

有机高分子中光生极化子的物理机制*

安 忠^{1,2} 吴长勤^{2,†} 孙 鑫²

(1 河北师范大学物理学院 石家庄 050016)

(2 复旦大学物理系 上海 200433)

摘 要 有机聚合物中光生载流子(荷电极化子)产生的物理机制是一个非常重要的物理问题,但一直存在争议.文章介绍了作者对此问题的最新研究结果:荷电极化子和中性激子一样,是由光激发直接产生的,而不是激子解体的结果,其生成时间在 100fs 的量级.荷电极化子的量子产率约为 25%,并且与激发能量无关,与实验观测的结果一致.

关键词 有机共轭聚合物,光激发,荷电极化子,激子

Mechanism of photogenerated polarons in polymers

AN Zhong^{1,2} WU Chang-Qin^{2,†} SUN Xin²

(1 College of Physics, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China)

(2 Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract The mechanism for charge (charged polaron) photogeneration in conjugated polymers is a fundamentally important issue, but is still controversial. We report recent progress on this issue in our group. Our results show that the charged polarons, as well as neutral excitons, are generated directly within hundreds of femtoseconds. The yield of charged polarons is about 25%, which is independent of the excitation energies and in good agreement with results from experiments.

Keywords conjugated polymer, photoexcitation, charged polaron, exciton

20 世纪 70 年代发现了导电聚合物,80 年代发现了有机超导体和有机铁磁体,90 年代发现了发光聚合物,制成有机场效应三极管,使有机功能材料成为当前最活跃的前沿学科之一.2000 年诺贝尔化学奖授予了发现导电聚合物的 Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid 和白川英树.

共轭聚合物既能导电,又能发光,是合适的光电集成材料.因此,自从导电聚合物的发光特性被发现以来,就对聚合物的光电性质进行了广泛的研究^[1].发光起源于单态激子的辐射跃迁,荷电极化子是聚合物中的载流子等,这些都被普遍接受.尽管许多有机器件(如有机显示器、有机太阳能电池等)已经走出实验室,实现了产业化,但一些基本的物理问题仍然存在争议,聚合物中光生载流子的

物理机制就是其中一个^[2].主要存在以下两种观点:一种观点认为,光激发的主要产物是具有比较大的结合能($>0.4\text{eV}$)的激子,电荷载流子(荷电极化子)的产生起源于激子的解体是一个二次过程.为了解释激子解体的过程,人们也提出了各种机制,例如,外电场^[3-5]或缺陷^[6,7]导致激子解体,激子的双分子衰变^[8],热激子解体^[9],连续激发到高能态的结果^[6]等.另一种观点则认为,共轭聚合物中存在较强的电-声相互作用,电子和价键存在极强的相互依存关系,电荷载流子可以通过光激发直接产生,光生电荷是一次过程.

* 国家自然科学基金(批准号:10204005,90403110)资助项目

2005-01-14 收到

† 通讯联系人. Email: cqw@fudan.edu.cn

为了正确理解光诱导荷电极化子产生的物理机制,需要将理论和实验结果结合起来进行分析. 实验上,尽管科学家已经做了大量工作,但是所得结论仍然存在争议. 在有外电场存在时,通过对瞬时光电流和光致发光强度的观测,人们发现光电流增强,同时光发射减弱,并且光电流和光吸收具有相同的起点,这似乎支持激子解体的理论^[11]. 但是, Moses 等人的瞬时光导和光发射测量表明,光电流的增加和对应的发光强度的减弱不成比例,他们认为光生载流子是直接产生的荷电极化子^[12]. 特别值得提出的是,最近 Moses 等人^[13-17]通过测量典型的发光聚合物——聚对苯乙炔(PPV)及其衍生物的瞬时光诱导红外活性(IRAV)吸收发现(1)光载流子(荷电极化子)是直接超快产生的(生成时间在 100fs 量级);(2)光载流子的产生效率大约为 10%,并且与激发能量无关;(3)光载流子的浓度与光强成线性关系;(4)对双光子激发,也观察到光载流子的超快产生;(5)无序的 MEH-PPV(共轭链长较短)中光载流子的衰变较快,而经过拉伸处理的 PPV 样品(共轭链长较长)中载流子的衰变较慢. 这些实验观察表明,光载流子是光激发直接产生的,而不是来自激子解体的二次过程. 另外, Ruseckas 等人^[18]通过瞬时光吸收实验,在聚噻吩(Polythiophene)衍生物中也发现荷电极化子是超快产生的,效率近似为 20%. 这些实验都表明,中性激子和荷电极化子都是光激发的产物,它们是同时产生的.

