

半导体聚合物的激发能谱*

傅 柔 劲

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理实验室)

帅志刚 刘晶南 孙 鑫

(南开大学数学所、理论物理室,复旦大学物理系)

1989年7月25日收到

导电聚合物是具有强电子关联的半导体,本文研究了电子关联对电子激发态的影响,求得了计入电子关联后的激发能谱,它与单电子近似下的能谱不同,本文分析了产生这种差异的原因并讨论了和实验的关系。

主题词 半导体聚合物,激发态能谱,电子关联,相关基函数理论

一、引 言

半导体聚合物具有广阔的应用前景,现已用它制成了肖特基势垒、PN结、太阳能电池和场效应管,最近英国用聚乙炔做成晶体管,其速度比Si器件快1000倍,因此半导体聚合物的研究引起了人们的极大兴趣。

本工作研究半导体聚合物中电子受激后的能谱,因为材料能谱的实验测定总与电子受激有关。大家知道实验上测定材料能谱的基本方法是:用单色光源照射样品,使其中电子受激而发射出来,测量这些电子的能量分布,从中获得材料能谱的信息。

目前,能带论一般是在单电子近似下计算电子能谱,虽然在密度泛函的框架中近似地考虑了交换关联能。但不能满意地计入电子关联。当电子间相互作用不强时,单电子能谱是比较好的近似。但是,当电子间存在强关联时,电子不再相互独立。由费米液体理论知道,体系的能量是电子填充状况的泛函,电子能谱不只决定于单个电子的激发,还与其它电子的填充有关,这就是电子关联对电子能谱的影响,它导致激发态能谱不同于单电子能谱。需要发展一种量子多体理论,它能明确地给出体系能量作为电子填布状况的泛函,并求得考虑电子关联后的电子激发能谱。本文将根据相关基函数理论来提供一种直接计算该能量泛函的方法。

实验和理论都显示出聚合物半导体中的电子具有强关联^[1],这是因为聚合物中能带的形成原因与通常半导体不同,后者是由于相邻原子间电子轨道成键而形成价带,它与导带之间存在能隙;而聚合物是由于公有化的π电子与晶格相互作用引起派尔斯不稳定性,

* 本工作是在国家自然科学基金和863-715项目资助下完成的。

使原来半满的导带分裂，在费米面上打开一个能隙而形成价带和导带，同时，聚合物的能带宽($\sim 10\text{eV}$)， π 电子是非定域的，于是 π 电子之间的关联相当强。因而在计算聚合物半导体的激发能谱时，需要考虑电子关联。本文提供的相关基函数激发态理论可用来计算这种强关联体系的电子激发能谱，它将不同于单电子能谱，这在实验上已有所反映^[2]。

二、理 论

设体系处于基态时的总能量是 E_{total}^g ，当电子从价带跳到导带后体系的总能量为 E_{total}^e ，它们都是所有电子填充状态的泛函，但基态和激发态的填充状态不同，于是电子的激发能量是：

$$E^e = E_{\text{total}}^e - E_{\text{total}}^g \quad (1)$$

这样求电子受激所需能量的问题就转变为如何求体系基态和激发态的能量泛函的问题。

半导体聚合物完全不同于一般的无机半导体，它具有很强的各向异性（准一维）特性^[3]，且其中电子强烈关联，因此其总哈密顿量要写成：

$$H = H_{HF} + \sum_{i,j} V(i, j) + 2NK\mu^2 \quad (2)$$

式中 H_{HF} 是单电子能带部分，第二项代表电子间相互作用，第三项代表晶格弹性性能， N 是原子总数， K 为弹性常数， μ 为二聚化位移。

考虑到半导体聚合物中 π 电子将受到同一链中 σ 电子及其它链上电子极化的屏蔽。所以相互作用势 $V(i, j)$ 表示成屏蔽库仑势的形式：

$$V(i, j) = \frac{U}{\sqrt{1 + \left(\frac{x_i - x_j}{a}\right)^2}} \exp[-\beta(x_i - x_j)/a] \quad (3)$$

