

金属/掺杂聚合物/金属结构中载流子的注入与运输*

李海宏¹⁾ 李冬梅¹⁾ 刘文¹⁾ 李元¹⁾ 刘晓静¹⁾ 刘德胜^{1)†} 解士杰¹⁾

1) 山东大学物理与微电子学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

2) 济宁学院物理系, 曲阜 273100)

(2007 年 5 月 9 日收到, 2007 年 7 月 12 日收到修改稿)

基于紧束缚的 Su-Schrieffer-Heeger 模型, 利用非绝热的动力学方法, 研究了金属/聚合物/金属三明治结构中载流子注入与运输的动力学过程, 其中, 聚合物中含有一个掺杂离子. 电子波函数随时间的演化满足含时 Schrödinger 方程, 晶格运动满足经典的牛顿运动方程. 研究发现, 掺杂离子对注入到聚合物中的载流子的作用类似一个控制阀门, 阀门的状态与电场的强度和偏压的大小密切相关.

关键词: 载流子运输, 波包, 非绝热动力学

PACC: 7210, 7125V, 7115Q

1. 引言

导电高分子聚合物作为一种新型的功能材料, 既具有金属和半导体的电子性质, 又具有聚合物的易加工、柔韧性好的机械特点, 而且由于其低成本和应用广的优点引起了人们的极大兴趣, 目前基于该材料的许多电子器件也已经面市. 近年来, 针对以有机小分子为材料的自旋电子学, 分子电子学的研究也逐渐成为热点. 无论有机还是无机发光二极管的工作原理都是基于电荷注入、电荷传输以及电子-空穴对复合这些物理过程. 电荷注入后的聚合物会产生多种元激发, 如孤子、极化子或双极化子等^[1]. 对均匀外电场下聚合物中孤子和极化子运输的动力学已有大量详细的研究^[2-10]. 由于孤子仅在基态简并的聚合物中产生(例如反式聚乙炔), 所以聚合物中的普通载流子是极化子. Fu 等人^[11]研究了自由电荷由金属电极注入到聚合物层的动力学运输, 指出在一定的条件下注入的电子在有机层中能形成类极化子的波包并在电场的驱动下沿链运动; Wu 等人^[9]研究了金属/纯净聚合物/金属结构中极化子形成的动力学过程, 指出加在聚合物链上的电场有效地减少了金属电极与聚合物之间的界面势, 有利于电荷的注入与注出; Yan 等人^[12]研究了单纯一条聚合物链含掺杂离子时极化子在电场下的运动, 指出

电场存在一个临界值, 小于该值时, 极化子不能通过掺杂离子, 大于该值时, 极化子能够通过; Liu 等人^[13]研究了一个由 2 条链组成的体系, 并在 2 条链的链间耦合区域加了一个掺杂离子研究极化子的运动, 指出掺杂势比较弱时, 极化子可以通过掺杂离子在链间运输, 而掺杂势比较强时, 极化子解离. 以上这些工作大多研究的是金属/纯净聚合物/金属结构中载流子的运输或单纯聚合物链含掺杂离子时极化子的运动, 但实际的样品中是有缺陷的, 这些缺陷可能来自于交叉耦合、复杂的形态学缺陷或者外来的杂质, 而且电荷的注入过程也是实际所需要的, 因此研究金属/掺杂聚合物/金属三明治结构中载流子注入与运输的动力学过程是有必要而且有意义的.

2. 模型与公式

在紧束缚近似下, 利用扩展的 Su-Schrieffer-Heeger (SSH) 模型, 体系的哈密顿量由如下四部分组成^[11, 12]:

$$H = H_e + H_{\text{lat}} + H_{\text{ext}} + H_{\text{im}}, \quad (1)$$

$$H_e = - \sum_n t_n (C_n^+ C_{n+1} + C_{n+1}^+ C_n), \quad (2)$$

$$H_{\text{lat}} = \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^2, \quad (3)$$

$$H_{\text{ext}} = \sum_n V_n(t) (C_n^+ C_n - 1), \quad (4)$$

* 国家自然科学基金(批准号: 10574082, 10474056)和山东省自然科学基金(批准号: Z2005A01)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: liuds@sdu.edu.cn

