

# 载流子在金属/聚对苯乙炔/金属结构中 注入及输运的动力学研究\*

李冬梅<sup>1)</sup> 李海宏<sup>1)</sup> 李 元<sup>1)</sup> 刘德胜<sup>1) 2) 3) †</sup> 解士杰<sup>1) 2)</sup>

1) 山东大学物理学院, 济南 250100)

2) 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

3) 济宁学院物理系, 曲阜 273155)

(2007 年 10 月 12 日收到, 2008 年 4 月 9 日收到修改稿)

采用紧束缚的 Su-Schrieffer-Heeger 模型, 利用非绝热动力学方法研究了载流子在金属/聚对苯乙炔 (poly(*p*-phenylene vinylene, 简记为 PPV)) 金属三明治结构中注入与输运的动力学过程. 发现由于强的电子-晶格相互作用, 注入的电荷在 PPV 链中形成波包. 波包的形成与施加在金属电极上的偏压、PPV 链上的电场强度及金属电极与 PPV 之间的界面耦合强度密切相关. 在无外电场的情况下, 当偏压达到临界值时电荷能够从金属电极注入到 PPV 链中并形成波包. 随着电场强度的增大, 波包能够从 PPV 链中喷出进入右金属电极. 在强场下, 注入的电荷快速运动到 PPV 的右端, 并从界面喷出到右金属电极, 从而在 PPV 中不能形成稳定的波包, 而且喷出的电荷也是非整数的.

关键词: 金属/聚对苯乙炔/金属结构, 载流子输运, 波包

PACC: 7280L, 7340, 7138

## 1. 引 言

近年来, 包括高共轭聚合物如聚对苯乙炔 (poly(*p*-phenylene vinylene, 简记为 PPV)) 等在内的有机半导体, 已经成为制备发光二极管<sup>[1, 2]</sup>、塑料激光器<sup>[3]</sup>、光伏电池<sup>[4]</sup>、有机自旋阀<sup>[5]</sup>等光电器件的功能材料. 为进一步了解这些材料的发光机制和载流子特性, 人们从理论和实验上对其进行了广泛的研究. 与无机材料相比, 有机材料具有强的电子-晶格相互作用, 而且分子表现为软性, 分子的结构会因为带电或其他外界的影响而发生改变, 因此通过调整其分子结构可以在一定范围内控制材料的电学和光学性质. 在这些光电器件中, 电子、空穴从金属电极注入到共轭聚合物中, 并在外电场驱动下运动, 电子与空穴相遇复合而发光. 另外, 分子中强的电子-晶格相互作用会导致注入的电荷形成自陷态, 如孤子<sup>[6]</sup>、极化子<sup>[7]</sup>或双极化子<sup>[8]</sup>等.

目前, 关于电荷在金属/聚合物/金属三明治结构中的注入及输运已经有了一些研究. Wu 等<sup>[9]</sup>从理

论上研究了金属/聚合物/金属结构中极化子形成的动力学过程, 指出在足够偏压下电子能够注入到聚合物链中并形成极化子. 随着电场的增加, 极化子会运动至聚合物/金属界面而喷出. Davids 等<sup>[10]</sup>利用非简并连续模型描述了双极化子晶格在金属/聚合物界面处的形成过程, 发现如果金属的费米能级高于一个负电双极化子或低于一个正电双极化子的形成能时, 电荷就可以从金属电极注入到聚合物中. 任俊峰等<sup>[11]</sup>研究了铁磁/有机半导体/铁磁系统中的电流自旋极化现象. Fu 等<sup>[12]</sup>研究了电荷从金属电极注入到开放的聚合物链中的动力学过程, 指出注入的电荷会形成波包, 波包中含有的电荷数量最多为两个, 并且电荷是以非整数形式注入的. Méndez 等<sup>[13]</sup>从实验上研究了电荷在混合的金属/有机/无机半导体异质结构中电荷的输运机制, 通过光电子能谱测量发现异质界面上的能量和能级排列决定着载流子的注入. 近年来, PPV 及其衍生物 (如 MEH-PPV 等) 因具有良好的稳定性、可溶性和电致发光等物理特性而被广泛研究<sup>[14-19]</sup>. 因此, 针对与实际相对应的金属/PPV/金属三明治结构的体系, 研究载流子在此结

\* 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

构中注入及运输的动力学具有重要的意义. 本文在紧束缚近似下, 通过非绝热动力学方法研究电子态在金属/PPV/金属体系中的演化过程, 主要讨论外加电场下载流子在 PPV 中的形成和运输机制, 进而讨论载流子从 PPV 链到金属电极的喷出过程.

