的不同,所得结果很难取得一致.

为了避免在研究相互作用系统时各种近似方法对计算结果所产生的难以控制的偏差,本文利用 Lanczos 方法(见附录)对共轭高聚物的相互作用哈密顿进行严格的对角化,研究在具有电子-电子强关联效应的情况下一维高聚物半导体中激子态的能量和波函数的特性,并以此为基础研究了此类材料的发光性质.为了了解由于电子-晶格相互作用所产生的晶格形变的影响,我们进而计算了在有局部晶格畸变时激子态和发光性质的变化.这对准确了解系统中相互作用所产生的效应以及验证各种近似方法的精确程度,都有一定意义.

本文给出描述高聚物相互作用系统所用的理论模型;对这一问题采用 Lanczos 方法的具体技巧;并给出有关的计算结果及其分析.

2 模型哈密顿

对于一维高聚物半导体中的强关联电子系统,我们研究如下的相互作用哈密顿^[11]:

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (t_{ij} c_{i, \sigma}^{\dagger} c_{j, \sigma} + \text{h.c.}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V \sum_{\langle i,j \rangle} (n_i - 1)(n_j - 1), \quad (1)$$

其中,第一项是由紧束缚模型所描写的动能项,第二项是两个电子处于同一格点时的库仑相互作用,第三项是当它们处于相邻格点时的相互作用.由于 Lanczos 方法只能研究较为有限的系统,因此在这里不再考虑更为长程的相互作用. t_{ij} 是最近邻格点 $\langle i, j \rangle$ 之间的 hopping 积分,它们是二聚化的:

$$t_{ij} = \begin{cases} t_1 + \delta & \text{如果 } i, j \text{ 为最近邻且 } i \text{ 为奇数,} \\ t_1, & \text{如果 } i, j \text{ 为最近邻且 } i \text{ 为偶数.} \end{cases} \quad (2)$$

这样,在 $U, V=0$ 时,从能带理论容易看出系统形成两个能带,带隙为 2δ ,在半满情况下系统是半导体.为简便起见,在本文的计算中,取 $t_1=0.9$, $\delta=0.1$,亦即取 i 为奇数时 t_{ij} 的数值为能量的单位.(1)式中的 $c_{i, \sigma}$ 是在格点 i 上自旋为 σ 的电子的湮没算符,而 $n_{i, \sigma} = c_{i, \sigma}^{\dagger} c_{i, \sigma}$, $n_i = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}$ 是粒子数算符.在第三项中我们计入了正电背景的影响.对同一格点上的相互作用,正电背景只产生能量零点的漂移,因此在哈密顿中我们不明显写入.

这一哈密顿所描写的系统如图 1 所示.它可以较好地反映出聚乙炔的晶格结构.虽然

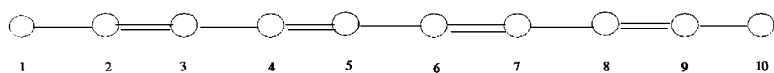


图 1 一维链结构示意图

PPV 具有更为复杂的结构,但也可以通过格点的重正化群约化简化成这样的一维体系.本文取总格点数 $N=10$,每个格点提供一个电子.这一方面是由于 Lanczos 严格对角化方法只能应用于小的系统,另一方面是由于我们只对高聚物的低激发态性质感兴趣,在低能态时,激子态往往局限在较小的范围之内.

尽管所研究的系统不是太大,但对于多粒子体系来说,Hilbert 空间的维数依然极大.研究系统的对称性可以将 Hilbert 空间约化成一些维数较小的子空间.本文的哈密顿具有如下的对称性.

1. 粒子数守恒, $\sum_i n_i = \text{const.}$

2. 空间对称性, $C_{2h} \in \{A_g, B_u\}$, 这里 A_g 是对空间反转对称的子空间, B_u 是对空间反转反对称的子空间.

3. 自旋对称性, 总自旋 $\hat{S} \in \{0, 1, 2, \dots\}$ 守恒及总自旋的 z 分量 $S_z \in (0, \pm 1, \pm 2, \dots)$ 亦守恒. 为了避免子空间基函数的结构过于复杂, 与大多数多体系统的 Lanczos 计算一样, 本文只考虑总自旋分量守恒.