这儿 U 代表电子间相互作用强度， β 为屏蔽因子， a 是晶格常数。

因为半导体聚合物的能带较宽，约 10eV （以半导体聚合物的典型，聚乙炔为例：电子沿链方向运动的能带宽度 $W = 4t_0$ ， t_0 是 π 电子的碳间转移积分，对芳香环系统和短链聚合物的理论和光谱学研究表明， $t_0 = 2-2.5\text{eV}$ ），这时只取对角项的 Hubbard 模型已不适用；同时又要考虑电子受激，所以本文用相关基函数的激发态理论来处理这问题。

相关基函数方法^[4]的主要特点是在选取变分波函数时，尽可能多地将关联效应反映进去。其变分波函数采用二个乘积组成：一个是 Hartree-Fock 波函数，即 Slater 行列式，反映了电子之间的交换作用；另一个是关联因子，反映了电子间的关联性质。由于电子间彼此排斥，同时半导体聚合物中电子密度又不高，三个或更多电子靠近的几率很小，只需考虑二体关联。设价带中 τ 态电子激发到导带中 θ 态，则根据 Jastrow-Feenberg 变分理论^[5]，激发态变分波函数可写成：

$$\psi^e = D[\varphi_{\theta-\tau}] \exp\left(\lambda \sum_{i,j} u_{ij}\right) \quad (4)$$

其中 $D[\varphi_{\theta-\tau}]$ 表示价带中有一个空穴 τ ，导带中有一个电子 θ 所组成的 Slater 行列式， λ 是强度因子， $\lambda = 0$ 是 Hartree-Fock 的结果； $\lambda = 1$ 则计入了完全的电子间相互

作用。 u_{ij} 是电子的二体关联因子, 由 WKB 方法可得:

$$u_{ij} = -\eta V^{1/2}(i, j) \quad (5)$$

η 是关联因子变分参量, 由基态总能极小确定。

计算中波函数以粒子密度分布函数的形式出现。对二粒子密度分布函数有:

$$\begin{aligned} P(x_1, x_2 | \lambda) &= N(N-1) \frac{\int |\phi|^2 dx_3 \cdots dx_N}{\int |\phi|^2 dx_1 dx_2 \cdots dx_N} \\ &\equiv P(x_1 | \lambda) P(x_2 | \lambda) g(x_1, x_2 | \lambda) \end{aligned} \quad (6)$$

这里 $g(x_1, x_2 | \lambda)$ 是二体关联函数。

体系能量可由密度分布和关联函数表示:

$$\begin{aligned} E &= \langle \phi | H | \phi \rangle / \langle \phi | \phi \rangle \\ &= \sum_k^{\infty} E_k + \frac{1}{2} \int dx_1 [P(x_1) - n_0] \int dx_2 V(x_1, x_2) [P(x_2) - n_0] \\ &\quad + \frac{1}{2} \int dx_1 P(x_1) \int dx_2 P(x_2) V(x_1, x_2) [g(x_1, x_2) - 1] \\ &\quad + \frac{\hbar^2}{8m} \int dx_1 \int dx_2 P(x_1, x_2) (\nabla_1 u_{12})^2 + \frac{\hbar^2}{8m} \int dx_1 \int dx_2 \\ &\quad P(x_1, x_2, x_3) (\nabla_1 u_{12}) \cdot (\nabla_1 u_{13}) - 2NK\mu^2 \end{aligned} \quad (7)$$