## 2. 模型和公式

本文利用描述电子-晶格相互作用的紧束缚 Su-Schrieffer-Heeger (SSH) 模型, 考虑了准一维的金属/PPV/金属三明治结构. 此结构中 PPV 链两端与金属电极相连, 如图 1 所示.

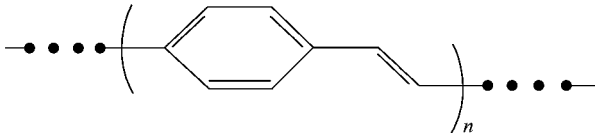


图 1 金属/PPV/金属结构示意图

对体系中的 PPV 链施加外场, 则体系的哈密顿量由三部分组成, 即

$$H = H_e + H_{\text{latt}} + H_{\text{ext}}. \quad (1)$$

在紧束缚近似下, 对苯环进行重整化, PPV 可作为一个一维链处理.

电子部分的哈密顿量为

$$H_e = - \sum_{n, \sigma} \epsilon_n C_{n, \sigma}^+ C_{n, \sigma} - \sum_{n, \sigma} t_n (C_{n+1, \sigma}^+ C_{n, \sigma} + C_{n, \sigma}^+ C_{n+1, \sigma}), \quad (2)$$

式中  $\epsilon_n$  为格点  $n$  上的在位能,  $C_{n, \sigma}^+$  ( $C_{n, \sigma}$ ) 代表格点  $n$  上带有自旋  $\sigma$  ( $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ) 的电子产生(湮没)算符,  $t_n$  为格点  $n$  与  $n+1$  之间的跃迁积分. 对于两金属电极, 跃迁积分取

$$t_n = t_0;$$

对于 PPV 链,

$$t_n = t_0 - \alpha (u_{n+1} - u_n) - t_1 \cos n\pi + t_2 \cos\left(\frac{n+1}{3}\pi\right) \delta\left(\frac{n+1}{3}, I\right),$$

其中  $t_0$  为均匀键结构中最近邻 C 原子的跃迁积分,  $t_1, t_2$  为从基态结构的对称性出发使计算简化而引入的两个参数,  $\alpha$  为电子-晶格耦合常数,  $u_n$  代表第  $n$  个格点处偏离平衡位置的晶格位移,

$$\delta\left(\frac{n+1}{3}, I\right) = \begin{cases} 1 & \left(\frac{n+1}{3} = I\right), \\ 0 & \left(\frac{n+1}{3} \neq I\right), \end{cases}$$

其中  $I$  表示整数. 本文忽略了电子-电子相互作用, 因为当电子-电子相互作用不太强时, 电子-晶格相互作用对聚合物的性质起着决定性的作用.

金属与 PPV 之间的界面耦合用跃迁积分  $t_{\text{M-P}} = \beta t_0$  描述, 其中  $\beta$  为权重系数即耦合系数, 表示该界面相互作用的强弱.  $\beta$  越大, 说明金属电极与聚合物之间的接触越紧密. Xie 等<sup>[20]</sup>指出, 当  $\beta > 1$  时界面为势阱, 当  $\beta < 1$  时界面为势垒.

$H_{\text{latt}}$  为聚合物 PPV 晶格的能量, 即晶格势能与动能之和,

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

式中  $K$  为弹性常数,  $M$  为一个 CH 基团的质量.

$H_{\text{ext}}$  为来自外场的贡献,

$$H_{\text{ext}} = \sum_{n, \sigma} V_n(\tau) [C_{n, \sigma}^+ C_{n, \sigma} - 1]. \quad (4)$$

在左金属电极上, 为使电荷注入到 PPV 链中而施加了偏压  $V_n(\tau) = V(\tau)$ , 其中  $\tau$  为时间, 在聚合物链上, 为驱动载流子运动自右向左施加了外电场  $E(\tau)$ ,  $V_n(\tau) = -|e|E(\tau)[(n - n_0)a + u_n]$ , 其中  $e$  为电子电量,  $n_0$  为 PPV 链的第一个格点,  $a$  是晶格常数; 对于右金属电极,  $V_n(\tau) = V_{n_1}(\tau)$ ,  $n_1$  为 PPV 链的最后一个格点.