3 Lanczos 方法

附录中给出了 Lanczos 方法编程的一般规则. 除此之外, 对某一具体问题实现 Lanczos 方法的重要步骤是构造出哈密顿算符作用于任意态的规则. 这就需要首先选定一个 Hilbert 子空间及其一组基函数. 考虑到粒子数守恒和自旋对称性以及低激发态无磁场时总自旋的极化取极小值, 可只考虑总自旋 z 分量取如下值的子空间:

$$S_z = \begin{cases} 0 & \text{总粒子数为偶数,} \\ 1/2, & \text{总粒子数为奇数.} \end{cases} \quad (3)$$

在半满的情况下, 对 10 个格点的体系, 总粒子数为偶数. 整个 Hilbert 子空间是自旋向上和自旋向下两个组态空间的直积 $H = H_{\uparrow} \otimes H_{\downarrow}$, 而 $H_{\uparrow}$ 与 $H_{\downarrow}$ 的结构完全类似, 所以我们只需要在自旋向上(或向下)组态空间中构造出一组基函数.

以自旋向上的组态空间为例, 取格点表象, 每个格点上只能有一个自旋向上的电子, 于是共有 $C_{10}^5 = 252$ 个基函数. 自旋向下的组态空间也同样有 252 个基函数. 二者的直积共有 63504 个基函数. 在计算机中, 用一个二维整形数组表示这些基函数的标号, 其两个分量分别对应于两个自旋组态空间. 每个分量的取值范围为 $[1, 252]$, 该范围内的每个整数都对应于由 5 个电子分处于 10 个格点的一个组态. 在计算机中, 这样的组态可以用一个 10 位的二进制数来表示, 其中共有 5 个零和 5 个 1, 每一位上的 0 或 1 分别对应于该格点上无电子或有电子. 在计算机里建立起 $[1, 252]$ 范围内的整数和这样的二进制数之间的一一对应的关系. 用哈密顿算符作用于任何一个基函数, 其势能项将产生这个基函数本身, 但具有不同的系数; 而其动能项将产生出一些其他基函数的分量, 这些基函数的标号可根据动能项的具体形式和基函数排序的具体规则定出. 根据这样的原理, 可以编出哈密顿作用于任意电子态的子程序. 该子程序不需要将哈密顿算符写成矩阵的形式, 因此可以大大节省内存. Lanczos 主程序将调用这一子程序, 从而计算出基态和低激发态的能量和波函数.

4 计算结果

如引言所述, 高聚物中的低激发态是一个电子-空穴系统, 通过区分电子和空穴之间

束缚能的强弱,可以把激发态分为激子态和自由电子-空穴对两种形式.为此,我们采用电荷能隙 $E_g^{[12,13]}$ 来区分系统的状态:

$$E_g = E(N+1) + E(N-1) - 2E(N).$$

这里 $E(N)$ 表示 N 个电子系统的基态能,电荷能隙 E_g 实际上表示当多一个电子及少一个电子时系统相对于原系统的能量差.对于只有同一格点相互作用的 Hubbard 模型,电荷能隙表示系统的最低光学激发能量.但是,当存在长程库仑相互作用时,因为存在低于电荷能隙的态,这一论断并不正确,以往的文献证明这些低于电荷能隙的态是激子态,这样对于相对于基态的能量差为 E 的电子态,当 $E - E_g \leq 0$ 时,电子态为激子态,反之,电子态为自由的电子-空穴对.

在本文的系统中,由于电荷共轭对称性, $E(N+1) = E(N-1) + U$. 这样,电荷能隙可通过下式计算:

$$E_g = 2E(N-1) + U - 2E(N). \quad (4)$$

对于粒子数为 $N-1$ 的系统,由(3)式,取 $S_z = 1/2$ 的子空间.这时,整个子空间是 5 个自旋向上的电子的组态空间和 4 个自旋向下的电子的组态空间的直积.我们对不同的 U 和 V 的数值计算了电荷能隙,其结果如图 2 所示.当 $U, V = 0$ 时,电荷能隙 $E_g = 0.2$,这与无相互作用时能带理论的计算结果是一致的.从图中可以看出,对固定的 V ,随着 U 的增加,电荷能隙单调上升.当 U 较小时, E_g 亦随着 V 单调上升;但当 U 较大时, E_g 却随着 V 单调下降.这说明当同格点相互作用较大时,较长程的相互作用会部分地抵消同格点的相互作用.