对此,我们采用非绝热分子动力学方法,模拟了非简并基态聚合物中各种能量光激发态的动力学弛豫过程,同时也模拟了单光子激发态和双光子激发态的晶格演化^[19]. 结果表明,在演化开始的一段时间内,对于不同能量的光激发,晶格呈现出不同的瞬时结构. 然而,最终演变为两种结构:其中一个单晶格畸变结构,导带中的电子和价带中的空穴束缚在这一晶格扭曲中,这是自陷激子(也称为极化子激子);另一种是包含两个完全分开的局域缺陷的晶格结构,它是中性激子和正负电荷极化子对的混合态. 计算结果表明,中性激子和荷电极化子对是同时产生的,它们的分支比率约为 3:1,与 Moses 等人的实验结果基本吻合.

与传统的无机半导体材料不同,有机共轭聚合物是典型的一维体系,具有较强的电-声相互作用. 因此,它的载流子不再是简单的电子和空穴,而是电荷(电子或空穴)和晶格畸变(声子)共同组成的准粒子——荷电极化子,图 1 给出了荷电极化子的晶

格位形(用晶格序参量 δ_l 描述)和能谱结构示意图^[20]. 至于聚合物中的激子,是被晶格畸变所形成的势阱束缚在一起的电子-空穴对. 图 2 给出了激子的晶格位形和能谱结构示意图. 使这样的自陷激子解体成为正负电荷极化子对需要很高的电场($\sim 10^6 \text{ V/cm}$)^[21],因此,电场诱导激子解体产生荷电载流子的可能性不大. 那么,荷电载流子在光激发的情况下是如何产生的呢? 我们需要到光激发态的弛豫过程中去寻找答案.

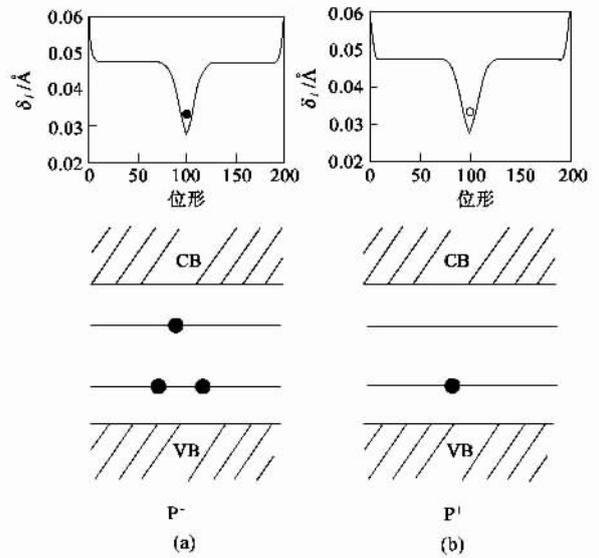


图 1 荷电极化子的晶格位形和能谱结构示意图(a)负电极化子(b)正电极化子

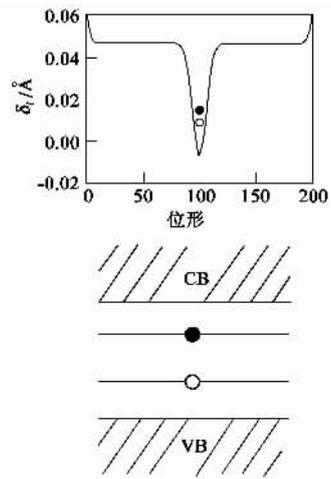


图 2 激子的晶格位形和能谱结构示意图

共轭聚合物具有二聚化基态(长、短键交替的晶格结构),是半导体,其能隙大小依赖于聚合物的分子结构. 图 3 给出了聚合物基态的键结构和能谱结构示意图. 为了描述方便,用 ϵ_m^{ν} ($m = 1, 2, 3$) 表