这就是能量泛函的明显表达式。

相关基函数方法的关键是求出含相互作用的密度分布 $P(x | 1)$ 和关联函数 $g(x_1, x_2 | 1)$ 。为此把波函数(4)式代入二粒子密度分布函数, 对 λ 微分再积分。由于三体、四体关联影响很小, 对更高价的密度分布函数可作卷积近似^[6], 则得到激发态的 $P^e(x)$ 和 $g^e(x_1, x_2)$ 的封闭方程:

$$\begin{aligned} P^e(x | \lambda) &= P^e(x | 0) \exp \left(\int_0^\lambda d\lambda' A^e(x | \lambda') \right) \\ g^e(x_1, x_2 | \lambda) &= g^e(x_1, x_2 | 0) \exp \left(\int_0^\lambda d\lambda' K^e(x_1, x_2 | \lambda') \right) \end{aligned} \quad (8)$$

其中

$$A^e(x_1 | \lambda) = \sum_{n=1}^6 A_n^e(x_1 | \lambda)$$

$$A_1^e(x_1 | \lambda) = \int dx_2 P^e(x_2 | \lambda) u_{12}$$

$$A_2^e(x_1 | \lambda) = \int dx_2 P^e(x_2 | \lambda) u_{12} h^e(x_1, x_2 | \lambda)$$

$$A_3^e(x_1 | \lambda) = \iint dx_2 dx_3 P^e(x_2 | \lambda) P^e(x_3 | \lambda) u_{13} h^e(x_1, x_3 | \lambda)$$

$$A_4^e(x_1 | \lambda) = \iint dx_2 dx_3 P^e(x_2 | \lambda) P^e(x_3 | \lambda) u_{13} h^e(x_1, x_2 | \lambda) h^e(x_1, x_3 | \lambda)$$

$$\begin{aligned}
 A_e^e(x_1|\lambda) &= \frac{1}{2} \iint dx_2 dx_3 P^e(x_2|\lambda) P^e(x_3|\lambda) u_{23} h^e(x_1, x_2|\lambda) h^e(x_1, x_3|\lambda) \\
 A_e^e(x_1|\lambda) &= \int dx_2 P^e(x_2|\lambda) h^e(x_1, x_2|\lambda) A_e^e(x_2|\lambda) \\
 h^e(x_1, x_2|\lambda) &= g^e(x_1, x_2|\lambda) - 1 \\
 K^e(x_1, x_2|\lambda) &= r^e(x_1, x_2|\lambda) + [\delta^e(x_1, x_2|\lambda) + \delta^e(x_2, x_1|\lambda) \\
 &\quad + \zeta^e(x_1, x_2|\lambda) + \xi^e(x_1, x_2|\lambda)] / g^e(x_1, x_2|\lambda) \\
 r^e(x_1, x_2|\lambda) &= u_{12} + r_i^e(x_1, x_2|\lambda) + r_i^e(x_2, x_1|\lambda) + r_i^e(x_1, x_2|\lambda) \\
 r_i^e(x_1, x_2|\lambda) &= \int dx_3 P^e(x_3|\lambda) h^e(x_1, x_3|\lambda) u_{23} \\
 r_i^e(x_1, x_2|\lambda) &= \int dx_3 P^e(x_3|\lambda) h^e(x_1, x_3|\lambda) r_i^e(x_2, x_3|\lambda) \\
 \delta^e(x_1, x_2|\lambda) &= \int dx_3 P^e(x_3|\lambda) h^e(x_1, x_3|\lambda) r^e(x_1, x_3|\lambda) h^e(x_2, x_3|\lambda) \\
 \zeta^e(x_1, x_2|\lambda) &= \int dx_3 P^e(x_3|\lambda) h^e(x_1, x_3|\lambda) \delta^e(x_3, x_2|\lambda) \\
 \xi^e(x_1, x_2|\lambda) &= \int dx_3 P^e(x_3|\lambda) A^e(x_3|\lambda) h^e(x_1, x_3|\lambda) h^e(x_2, x_3|\lambda)
 \end{aligned}$$