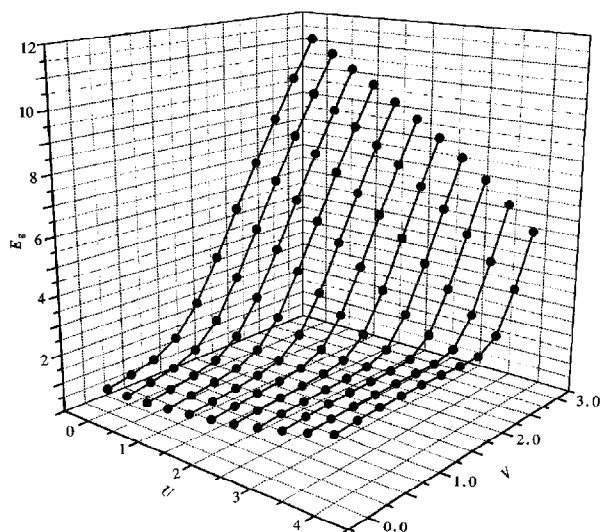


图 2 电荷能隙与 U, V 之间的关系

图 3 表示在半满时,系统第一激发态相对于基态的能量 E_1 随 U, V 的变化.图 3 中表明在 U, V 满足某关系时, E_1 达到其极大值.以 E_1 极大值的位置可以把 U, V 平面分为 I, II 两区.在 I 区内, E_1 随 U 增加而缓慢降低,随 V 的增加而较快增加,这说明在 I

区内,电子和空穴在同一格点重叠较少,电子和空穴之间的距离相对较远.比较图 2 和图 3,也可以看出在 I 区内,系统的第一激发态能量大于 E_g ,因此,此激发态为自由电子-空穴对.在 II 区内的部分区域, E_1 接近于 0,且不随 U, V 显著变化, E_1 小于或接近于 E_g .这说明在这一区域中电子态为激子态.

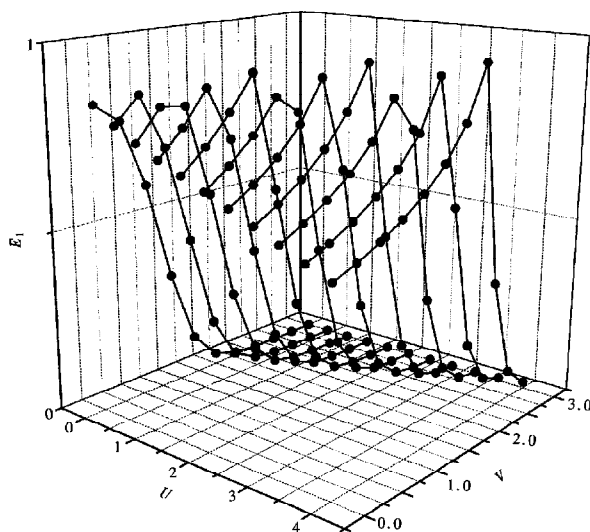


图 3 半满时第一激发态相对于基态的能量与 U, V 之间的关系

从图 3 可以看出,激子态只存在于 V 相对较大的区域,这说明较长程的相互作用对于激子态的形成起着关键的作用.此时由于库仑长程相互作用很强,自由电子、空穴的模型已经不成立,电子和空穴由于长程库仑吸引形成很强的束缚能.这与目前普遍的实验和理论结论是一致的.