示价带能级(由上到下), ε_n^c ($n = 1, 2, 3$) 表示导带能级(由下至上). 在二聚化基态, 所有的价带能级是双占据的, 而导带能级是全空的. 在光激发的情况下, 价带中的电子可以吸收光子, 从价带跃迁到导带. 因此, 可以通过改变电子的占据来模拟各种光激发态.

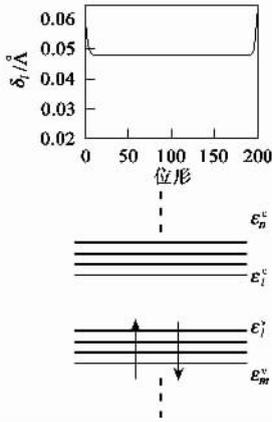


图3 聚合物基态的晶格位形和能谱结构示意图

这样的光激发态是不稳定的, 它们将向较低的能量态弛豫. 在我们的数值模拟计算中, 晶格随时间的演化由牛顿方程确定, 而电子态的演化由含时薛定谔方程决定. 通过求解它们构成的微分方程组就可以得到各个时间的晶格位形和电子态^[22]. 在这样处理的过程中, 与通常绝热动力学不同(电子在本征态上的分布是不变的), 电子能够在瞬时本征态之间跃迁.

首先研究偶极跃迁情况. 经过计算发现, 最可能的偶极跃迁发生在 $\varepsilon_i^v \rightarrow \varepsilon_i^c$ ($i = 1, 2, \dots$). 作为例子, 图4给出了4个能量较低的光激发态($\varepsilon_i^v \rightarrow \varepsilon_i^c$, $i = 1-4$)的晶格演化过程. 从图4中可以清楚地看到完美的二聚化区域和晶格畸变部分.

从图4可以发现, 对于不同的光激发态, 尽管在演化早期它们经历了不同的瞬时晶格结构阶段, 但是最终它们将演变为两种稳定晶格结构之一. 具体地讲, 通过奇数能级之间的跃迁实现的光激发态(如 $\varepsilon_1^v \rightarrow \varepsilon_1^c$, $\varepsilon_3^v \rightarrow \varepsilon_3^c$)将发展成为单局域自陷态; 通过偶数能级之间的跃迁实现的光激发态(如 $\varepsilon_2^v \rightarrow \varepsilon_2^c$, $\varepsilon_4^v \rightarrow \varepsilon_4^c$)将发展成为两个局域缺陷结构. 一个晶格畸变的情况比较简单, 伴随这样的晶格扭曲结构的形成, 能隙中产生两条局域能级, 即它们的波函数局域在晶格缺陷附近. 因而, 在上能级上的电子和下能级上的空穴同时束缚在这一缺陷中, 这就是自陷激子.

对于两个极化子类型的晶格畸变, 因为它们是完全分开的, 因此是两个独立的准粒子. 伴随这样一对局域缺陷的出现, 4条能级($\varepsilon_1^v, \varepsilon_2^v, \varepsilon_1^c, \varepsilon_2^c$)弛豫到禁带中, 变成局域能级. 需要指出的是: 在弛豫过程中, 随着时间的增加, 两个缺陷的局域性变得越来越强, 它们的波函数之间的交叠越来越小, 因此能级 ε_1^v 和 ε_2^v (ε_1^c 和 ε_2^c)就变得越来越近. 最后, 当两个局域缺陷完全分开时(它们的波函数不再交叠), 能级 ε_1^v 和 ε_2^v (ε_1^c 和 ε_2^c)就变成两重简并能级. 为了确定两个准粒子的属性, 我们将演化波函数 $\{\phi_k(l, t)\}$ 投影到它们的本征态 $\{\chi_L\}$ 和 $\{\chi_R\}$, 发现这样一个结构是激子和荷电极化子对的混合态, 如图5所示. 图5中(a)(b)对应中性激子态和基态, (c)(d)对应相反荷电的极化子对. 这四种可能态的几率是近似相同的, 所以, 对应这样的光激发态, 荷电极化子的产率大约为50%.