电子的波函数为

$$|\Phi_{\mu, \sigma}(\tau)\rangle = \sum_{n, \sigma} \Psi_{\mu, \sigma}(n, \tau) |n\rangle.$$

电子态  $\mu$  的演化通过求解含时 Schrödinger 方程而得到,

$$i\hbar \dot{\Psi}_{\mu, \sigma}(n, \tau) = -t_n \Psi_{\mu, \sigma}(n+1, \tau) - t_{n-1} \Psi_{\mu, \sigma}(n-1, \tau) + V_n(\tau) \Psi_{\mu, \sigma}(n, \tau), \quad (5)$$

式中  $n$  贯穿整条链.

体系的晶格位移  $\{u_n\}$  满足经典的牛顿运动方程

$$M\ddot{u}_n(\tau) = -K(2u_n(\tau) - u_{n+1}(\tau) - u_{n-1}(\tau)) + 2\alpha(\rho_{n, n+1}(\tau) - \rho_{n-1, n}(\tau)) + |e|E(\tau)[\rho_{n, n}(\tau) - 1] - \lambda M \dot{u}_n, \quad (6)$$

式中  $n$  为 PPV 链的格点. 密度矩阵元定义为

$$\rho_{n, n'}^{\sigma}(\tau) = \sum_{\mu, \sigma} \Psi_{\mu, \sigma}^*(n, \tau) f_{\mu, \sigma} \Psi_{\mu, \sigma}(n', \tau), \quad (7)$$

式中  $f_{\mu, \sigma}$  是与时间无关的分布函数, 由最初电子的占据数 (0, 1 或 2) 决定. 阻尼衰减因子  $\lambda$  的引入是为了消除晶格振荡, 在计算中取  $\lambda = 0.01 \text{ fs}^{-1}$ . 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.耦合微分方程(5)和(6)采用8阶可控步长的Runge-Kutta方法来求解<sup>[21]</sup>.

动力学的演化以体系的静态结构作为初始条件,通过最小化体系的能量得到静态的晶格位形,通过求解定态的Schrödinger方程得到静态的电子波函数,两者耦合在一起通过自洽求解得到最稳定的位形

$$u_n = \frac{1}{2} \left\{ u_{n+1} + u_{n-1} + \frac{2\alpha}{K} \times \sum_{\mu, \sigma} [\Psi_{\mu, \sigma}(n+1, \tau=0) \Psi_{\mu, \sigma}(n, \tau=0) - \Psi_{\mu, \sigma}(n, \tau=0) \Psi_{\mu, \sigma}(n-1, \tau=0)] \right\}. \quad (8)$$

体系中,PPV链取200个格点,两边的金属电极各取100个格点.链中的参数选取文献[22]中的值,分别为 $t_0 = 2.66 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 102.9 \text{ eV/nm}$ ,  $a = 0.122 \text{ nm}$ ,  $K = 9900.0 \text{ eV/nm}^2$ ,  $M = 134914 \text{ eVfs}^2/\text{nm}^2$ .两金属电极的在位能设置为零,意味着金属电极的费米能级 $E_F$ 大约在PPV带隙的中央,因此在施加电场前最高电子占据态是局域在金属电极上的.针对本文的体系,为了防止边界效应并且能够长时间进行追踪模拟,计算中采用了端点固定边界条件<sup>[23]</sup>.

计算中,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偏压和电场强度.经过时间 $\tau_c$ 后,偏压和场强保持常数 $V_0$ 和 $E_0$ ,即

$$V(\tau) = \begin{cases} V_0 \exp[-(\tau - \tau_c)^2/\tau_w^2] & (0 < \tau < \tau_c), \\ V_0 & (\tau \geq \tau_c), \end{cases} \quad (9)$$

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

式中 $\tau_c$ 作为高斯函数的中心,表示此时刻之后电场保持稳定; $\tau_w$ 作为高斯函数的宽度,表示电场由零施加到稳定值所需要的时间.计算中取 $\tau_c = 30 \text{ fs}$ ,  $\tau_w = 25 \text{ fs}$ .