上标有“e”的表示激发态。由于受激粒子数少，激发态的 P^e 、 g^e 和基态的 P 、 g 关系 ($W \rightarrow T$) 为：

$$\begin{aligned}
 P^e &= P + p/N \\
 g^e &= g + G/N + G'/N^2
 \end{aligned} \tag{9}$$

从粒子分布和关联函数定义直接可写出不计电子关联时的 $P(x|0)$ 和 $g(x_1, x_2|0)$ ，将之与(9)式比较得到：

$$\begin{aligned}
 p(x|0) &= N[|\varphi_\theta(x)|^2 - |\varphi_r(x)|^2] \\
 G(x_1, x_2|0) &= \left[\frac{p(x_1|0)}{P(x_1|0)} + \frac{p(x_2|0)}{P(x_2|0)} \right] (1 - g(x_1, x_2|0)) \\
 &\quad - 2NR\epsilon[\varphi_\theta^*(x_1)\varphi_\theta(x_2) - \varphi_r^*(x_1)\varphi_r(x_2)] \sum_k \frac{\varphi_k^*(x_1)\varphi_k(x_2)}{P(x_1|0)P(x_2|0)} \\
 G'(x_1, x_2|0) &= -N^2 \frac{|\varphi_\theta^*(x_1)\varphi_\theta(x_2) - \varphi_r^*(x_1)\varphi_r(x_2)|^2}{P(x_1|0)P(x_2|0)}
 \end{aligned} \tag{10}$$

把 A^e 和 K^e 在基态 P 、 g 附近作泛函展开至一阶项，代入(8)式，保留到 $1/N$ 项，得到一迭代方程组。

由基态的 $P(x|1)$ 、 $g(x_1, x_2|1)$ 代入(7)式得基态的 E_{total}^g 表达式；由激发态的 $P^e(x|1)$ 、 $g^e(x_1, x_2|1)$ 代入(7)式得激发态的 E_{total}^e 表达式。再把它们代入(1)式，结果激发能表达式不含原子数 N 这个因子，即激发能为强度量不是广延量，在 N 趋于无穷时，与 N 大小无关。本工作是取无限原子数体系。

把 $\lambda = 0$ 时 P 、 g 、 p 、 G 作为初始值，经数值迭代得 $\lambda = 1$ 时 P 、 g 、 p 、 G ，再代入激发能表达式就可算出激发能。

三、结果和讨论

为简化问题, 取格点原子产生的势为在格点上的方势阱, 阱深 70 eV, 阱宽 0.4 \AA , 所用参数取自聚乙炔的实验值^[3], 晶格常数 $a = 1.22 \text{ \AA}$, 二聚化位移 $\mu = 0.03 \text{ \AA}$, 电子-晶格耦合强度为 0.2, 电子-电子相互作用强度 $U = 1.7t_0$, 屏蔽因子 $\beta = 1.5$. 能量零点取在价带顶。为了使问题可以实际求解, 本工作讨论的价带激发能谱指价带中波矢为 k 能级的电子受激后跳到导带底所需能量 $E_v(k)$; 导带激发能谱为价带顶的电子受激后跳到导带中波矢为 k 的能级所需能量 $E_c(k)$. 结果得到与电子激发有关的价带能谱如图 1 所示; 导带能谱如图 2 所示。其中虚线是用考虑屏蔽库仑相互作用的相关基函数的激发态理论得到; 实线则表示用单电子近似计算的结果。