在高聚物中由于电子和晶格之间的相互作用,往往会发生局部的晶格畸变而形成极化子态.为了研究局部的晶格畸变对激子态和光学性质的影响,在本文的模型中,假设在第 5 个格点与第 6 个格点之间的键长发生了局部的畸变,而使对应的跳跃积分变化 δt . δt 的大小反映出晶格畸变的强度.为了研究系统的发光性质,我们用偶极子近似来计算系统的光学跃迁概率.此时系统从基态跃迁到 E_1 态的概率

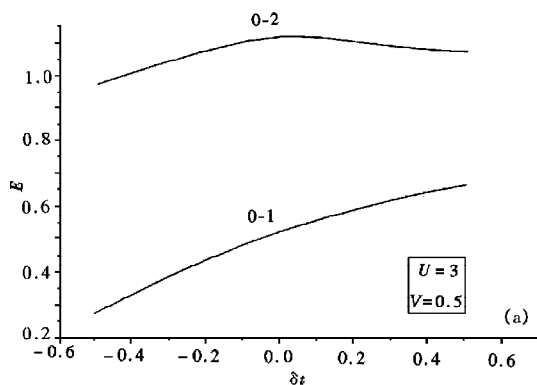
$$P(0 \rightarrow E_1) \propto |\langle \psi_0 | \mathbf{p} | \psi_1 \rangle|^2, \quad (5)$$

其中 $\mathbf{p} = \sum_i \mathbf{r}_i n_i$ 为系统的偶极矩, $\mathbf{r}_i$ 是第 i 个格点的坐标.一般来说,高聚物的发光效率正比于系统从基态跃迁到激发态的概率 P .

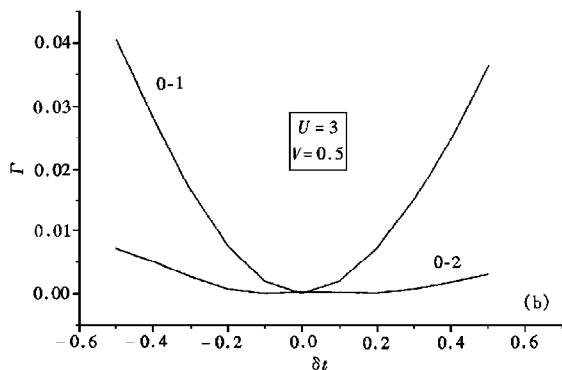
我们在图 3 的 I 区和跃变区域各选一个 (U, V) 点计算晶格畸变对低激发态的影响.图 4(a)表示 $U=3, V=0.5$ [即 (U, V) 属于 I 区] 时,系统的第一激发态和第二激发态的激发能随晶格畸变强度 δt 的变化.

从图 4(a)中可以看出,第一激发态的能量随着 δt 的增加而单调上升,而第二激发态的能量却随着 δt 的绝对值的增加而单调减少.这说明由电子-晶格相互作用所引起的局部

晶格畸变会引起发光频率的变化.图 4(b)表示在该点上,系统从基态跃迁到第一激发态和第二激发态的跃迁概率随晶格畸变强度 δt 的变化.从图中可以看出,跃迁概率基本上随晶格畸变强度的绝对值的增大而增大,尤其是从基态到第一激发态的跃迁更为明显.大家知道:高聚物 LED 有个令人不解的性质,即在高聚物中加入杂质或发生晶格畸变后,其发光强度反而增强,这个实验现象用普通能带理论是无法很好解释的^[14].但上图的计算结果却可以较好地解释这个现象.



(a)第一和第二激发态与晶格畸变的关系 ($U=3$, $V=0.5$)



(b)基态到第一和第二激发态的跃迁概率与晶格畸变的关系 ($U=2$, $V=0.5$)

图 4

图 5(a)和(b)分别表示 $U=2$, $V=1.5$ [即(U , V)属于过渡区]时系统的第一激发态和第二激发态的激发能和基态到这些激发态的跃迁概率随晶格畸变强度 δt 的变化关系.与图 4 相比较,可以看出,在过渡区,晶格畸变的影响相对较弱,特别是对跃迁概率的影响更弱.这说明在这样的低维系统,电子-晶格之间的相互作用所产生的效应往往会受到电子-电子之间的关联效应的制约,整个系统应该作为一个整体来考虑.