### 3. 结果及讨论

通过计算得到,孤立的PPV链的带隙大约为 $2.8 \text{ eV}$ ,最低未占据分子轨道(LUMO)能级为 $1.4 \text{ eV}$ ,这与实验和理论中得到的数值是一致的<sup>[22, 24]</sup>.

金属/PPV/金属体系在零时刻的结构通过迭代求解定态Schrödinger方程和平衡条件得到.为了便于观察,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, $\tau = 0 \text{ fs}$ 时, $y_n \approx 0.004 \text{ nm}$ .由于聚合物链的每个格点处均有一个 $\pi$ 电子,用 $\rho_n = \rho_{n, \sigma} - 1$ 表示聚合物的净电荷分布, $\tau = 0 \text{ fs}$ 时, $\rho_n = 0$ .

首先考虑不存在电场、施加偏压使电荷注入的情况,此时的偏压可看作金属电极的功函数.当一个额外的电荷注入到聚合物链中,这个电荷将占据LUMO能级.由于聚合物强的电子-晶格相互作用,这条能级和最高已占据分子轨道(HOMO)能级将会落入带隙中成为深能级——极化子能级,本征态变得局域.对于与两金属电极相连的PPV链,由于PPV链和金属电极的耦合,某一电子的状态在金属电极和PPV中都有分布.我们通过计算每一个态 $\mu$ 的波函数概率

$$\eta_{\mu, \sigma}^{(\kappa)} = \sum_{n \in \kappa} |\Psi_{\mu, \sigma}(n)|^2,$$

确定电子在金属电极或PPV链上的分布情况.这里 $\Psi_{\mu, \sigma}(n)$ 表示电子的状态, $\kappa$ 代表左边(或右边)金属电极以及聚合物.初始时刻,偏压和场强都为零,中间的PPV链处于二聚化的基态,左右两边金属电极的最高占据能级即 $E_F$ 位于PPV能隙的中央.在这种情况下,由于金属/PPV界面势垒的存在,金属电极中的电荷不能注入到PPV链中.按照(9)式逐步增大左边金属电极上的偏压 $V(\tau)$ ,使其费米面提高,而其余部分的能级保持不变,此时左边金属电极的费米面将逐渐接近聚合物的导带底.当偏压升高到一定值时体系变得不稳定,电子开始注入到聚合物中.进一步的模拟计算发现,要实现电荷的注入,偏压至少要增加到 $1.31 \text{ eV}$ .尽管这个偏压低于PPV的LUMO,但由于在体系中存在虚拟的极化子能级,当金属电极的 $E_F$ 高于此极化子的虚拟能级时,电荷能够注入到PPV链中.

当偏压刚刚高于临界偏压 $1.31 \text{ eV}$ ,即 $1.32 \text{ eV}$ 时,经过不同时间后PPV链中的晶格位形 $y_n$ 与电荷分布 $\rho_n$ 如图2所示,此时 $\beta = 0.4$ .当偏压逐渐增加时,左边金属电极的 $E_F$ 逐渐向聚合物的导带底靠近,经过大约 $30 \text{ fs}$ 后 $E_F$ 达到最大值.由于势垒降低,金属电极与聚合物的耦合增强,因此原先在左边电极上的额外电子将会注入到聚合物上.从图2(a)可以看出,电荷的注入是逐步的,并在短时间(约

130 fs)内发生,且由于 PPV 中强的电子-晶格相互作用而发生聚集,形成一个局域的波包.由于受左边金属电极与有机聚合物分子间界面的影响,该波包将缓慢地向链的中间移动,经过大约 500 fs,在 PPV 链的第 90 格点附近形成一个稳定的波包,如图 2(c)所示.此波包中包含约有  $1e$  的电荷电量,其晶格结构

变化的形式表明该波包应视为一个极化子.图 2(a)中的内插图表示不同时段上总电荷随时间的演化,曲线 a、曲线 b 和曲线 c 分别代表左边金属电极、PPV 和右边金属电极(图 3—图 7 同).从图 2(a)的内插图可以发现,由于金属与 PPV 的界面相互作用的影响,界面处也有很少量的电荷聚集.