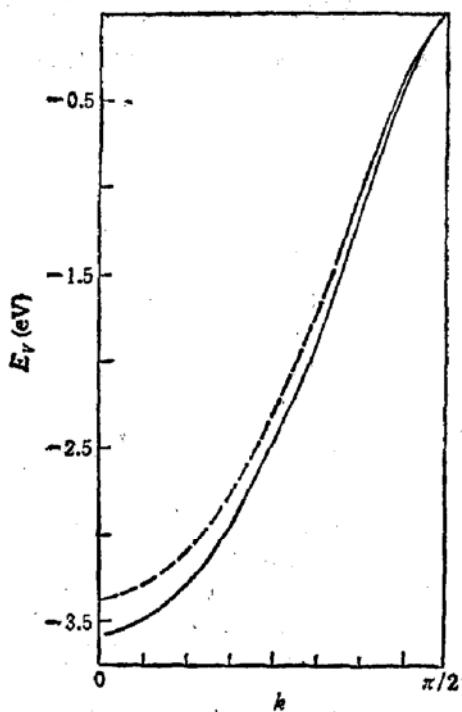


图 1 半导体聚合物的价带能谱 $E_v(k)$. 虚线是与电子激发有关的激发能谱, 实线是单电子近似的结果

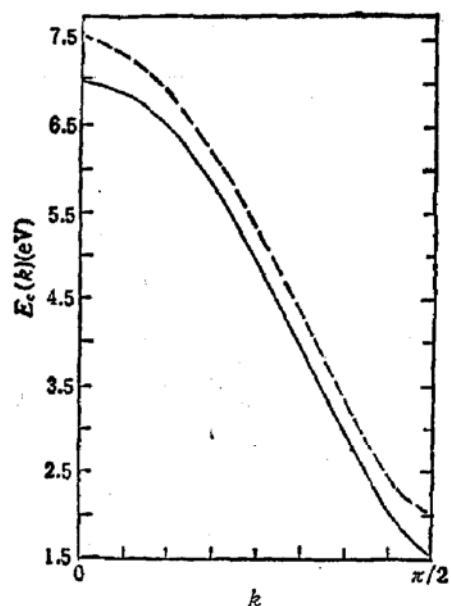


图 2 半导体聚合物的导带能谱 $E_c(k)$. 虚线是与电子激发有关的导带激发谱, 实线是单电子近似的结果

从图 1 可见, 半导体聚合物的价带激发谱和单电子近似的主要差异在于计人电子-电子作用及电子激发后, 价带底比单电子的明显提高, 结果导致价带宽度(价带顶和价带底之差)变小, 即价带收缩。从物理上看, 这是因为计及电子相互作用后, 电子之间较强的相互作用会使电子变得较局域, 于是占有态的电子能带宽度要变窄。具体收缩多少, 明显依赖于激发到那个参照能级, 因为通过计算激发能得到能谱, 需要有一个共同的参照能级。取不同的参照能级得到的价带能谱形状类似, 只是价带收缩程度不同。图 1 所画的是由价带中不同波矢 k 的电子逐个激发到导带底所需的激发能转化过来的, 这时价带收缩约 5.8%; 如激发到导带底以上能级, 则价带收缩显著增大; 如电子都逐个激发到导带顶能级, 则由此得到的价带收缩将近 90%。实际实验是价带中电子吸收单色光跳到导带中不

同位置,因此从我们的计算可以预期:对半导体聚合物,价带激发谱的价带宽度将比单电子时明显收缩。

比较图2的实线和虚线可看出:半导体聚合物导带激发态能谱的特点是:

1. 导带激发态能量高于单电子近似的结果。
2. 随离导带底距离的增大,激发态能谱与单电子近似的差别减少,但到接近导带顶附近时,激发态能谱与单电子近似的差别重又增加。

由计算结果可见考虑电子-电子互作用及电子激发后的 $E \sim k$ 关系明显不同于单电子近似的结果。从上一节的介绍中可以看出这种差异起因于单电子近似的能带论未能充分考虑电子关联,因而不能反映其它电子的分布所产生的影响;而实际上,电子之间存在关联,同时由于存在关联,电子不再独立,因此电子激发过程中电子填布状况的改变又会影响电子的关联与交换,从而影响能谱。