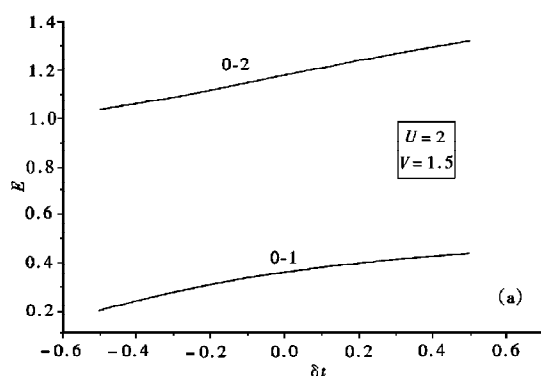
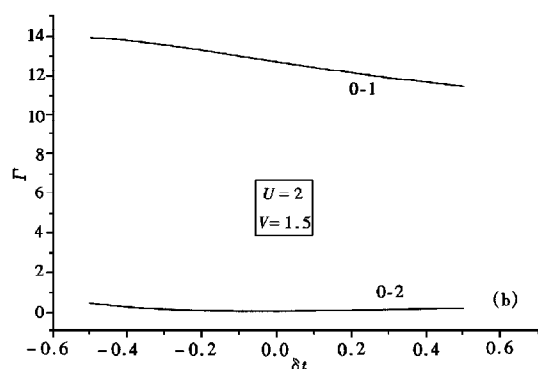
(a) 第一和第二激发态与晶格畸变的关系 ($U=2$, $V=1.5$)(b) 基态到第一和第二激发态的跃迁概率与晶格畸变的关系 ($U=2$, $V=1.5$)

图 5

5 结 论

本文通过 Lanczos 严格对角化方法研究高聚物强关联电子系统低激发态的性质, 之后, 又计算了晶格畸变对高聚物发光特性的影响. 计算结果表明: 对于一般的高聚物发光材料(如 PPV), 在半满情况下, 如果较远程的电子-电子相互作用较小, 则电子和空穴之间的束缚能较小, 系统激发态可以近似看成自由电子-空穴对. 此时, 晶格畸变会改变系统的发光频率并且提高发光强度. 而在 V 相对较大的高聚物中, 系统的激发态应视为激子态, 晶格畸变对发光性质的影响相对较弱, 特别是对跃迁概率的影响更弱. 本文将严格对角化方法推广应用到高聚物激子态的计算中, 计算结果可以部分解释有关的实验.

附录 Lanczos 方法

对于低维的强关联电子系统, 单电子近似有较大的误差, 必须用多粒子波函数 $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} P$

·[$\Psi(x_1)\Psi(x_2)\cdots\Psi(x_n)$]来描写整个系统,这样系统 Hilbert 空间的维数 d_h 随粒子数 N 指数增加,系统哈密顿 H 的矩阵表示需 d_n^2 个存储空间.而由于计算机内存和机时的限制,这种计算方法目前不可行.但 Lanczos 方法^[15]可以部分地解决这个问题.

首先,必须考察系统哈密顿 H 的对称性以减小 d_h ,常见的对称性有空间对称性(平移、旋转)、自旋对称性、电荷共轭对称性.

然后,在 Hilbert 空间中选取任意归一化的初始态 $|1\rangle$,用哈密顿算符 H 作用于 $|1\rangle$ (由于存储空间的限制, H 无法用矩阵表示,但必须给出一个子程序,以确定 H 作用于任意态上的运算规则),可以得出一个新的态,该态可以分解成 $|1\rangle$ 上的分量和与 $|1\rangle$ 正交的分量

$$H|1\rangle = a_1|1\rangle + b_1|2\rangle, \quad \langle 2|1\rangle = 0, \quad \langle 2|2\rangle = 1.$$

接着,再用 H 作用于 $|2\rangle$,得出

$$H|2\rangle = b_1^*|1\rangle + a_2|2\rangle + b_2|3\rangle, \quad \langle 3|1\rangle = 0, \quad \langle 3|2\rangle = 0, \quad \langle 3|3\rangle = 1.$$

如此可以一直进行下去,有

$$\begin{aligned} & \cdots, \\ H|n\rangle &= b_{n-1}^*|n-1\rangle + a_n|n\rangle + b_n|n+1\rangle, \text{ 对于 } i \leq n, \langle n+1|i\rangle = 0, \langle n+1|n+1\rangle = 1, \\ & \cdots. \end{aligned}$$