$$H_{\text{im}} = \sum_n V_n^{\text{im}} C_n^+ C_n, \quad (5)$$

其中 H_e 是电子-晶格的相互作用, C_n^+ (C_n) 代表格点 n 上电子的产生(湮灭)算符, t_n 代表格点 n 和 $n+1$ 之间电子的跃迁积分, 金属电极中, $t_n = t_0$ 聚合物中, $t_n = t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n) - (-1)^n t_e$, 其中 α 代表电子-晶格耦合常数, t_e 代表 Brazovskii-kirova-type 对称性破缺项, u_n 代表第 n 个格点处的晶格位移; H_{lat} 是聚合物晶格的势能与动能, K 代表弹性常数, M 代表一个 CH 集团的质量, 假定金属电极的晶格原子固定不动; H_{ext} 是来自外场的贡献, 包括外偏压和外电场, 在左边金属电极上为使电荷注入加了一个外偏压, $V_n(t) = V(t)$, 在聚合物链上为使载流子运动自右电极向左电极的方向加了一个均匀外电场 $E(t)$, $V_n(t) = -|e|E(t)[(n - n_0)a + u_n]$, e 代表电子的电量, n_0 代表聚合物链的第一个格点, a 代表晶格常数, 聚合物链取 200 个格点, 两边的金属电极各取 100 个格点; H_{im} 是掺杂离子的贡献, V_n^{im} 代表掺杂势的强度, 为简单起见, 只考虑掺杂离子处于某个格点上的情况, 计算中把掺杂离子放在了聚合物链的第 80 个格点处, 比较靠近左边的金属电极, 强度取 $V_{\text{im}} = 0.25 \text{ eV}^{[12]}$, 对于更大的掺杂势需要很强的电场才能驱动载流子通过, 在如此强的电场下, 注入的电荷就不能形成波包而是以扩展态的形式存在。

为了减小系统突变的影响, 我们采用一个半高斯函数的形式缓慢增加外场, 经过时间 T_c 后, 偏压和场强保持常数 V_0 和 E_0 , 即

$$E(t) = \begin{cases} E_0 \exp[-(t - T_c)^2/T_w^2], & 0 < t < T_c, \\ E_0, & t \geq T_c, \end{cases}$$

$$V(t) = \begin{cases} V_0 \exp[-(t - T_c)^2/T_w^2], & 0 < t < T_c, \\ V_0, & t \geq T_c, \end{cases} \quad (6)$$

其中 T_c 是高斯函数的中心, T_w 是高斯函数的宽度. 计算中, 取 $T_c = 30 \text{ fs}$, $T_w = 25 \text{ fs}$. 其他参数均参照文献 [1] 选取, $t_0 = 2.5 \text{ eV}$, $\alpha = 41 \text{ eV/nm}$, $t_e = 0.05 \text{ eV}$, $K = 2100 \text{ eV/nm}^2$, $M = 1.34914 \times 10^5 \text{ eV} \cdot \text{fs}^2/\text{nm}^2$, $a = 0.122 \text{ nm}$. 聚合物和金属电极之间的界面耦合取 $t_1 = 1.0 \text{ eV}$.

体系的静态结构, 也就是作为动力学演化的初始条件, 其电子态满足定态的 Schrödinger 方程, 晶格部分由体系能量最小值条件得到. 两者耦合在一起通过自洽求解得到稳定结构.

体系随时间的演化, 采用非绝热的动力学方法

求解. 晶格的运动满足经典的牛顿运动方程:

$$M\ddot{u}_n(t) = -K[2u_n(t) - u_{n+1}(t) - u_{n-1}(t)] + 2\alpha[\rho_{n,n+1}(t) - \rho_{n-1,n}(t)] - |e|E(t)[\rho_{n,n}(t) - 1] - \lambda M\dot{u}_n, \quad (7)$$

其中密度矩阵为

$$\rho_{n,n'}(t) = \sum_{\mu} \phi_{n,\mu}^*(t) f_{\mu} \phi_{n',\mu}(t), \quad (8)$$

电子波函数随时间的演化满足含时 Schrödinger 方程:

$$i\hbar \dot{\phi}_{n,\mu}(t) = -t_{n-1} \phi_{n-1,\mu}(t) + V_n(t) \phi_{n,\mu}(t) - t_n \phi_{n+1,\mu}(t), \quad (9)$$