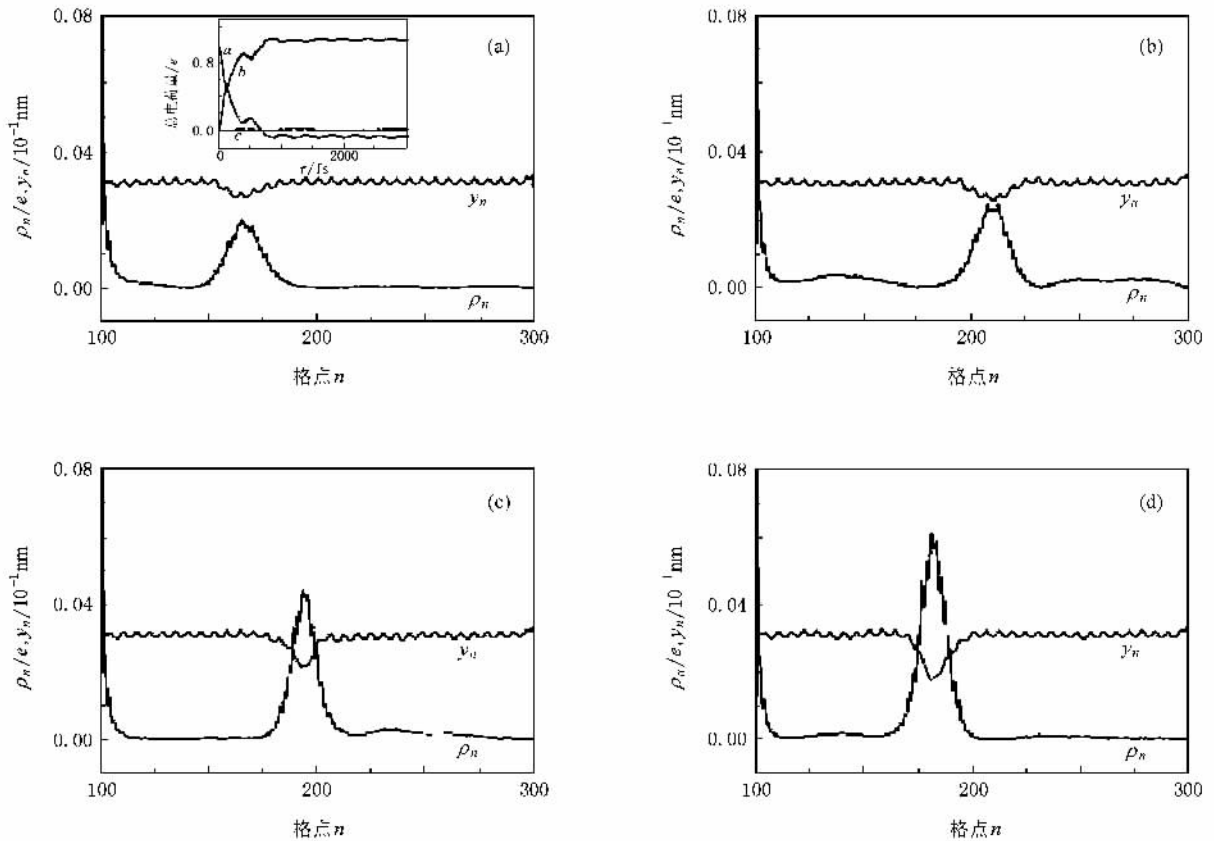


图 2 外电场为零,  $V_0 = 1.32$  eV,  $\beta = 0.4$ , 不同时刻 PPV 中的  $y_n$  和  $\rho_n$  (a)  $\tau = 130$  fs (b)  $\tau = 280$  fs (c)  $\tau = 500$  fs (d)  $\tau = 1000$  fs