由于哈密顿算符的厄米性,以上等式的右边不会超过三项.如果已经充分考虑到哈密顿的对称性,则由以上过程得到的态的组合 $\{|n\rangle\}$ 可以穷尽所考虑的 Hilbert 子空间,而 $\{|n\rangle\}$ 则构成一组正交完备基.如果用 $\{|n\rangle\}$ 为基,哈密顿 H 就可以表示成三对角形式

$$H = \begin{bmatrix} a_1 & b_1 & & & \\ b_1^* & a_2 & b_2 & & \\ & b_2^* & \ddots & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & \\ & & & \ddots & \ddots \end{bmatrix}.$$

由于 $\{|n\rangle\}$ 要张成整个 Hilbert 子空间,其个数等于子空间的维数.若要求所有的基矢,其计算量和存储空间与哈密顿算符的矩阵表示并无区别.但计算实践表明, $\{|n\rangle\}$ 并不需要很大,一般计算到 $|40\rangle, |50\rangle$ 时就可以计算出 H 的基态和低能态.在程序中,一般对逐渐增大的 $\{|n\rangle\}$ 的个数来计算有关的基态和低能态,并以前后计算结果的偏差作为误差来判断何时终止.

对于有限的 n , (一般 $n \leq 50$), 经过以上计算, H 可写成 $n \times n$ 的三对角形式,利用已有的软件包就可以把 H 对角化,求出基态和低激发态的能量和波函数.

- [1] J. Cornil, D. Beljonne, R. H. Friend, J. L. Bredas, *Phys. Lett.*, **A223**(1994), 82.
- [2] Rice Yu, N. Gartstein, *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 2504.
- [3] S. Son, A. Dodabalapur, A. J. Lovinngge *et al.*, *Science*, **269**(1995), 376.
- [4] T. W. Hagler, K. Pakbaz, K. Voss *et al.*, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 8652.
- [5] J. W. Blatchford *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **76**(1996), 1513.
- [6] U. Rauscher, H. Bassler, D. D. C. Bradley *et al.*, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 9830.
- [7] H. Eckhardt, L. W. Shacklette, K. Y. Jen *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **91**(1989), 1303.
- [8] P. G. De Costa, E. M. Conwell, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 1993.
- [9] K. Harigaya, Y. Shimoi, S. Abe *et al.*, *Synth. Metals*, **78**(1995), 219.
- [10] W. Barford, R. J. Burhill, in *Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM96)*(Elsevier, Netherlands, 1996).
- [11] M. Boman, R. J. Bursall, Identification of Excitons in Conjugated Polymers: A Density Matrix Renormalisation Group Study, cond-mat/9802216.
- [12] Z. Shuai, Swapan K. Pati, W. P. Su, J. L. Bredas, S. Ramasesha, *Phys. Rev.*, **B55**(1997), 15368.
- [13] I. H. Campbell, T. W. Hagler, D. L. Smith, J. P. Ferraris, *Phys. Rev. Lett.*, **76**(1996), 1900.

- [14] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979), 673.
- [15] J. A. Shohat, J. D. Tamarkin, *The Problem of Moments*, American Mathematical Society (Providence, Rhode Island, 1943).

**EXCITON STATES AND LUMINESCENT PROPERTIES IN
ONE-DIMENSIONAL SEMICONDUCTOR POLYMER
AND THE EFFECT OF LATTICE DISTORTION ***
——LANCZOS EXACT DIAGONALIZATION METHOD

XIONG YE

(*Department of Physics and National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093*)

(Received 7 August 1998; revised manuscript received 3 January 1999)

ABSTRACT

We use Lanczos exact diagonalization method to analyze the energy and the wave functions of exciton states in one-dimensional semiconductor polymer with electron-electron interactions. On the basis of this we further calculate the effect of the local lattice distortion on the exciton states and luminescent properties and find that the efficiency of luminescence is proportional to the strength of local lattice distortion under special electron-electron interaction parameters.

PACC: 7135; 7120; 7110

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19674024).