其中 f_{μ} 是与时间无关的分布函数, 由最初电子的占据决定(是 0, 1 或 2), λ 的引入是为了消除晶格振荡, 在计算中我们取 $\lambda = 0.01 \text{ fs}^{-1}$. 非绝热动力学是把耦合的晶格态和电子态同时进行求解, 允许电子在瞬时本征能级之间发生跃迁. 需要提出的是 $\Phi_{n,\mu}(t)$ 不是瞬时本征态 $\Psi_{n,\mu}(t)$, $\Psi_{n,\mu}(t)$ 满足 $H\psi_{n,\mu}(t) = \epsilon_{\mu} \psi_{n,\mu}(t)$. 在初态 $t = 0 \text{ fs}$ 时, 有 $\Phi_{n,\mu}(t=0) = \Psi_{n,\mu}(t=0)$, 其中假定 $\Phi_{n,\mu}(t)$ 上的占据情况在整个动力学演化过程中是不变的^[11]. 耦合方程 (7) 和 (9) 可采用 8 阶可控步长的 Runge-Kutta 方法来求解^[14], 这已经被证明是个行之有效的方法^[7,15].

3. 结果与讨论

假定初态 ($t = 0 \text{ fs}$) 时, 聚合物链有一个均匀二聚化的晶格位形, 掺杂离子并不影响它的晶格结构, 只是改变了周围几个格点的电荷分布. 本工作是从电荷注入开始的, 注入到聚合物中的电荷由于聚合物强的电子-声子耦合作用会形成极化子(注入 $1e$ 电荷电量时), 双极化子(注入 $2e$ 电荷电量时), 波包(注入电荷电量为 e 的非整数倍时), 这些成为聚合物中的载流子. 载流子在外电场的作用下沿链运动, 遇到掺杂离子, 或被挡住不能通过, 或通过继续运动, 这主要取决于电场的强度和偏压的大小. 定义交替晶格序参量 $y_n = (-1)^{n+1}(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1})/4$ 表示聚合物的晶格位形, 在 $t = 0 \text{ fs}$ 时 $y_n \approx 0.004 \text{ nm}$. 由于聚合物链每个格点处均有一个 π 电子, 故而我们用 $\rho_n = \rho_{n,n} - 1$ 来表示聚合物的净电荷分布. $t = 0 \text{ fs}$ 时, 除掺杂离子周围的几个格点外, $\rho_n = 0$. 这里, 对电荷注入与输运的动力学过程我们计算了 3 种情况.

3.1. 外加电场为弱场,加在左边金属电极上的偏压刚好大于临界偏压

针对我们研究的金属/掺杂聚合物/金属三明治结构体系,在考虑外加电场为弱场,加在左边金属电极上的偏压刚好大于临界偏压的情况时,我们在左边的金属电极上加 0.93 eV 的偏压. 计算发现,当 $V_0 \leq 0.92 \text{ eV}$ 的偏压加到左边的金属电极上时,电荷不能注入到聚合物中. 显然,此处加的偏压仅大于电荷注入所需要的临界偏压,也就是说电荷刚好能够注入到聚合物中. 此时加在聚合物链上的电场 $E_0 = 5 \times 10^3 \text{ V/cm}$ 是弱场. 此时体系中总的净电荷随时间的演化如图 1 所示,不同时刻下聚合物的晶格位形 y_n 和电荷分布 ρ_n 如图 2 所示.

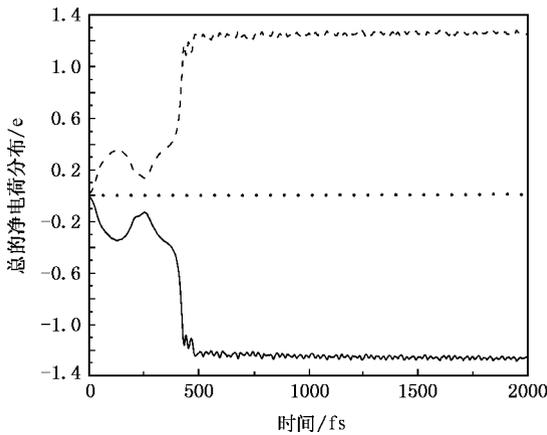


图 1 $V_0 = 0.93 \text{ eV}$, $E_0 = 5 \times 10^3 \text{ V/cm}$ 时,体系中总的净电荷随时间的演化. 实线为左边金属电极,虚线为聚合物,点线为右边金属电极.