对于任意频率的光激发, 考虑到这一能量附近的电子态具有相近的跃迁几率, 因此, 单缺陷的中性激子和两个晶格缺陷的混合态应该有相同的生成几率. 前面的分析也指出, 在后者中, 有一半的可能性是荷电极化子. 总体来讲, 荷电极化子(即光生载流子)生成的量子效率近似为25%, 并且与激发频率无关. 这和实验上发现的光生载流子的产率(在MEH-PPV中~10%^[13-17], 在聚噻吩衍生物中~20%^[18])基本符合.

Moses等人^[13-17]的实验, 除了观察到单光子激发(偶极激发态)能够直接产生电荷载流子外, 还通过双光子过程也发现了相同的结果. 因此, 我们也模拟了双光子激发态(例如 $\varepsilon_1^v \rightarrow \varepsilon_2^c$)的动力学弛豫过程. 电子从电子态 ε_1^v 到 ε_2^c 的跃迁是偶极禁戒的, 但这样的激发可以通过双光子过程实现. 和 $\varepsilon_2^v \rightarrow \varepsilon_2^c$ 激发态的演化相似[图4(b)], 这样的激发诱导了两个晶格缺陷的形成. 对于其他的双光子激发态, 除了经历不同的瞬时结构外, 它们还具有相似的行为. 这说明通过双光子激发, 也能直接产生电荷载流子, 这和实验结果一致. 需要指出的是: 在双光子过程中, 我们只观察到两个晶格畸变的稳定结构, 因此, 按照前面的分析, 通过双光子过程产生电荷载流子的量子效率约为50%.

聚合物链的共轭长度在光载流子的形成过程中具有重要作用, 因而我们也研究了光激发过程的链长依赖性. 我们发现, 对于单缺陷的自陷激子, 它总能够形成, 并与链的长短无关. 这和我们预料的结果一致. 然而, 对于两个分开的局域缺陷态, 即中性激

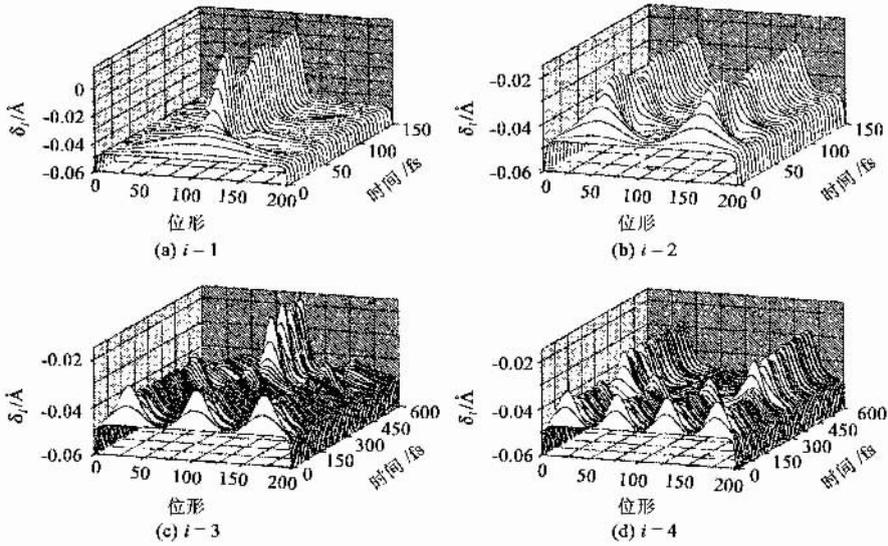


图4 几个偶极允许光激发态($\varepsilon_i^v \rightarrow \varepsilon_i^c$; $i = 1-4$)的动力学演化过程^[19]