进一步提高偏压至 1.45 eV,  $\beta$  保持不变, 经过不同的时间, PPV 中的晶格位形  $y_n$  与电荷分布  $\rho_n$  如图 3 所示. 在约 100 fs 的时间内有近  $1e$  的电荷以分数形式注入到 PPV 中, 形成三个波包, 其中一个稍大两个稍小, 如图 3(a)所示. 经过大约 200 fs, 另一个电荷也被注入, 形成三个稍大的波包. 在大约 500 fs, 又有约  $0.4e$  的电荷被注入到 PPV 中, 使波包继续增大, 如图 3(c)所示. 由于含较少电荷的波包运动速度较快, 随着时间的进一步增加, 小波包运动至大波包的前面. 从图 3(d)可进一步发现, 经过大约 1400 fs 后两个小波包合在一起, 在 PPV 链中形成稳定的一大一小两个波包. 小的波包含有不到  $1e$  的电荷, 大的波包中含有  $2e$  的电荷, 且自旋是相反的, 为双极化子态. 因此, 大的偏压有利于电荷的注入,

而电荷的聚集会降低载流子运输的速率, 从而降低聚合物的导电性.

实际上, 金属电极与聚合物之间的界面相互作用的强弱(即  $\beta$  的大小)也会影响电荷的注入. 图 4 给出外电场为零,  $V_0 = 1.32$  eV,  $\beta = 0.65$  时, 经过不同时间后 PPV 中的晶格位形  $y_n$  与电荷分布  $\rho_n$ . 可以看出, 在较短的时间(50 fs)内, 约  $1e$  的电荷就被注入到 PPV 中, 如图 4(a)所示. 随着时间的推移, 经过 120 fs 左右, 包含约  $2e$  电荷的波包生成, 如图 4(b)所示. 随着时间的进一步增加, 该波包仍然保持稳定, 波包的变化形式表明该波包应视为一个双极化子, 这与上述两种情况是不同的. 由此可知, 金属电极与 PPV 的良好接触, 有利于电荷的注入和双极化子的形成.