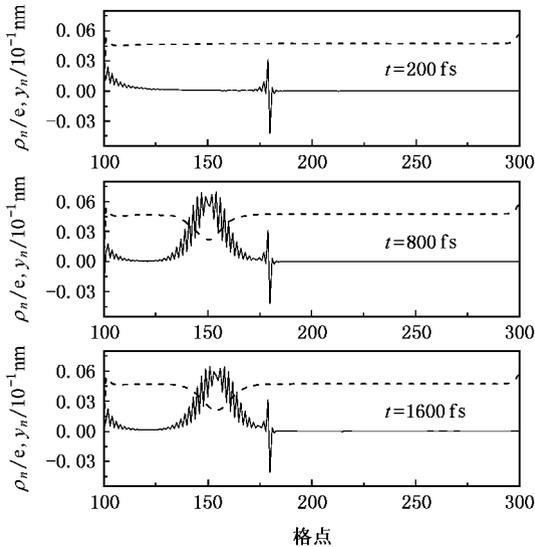


图 2 $V_0 = 0.93 \text{ eV}$, $E_0 = 5 \times 10^3 \text{ V/cm}$ 时,不同时刻下,聚合物的晶格位形 y_n (虚线)和电荷分布 ρ_n (实线)

从图 1 中我们可以看出,此时从左边金属电极注入到聚合物中的电荷电量大约为 $1.23e$,并且电荷的注入过程大约为 500 fs . 图 2 指出由于聚合物强的电子-声子耦合作用,注入的电荷在聚合物中形成了一个波包,该波包在电场的作用下沿链运动. 由于外加电场比较弱,当运动遇到掺杂离子时,该波包没有获得足够的能量,被掺杂离子阻碍,因而不能通过掺杂离子. 这时掺杂离子对载流子的作用类似一个处于关闭状态的阀门,因此,可以认为这种情况下电荷的输运效率非常低.

3.2. 外加电场为中等强度电场,加在左边金属电极上的偏压刚好大于临界偏压

为了研究金属/掺杂聚合物/金属三明治结构体系中电场对电荷输运的影响,保持第一种情况的偏压不变,即 $V_0 = 0.93 \text{ eV}$,增强电场至中等强度,取 $E_0 = 9 \times 10^4 \text{ V/cm}$,研究此中等强度电场对电荷输运的影响. 该条件下体系中总的净电荷随时间的演化如图 3 所示,不同时刻下聚合物的晶格位形 y_n 和电荷分布 ρ_n 如图 4 所示.

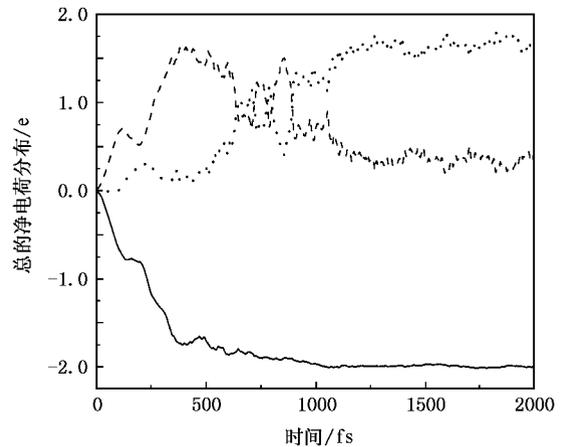


图 3 $V_0 = 0.93 \text{ eV}$, $E_0 = 9 \times 10^4 \text{ V/cm}$ 时,体系中总的净电荷随时间的演化. 实线为左边金属电极,虚线为聚合物,点线为右边金属电极.

从图 3 中可以看出,在该电场和偏压下,由左边金属电极注入到聚合物中的电荷电量大约为 $2.0e$,电荷的注入过程大约为 1000 fs ,并且由于电场比较强,在电荷注入的同时,注入到聚合物中的电荷有一部分已经通过掺杂离子,并有足够的能量克服右边的界面势而进入右边的金属电极,所以聚合物中拥有注入电荷电量最多的时候也大约只有 $1.6e$. 随着注入时间的进一步加大,注入的 $2.0e$ 电荷电量基本

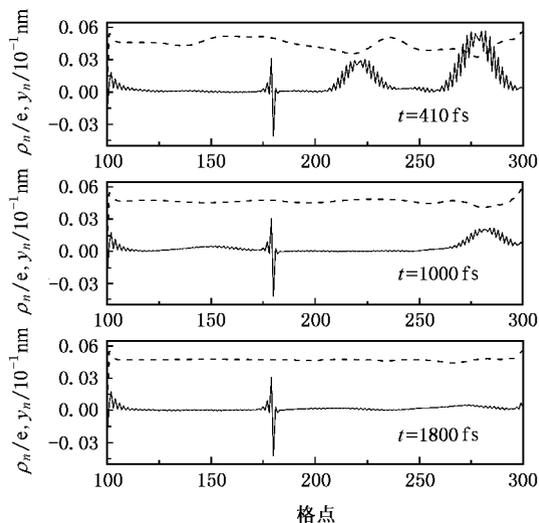


图4 $V_0 = 0.93 \text{ eV}$, $E_0 = 9 \times 10^4 \text{ V/cm}$ 时, 不同时刻下, 聚合物的晶格位形 y_n (虚线) 和电荷分布 ρ_n (实线)