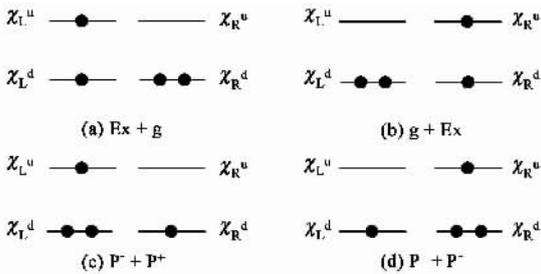


图5 两个局域缺陷态中的4种可能态(a)(b)为激子态和基态(c)(d)为相反电荷极化子对^[19]

子和荷电极化子的混合态,短链时的行为和长链时是不一样的.在短链时,虽然两个分开的局域结构也能形成,但经过一段时间后,它们将合并为一个晶格缺陷,而且链越短,两个局域晶格结构的存在时间越短.例如, $\varepsilon_2^v \rightarrow \varepsilon_2^c$ 激发态的演化,对于100个格点的聚合物链,由两个分开缺陷变成一个晶格缺陷的时间大约为900fs,而对于60个格点的链,大约需要300fs.考虑到这样的极化子类型的晶格缺陷具有一定的宽度($\sim 50a$, a 为晶格常数),就不难理解上述短链时的行为.由于链端的限制,两个极化子类型的局域晶格扭曲不能完全分开,即它们的波函数有交叠,因此,在弛豫过程中激发的声子振动的帮助下,它们将继续向低能态弛豫,从而合并形成中性的极化子激子.链越短,它们的波函数之间的交叠越大,由两个分开缺陷到一个晶格缺陷的转变也就越快.也就是说,在短链中,光载流子有较短的寿命.实际上,Moses等人^[13-17]已经观察到,在经过拉伸处理的取向PPV中的电荷载流子要比无序样品中的载

流子寿命长.这显然是因为取向PPV比无序样品具有更长的共轭长度.

本文基于紧束缚模型下的非绝热晶格动力学方法,模拟了各种光激发态的动力学弛豫,阐明了自陷激子和荷电极化子的动力学生成过程以及它们的分支比率.结果发现:对于不同能量的激发态,尽管它们经历了不同的瞬时结构,但最终会弛豫成两种稳定晶格结构中的一种.其中一种是单晶格扭曲结构——自陷激子;另外一种包含两个局域缺陷的晶格结构,它是自陷激子和正负电荷极化子对的混合态.计算结果表明,中性激子和荷电极化子对是同时产生的,光生载流子的量子生成效率大约为25%,并且与激发能量无关,与实验结果基本相符.

参 考 文 献

[1] Bernier P. Advances in Synthetic Metals. Amsterdam : Elsevier , 1999
 [2] Sariciftei N S. Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers , Singapore : World Scientific , 1997
 [3] Barth S , Bassler H. Phys. Rev. Lett. , 1997 , 79 : 4445
 [4] Daubler T K *et al.* Adv. Mater. , 1999 , 11 : 1274
 [5] Graupner W *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1998 , 81 : 3259
 [6] Silva C. *et al.* Synth. Met. , 2001 , 116 : 9
 [7] Meng H F , Hong T M. Phys. Rev. B , 2000 , 61 : 9913
 [8] Denton G J *et al.* Synth. Met. , 1999 , 102 : 1008
 [9] Arkhipov V I *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1999 , 82 : 1321
 [10] Kirova N *et al.* Synth. Met. , 1999 , 100 : 29
 [11] Kersting R *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1994 , 73 : 1440
 [12] Moses D *et al.* Phys. Rev. B , 1996 , 54 : 4748
 [13] Miranda P B , Moses D , Heeger A J. Phys. Rev. B , 2001 , 64 : 81201