E. Jensen 等^[2]关于光电子发射的实验结果表明,金属钠的占据态实验能谱,与单电子近似的结果不同,如图3所示。图中虚线是光电子发射实验测得的占据态能谱,实线是单电子近似的计算结果。

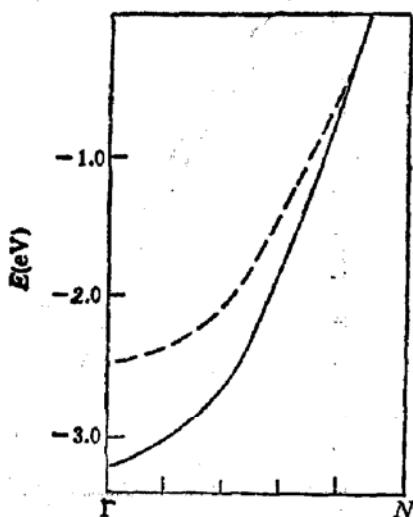


图3 金属钠的占据态实验能谱(虚线)和单电子能谱(实线)

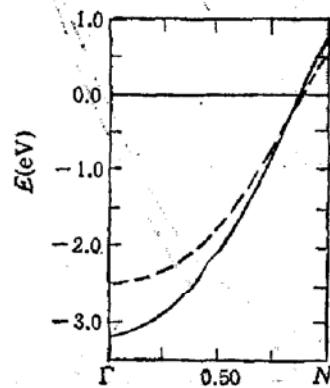


图4 虚线是文献[7]中以动力学屏蔽库仑作用表示电子自能后得到的占据态能谱;
实线为单电子近似的结果

钠是金属,基态时其能带是半满的。本文研究的半导体聚合物在二聚化以前,其能带也是半满的,二聚化使半满能带分裂成填满的价带和空着的导带,因而半导体聚合物的价带对应于金属钠的导带占据态。比较图1和图3可以看出这两图的变化趋势是相似的。

文献[7]的理论工作计人了电子气的屏蔽库仑作用,结果如图4虚线所示,实线依然是单电子近似的结果。比较图3和图4得到电子-电子相互作用是引起图中实线和虚线差异的原因。可见即使对简单金属钠这种被认为是单电子近似成功典范的材料,在计算激发能谱时,能带论也要作修正,因为电子-电子相互作用对其激发能谱有不可忽略的影响。

对于半导体聚合物目前尚无有关激发态能谱方面的实验数据,希望本文的工作能引起实验工作者的注意,以便对电子关联和激发态能谱的关系有进一步的认识。

工作过程中和吴长勤博士，金晓峰博士进行了有益的讨论，谨此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] X. Sun, R. Fu, Z. Shuai, C. Wu and J. Li, *Synthetic Metals*, 27, A1(1988).
- [2] E. Jensen and E. W. Plummer, *Phys. Rev. Lett.*, 55, 1912(1985).
- [3] 孙鑫, 高聚合物中的孤子和极化子, 四川教育出版社(1987)。
- [4] E. Feenberg, *Theory of Quantum Fluids*, Academic Press, NY, 1969.
- [5] R. Jastrow, *Phys. Rev.*, 98, 1479(1955).
- [6] F. Y. Wu and M. Chien, *J. Math. Phys.*, 11, 1912(1970).
- [7] J. E. Northrup, M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.*, 59, 819(1987).

Excitation Spectrum of Electron in Semiconducting Polymers

Fu Rouli

(*Lab of Infrared Physics, Shanghai Inst. of Tech. Phys.*)

Shuai Zhigang, Liu Jingnan and Sun Xin

(*Nankai Mathematics Institute; and Department of Physics, Fudan University*)

Abstract

Conducting polymers are the semiconductors with strong electron correlation. The influence of electron correlation on excited states of electron has been studied. Based on the consideration of the electron correlation, the excitation spectrum of electron is obtained, which is different from that derived from the single-electron energy band theory. The origin of such difference is analyzed. The relation of our theory with the available experiments is also discussed.

Key words Semiconductor Polymers, excitation spectrum, electron correlation, Correlated Basis Function (CBF) theory