上全部通过掺杂离子, 而且大约有 $1.66e$ 电荷电量克服了右边的界面势, 进入到了右边的金属电极中, 在聚合物中只留下了大约 $0.34e$ 电荷电量, 引起了一些微小的不规则的晶格振荡. 这可以从概率的观点出发来考虑, 电子波函数属于整个金属/掺杂聚合物/金属三明治结构体系, 也就是说, 在左边金属电极、聚合物、右边金属电极中均有出现的概率, 所以电荷可以出现非整数. 这种情况下, 掺杂离子对载流子的作用类似一个处于打开状态的阀门, 电荷的输运效率比较高.

3.3. 外加电场为弱场, 增加加在左边金属电极上的偏压

为了研究金属/掺杂聚合物/金属三明治结构体系中偏压对电荷输运的影响, 取 $E_0 = 5 \times 10^3 \text{ V/cm}$, 即电场强度保持与第一种情况一致, 增加偏压, 取 $V_0 = 1.02 \text{ eV}$, 研究此偏压对电荷输运的影响. 此时体系中总的净电荷随时间的演化如图 5 所示, 不同时刻下, 聚合物的晶格位形 y_n 和电荷分布 ρ_n 如图 6 所示.

由图 5 得知, 从左边金属电极注入到聚合物中的电荷电量大约为 $2.42e$, 电荷的注入过程大约为 240 fs . 虽然电场比较弱, 但由于左边金属电极的费米能级随着偏压的变大而被提升, 一部分注入的电荷具有较大的初始能, 可以越过掺杂离子继续沿链运动, 这部分电荷电量大约有 $1.0e$, 其余的注入电荷由于没有足够的能量越过掺杂离子而被其阻碍住

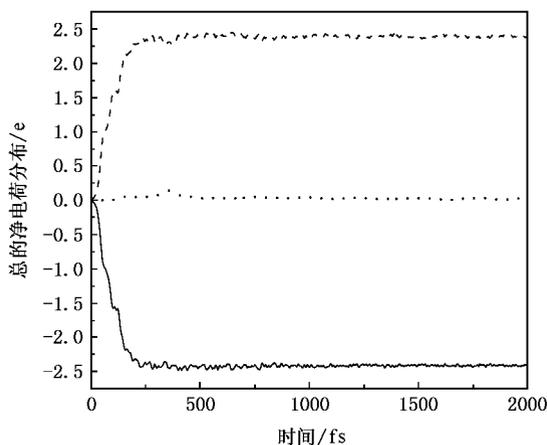


图5 $V_0 = 1.02 \text{ eV}$, $E_0 = 5 \times 10^3 \text{ V/cm}$ 时, 体系中总的净电荷随时间的演化. 实线为左边金属电极, 虚线为聚合物, 点线为右边金属电极

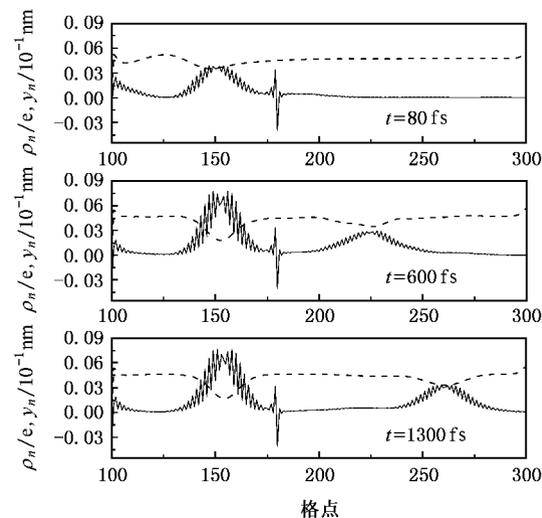


图6 $V_0 = 1.02 \text{ eV}$, $E_0 = 5 \times 10^3 \text{ V/cm}$ 时, 不同时刻下, 聚合物的晶格位形 y_n (虚线) 和电荷分布 ρ_n (实线)

了. 这时掺杂离子对载流子的作用类似一个处于半开半关状态的阀门. 需要提出的是虽然有 $1.0e$ 电荷电量通过了掺杂离子, 但弱的外电场并不能使它克服右边的界面势而进入右边的金属电极. 与之相比较, Yan 等人^[12]研究发现, 如果选择在 180 fs 时刻关掉电场, 只有 $E_0 \geq 5 \times 10^4 \text{ V/cm}$ 的电场才能驱动一个事先形成的极化子通过强度为 0.25 eV 的掺杂势. 在我们的计算中, 由于所加偏压已经给一部分电荷较大的初始动能, 所以这部分电荷需要相对较小的电场就可以获得足够的能量通过相同强度的掺杂势. 由此可见, 加大偏压有利于载流子的输运.