- [14] Moses D , Dogariu A , Heeger A J. Chem. Phys. Lett. ,2000 , 316 :356
- [15] Moses D , Dogariu A , Heeger A J. Synth. Met. ,2001 , 116 : 19
- [16] Moses D , Dogariu A , Heeger A J. Phys. Rev. B ,2000 , 61 : 9373
- [17] Miranda P B , Moses D , Heeger A J. Synth. Met. ,2001 , 119 :619
- [18] Ruseckas A *et al.* Chem. Phys. Lett. ,2000 ,322 :136
- [19] An Z , Wu C Q , Sun X. Phys. Rev. Lett. ,2004 ,93 :216407
- [20] Heeger A J , Kivelson S , Schrieffer J R *et al.* Rev. Mod. Phys. ,1988 ,60 :781
- [21] Fu R , Duo G , Sun X. Phys. Rev. B ,2000 ,62 :15735
- [22] Wu C Q , Qiu Y , An Z *et al.* Phys. Rev. B ,2003 ,68 : 125416

· 物理新闻和动态 ·

我国第一台太赫兹光源出光

经过长达 8 年坚持不懈的努力 ,中国工程物理研究院基于射频直线加速器技术的远红外自由电子激光 (FIR-FEL) 实验取得突破性进展 ,于 2005 年 3 月 24 日晚 8 时 30 分首次出光 ,并多次重复 . 中心波长 $115\mu\text{m}$,谱宽 1% . 这标志着我国第一个可调谐相干太赫兹 (THz) 光源建成出光 ,填补了国内空白 ,是我国新型激光技术领域一个具有里程碑意义的重要成果 .

THz 辐射通常是指频率在 1—10THz 区间的电磁辐射 ,其波段位于微波和红外光之间 ,是人类尚未完全认识并很好加以利用的一个波 (光) 谱区间 ,物质的 THz 光谱 (包括发射、反射和透射) 包含有丰富的物理和化学信息 ,研究有关物质在这一波段的光谱响应 ,探索其结构性质及其所揭示的新的物理内容已成为一个新的研究方向 . 近几年来 ,超快激光技术的迅速发展 ,极大地促进了 THz 辐射的机理研究、检测技术和应用技术的发展 . 这一曾被称为“ THz 空白 ”的电磁波段领域 ,取得了许多进展 ,成为一个引人注目的前沿领域 . 2004 年 ,美国能源部与国家基金委员会制定的 THz 发展战略中特别指出 ,能够满足实际应用需求的是高功率 THz 光源 ,而基于加速器的自由电子激光 (free electron laser , FEL) 是产生这种光源的主要途径之一 .

自由电子激光是用相对论电子束在“ 抽运场 ”的激励作用下经受激发射放大产生的相干光源 ,其工作介质是高能自由电子 ,不存在击穿问题 ,因此能产生很高的功率 . 同时 ,FEL 波长与电子能量有关 ,可以连续调谐 . 是目前该波段最有前途的高功率可调谐相干光源 .

中国工程物理研究院 $100\mu\text{m}$ FIR-FEL 实验装置是基于射频直线加速器技术的 THz 辐射源 ,它主要由高稳定度微波源系统、高亮度注入器系统、摇摆器系统、光腔、控制与测试系统等几部分组成 . 其研制工作始于 1997 年 ,实验装置于 2000 年正式建立 ,并初步观测到自发辐射信号 . 随后 ,课题组开始进行实验装置的改造工作 . 经过三年多的不懈努力 ,使该实验系统的性能和稳定性得到了大幅度提高 ,获得了 $115\mu\text{m}$ 的受激辐射 .

作为一种新型相干光源 ,THz 辐射的独特性质在物理学、化学、信息和生物学等基础研究领域以及材料、通信、国家安全等技术领域具有重大的科学价值和广阔的应用前景 . 如凝聚态物质体系中的各种超快过程探测、物体成像、环境监测、医疗诊断、材料表征、无标记生物芯片、宽带移动通信、卫星通信和安全检查等 ,由此带动的交叉研究将会有力地推动和促进这些相关学科的进一步发展 .

下一步 ,将进行结果优化和稳定性改进 ,并按照边建设边应用的原则 ,将实验装置做成一个有用的研究和应用平台 ,为各相关学科研究和 THz 辐射在其他高新技术领域的应用奠定理论和实验基础 ,使我国的太赫兹光源技术及应用研究在国际上这一新兴领域占有一席之地 .

(中国工程物理研究院 金 晓 黎明 束小建)