4. 结 论

基于含时 Schrödinger 方程和牛顿运动方程,研究了金属/聚合物/金属结构中载流子注入与输运的动力学过程,其中,聚合物中含有一个掺杂离子. 结果发现,掺杂离子对注入电荷的作用类似一个控制阀门,阀门的状态与电场的强度和偏压的大小密切

相关. 控制偏压不变,当外电场比较弱时,阀门处于关的状态,电荷不能通过掺杂离子;当外电场比较强时,阀门处于打开的状态,电荷几乎全能通过掺杂离子,并且通过的大部分电荷还能克服右边的界面势而进入右边的金属电极. 控制电场不变,偏压比较大时,阀门处于半开半关的状态,一部分注入的电荷由于具有较大的初始能,可以越过掺杂离子,继续沿链运动.

-
- [1] Heeger A J , Kivelson S , Schrieffer J R , Su W P 1988 *Rev. Mod. Phys.* **60** 781
- [2] Su W P , Schrieffer J R 1980 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **77** 5626
- [3] Bishop A R , Campbell D K , Lomdahl P S , Horovitz B , Phillpot S R 1984 *Synth. Met.* **9** 223
- [4] Ono Y , Terai A 1990 *J. Phys. Soc. Jpn.* **59** 2893
- [5] Rakhmanova S V , Conwell E M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1518
- [6] Rakhmanova S V , Conwell E M 2000 *Synth. Met.* **110** 37
- [7] Johansson A , Stafström S 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 3602
- [8] Johansson A , Stafström S 2004 *Phys. Rev. B* **69** 235205
- [9] Wu C Q , Qiu Y , An Z , Nasu K 2003 *Phys. Rev. B* **68** 125416
- [10] Wang L X , Zhang D C , Liu D S , Han S H , Xie S J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2547 (in Chinese) [王鹿霞、张大成、刘德胜、韩圣浩、解士杰 2003 物理学报 **52** 2547]
- [11] Fu J Y , Ren J F , Liu X J , Liu D S , Xie S J 2006 *Phys. Rev. B* **73** 195401
- [12] Yan Y H , An Z , Wu C Q 2004 *Eur. Phys. J. B* **42** 157
- [13] Liu X J , Gao K , Liu D S , Xie S J 2006 *Journal of Physics : Conference Series* **29** 87
- [14] Brankin R W , Gladwell I , Shampine L F , computer code RKSUITE , <http://www.netlib.org>
- [15] Johansson A , Stafström S 2002 *Phys. Rev. B* **65** 45207

Injection and transport of the charge carriers in metal/impurity polymer/metal structure^{*}

Li Hai-Hong¹⁾ Li Dong-Mei¹⁾ Liu Wen¹⁾ Li Yuan¹⁾ Liu Xiao-Jing¹⁾ Liu De-Sheng^{1)2)†} Xie Shi-Jie¹⁾

¹ *School of Physics and Microelectronics, National Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China*

² *Department of Physics, Jining University, Qufu 273100, China*

(Received 9 May 2007 ; revised manuscript received 12 July 2007)

Abstract

Using the tight-binding Su-Schrieffer-Heeger(SSH) model and a nonadiabatic dynamical evolution method, the dynamic process of the charge carrier injection and transport through metal/ polymer/metal structure was studied, for which the polymer chain contains an impurity ion. The electron wave function was described by the time-dependent Schrödinger equation, while the polymer lattice was treated classically by the Newtonian equations of motion. It was found that the impurity ion acts as a control gate on the charge carriers, while the state of the control gate is determined by the strength of the electric field and the magnitude of the bias voltage.

Keywords : the charge carriers transport, wave packet, nonadiabatic dynamics

PACC : 7210, 7125V, 7115Q

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 10574082, 10474056) and the Natural Science Foundation of Shandong Province, China(Grant No. Z2005A01).

[†] Corresponding author. E-mail : liuds@sdu.edu.cn