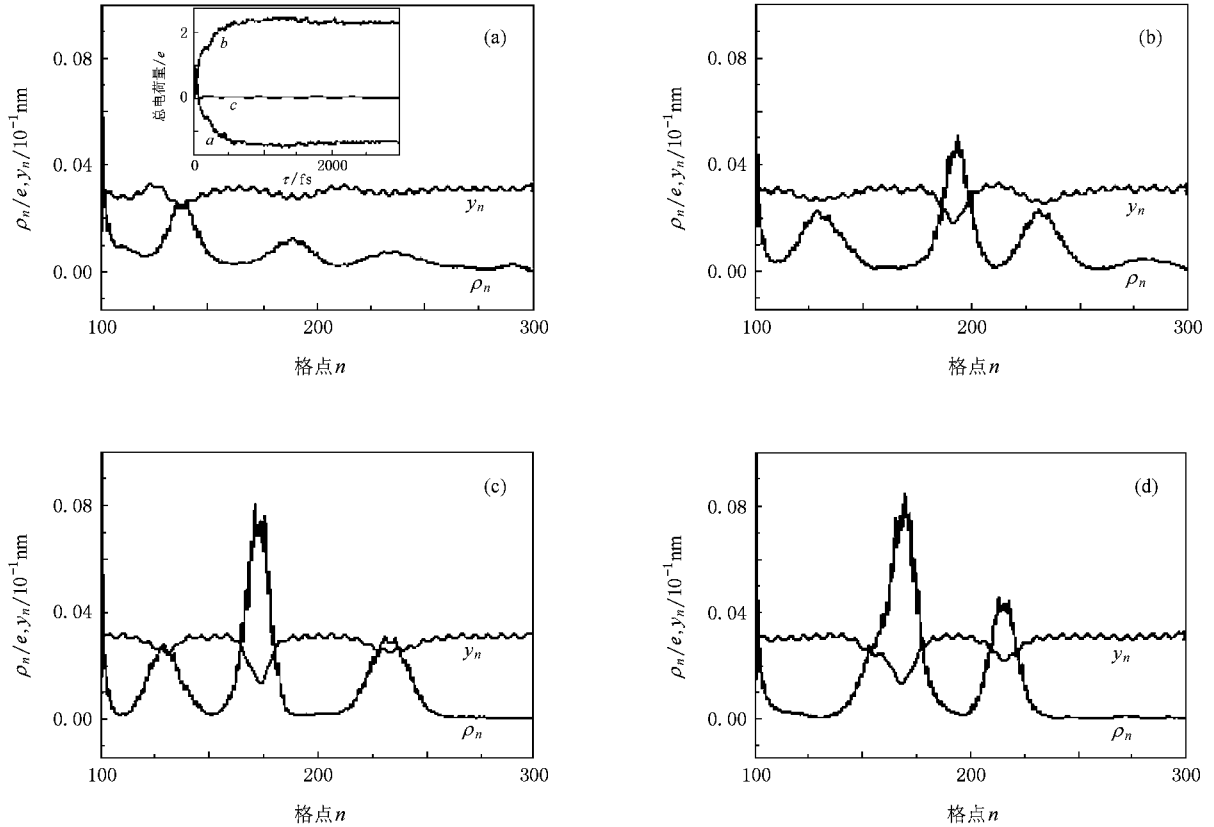


图3 外电场为零,  $V_0 = 1.45 \text{ eV}$ ,  $\beta = 0.4$ , 不同时刻 PPV 中的  $y_n$  和  $\rho_n$  (a)  $\tau = 100 \text{ fs}$  (b)  $\tau = 300 \text{ fs}$  (c)  $\tau = 500 \text{ fs}$  (d)  $\tau = 1400 \text{ fs}$

加在 PPV 上的电场对电荷注入的影响是显而易见的. 首先考虑外场较小的情况, 图 5 所示为  $E_0 = 5 \times 10^3 \text{ V/cm}$ ,  $V_0 = 1.32 \text{ eV}$ ,  $\beta = 0.4$  时, 经过不同时间后 PPV 中的晶格位形  $y_n$  与电荷分布  $\rho_n$ . 从图 5 (a) 可以看出, 经过大约 150 fs, 在 PPV 的左端会形成一个波包. 大约 500 fs 后, 在 PPV 的 160 格点处形成了一个包含有  $1e$  电荷的波包, 如图 5 (b) 所示. 然后此波包在电场的作用下向 PPV 的右端移动. 与没有外电场时的情况相比, 外加电场能有效地降低界面势垒, 从而有利于电荷的注入. 从图 5 (a) 的内插图可以看出, 右边金属电极上的电荷约为零, 几乎不变. 这说明电场的值太小, 不足以使电荷克服右界面的势垒而进入金属电极中.

增加电场为  $E_0 = 3 \times 10^4 \text{ V/cm}$ , 电荷的注入及输运过程如图 6 所示. 从图 6 (a) 可以看出, 经过大约 250 fs 后, 注入的电荷逐渐聚集在 PPV 的右端形成一个波包. 在 1200 fs 左右, PPV 中的总电荷达到极大值, 此极大值小于  $1e$ , 如图 6 (c) 所示. 显然, 随着电场的增大界面处电荷传输的势垒逐渐降低, 部分

电荷经过右界面被传输到了右边的金属电极中, 最终在 PPV 中只留下了约  $0.6e$  的电荷, 形成一个小波包.

进一步增强电场至  $1.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ , 电荷的注入及输运过程如图 7 所示. 从图 7 (a) 可以看出, 在 150 fs 之前, 注入的电荷在 PPV 中形成一个小波包和一些无规则的晶格畸变, 并在电场作用下快速地运动到 PPV 的右端. 此后电荷不断地注入到聚合物中, 经过约 1200 fs 后 PPV 中电荷达到最大值 ( $0.96e$ ), 如图 7 (d) 所示. 随着时间的推移, 注入到 PPV 中的电荷陆续被喷出, 波包中所包含的电荷量相应减小. 进一步的研究发现, 当  $E_0 = 3 \times 10^5 \text{ V/cm}$  时, 注入的电荷将不能形成稳定的波包, 其电子态是扩展的. 这表明强场在很大程度上降低了界面处的势垒, 注入到 PPV 中的电荷很快就传输到了右端, 并且喷出到右金属电极. 由于注入到聚合物中的电荷不足以诱导晶格的畸变, 不能形成稳定的波包, 因此大的电场不利于稳定波包的形成.

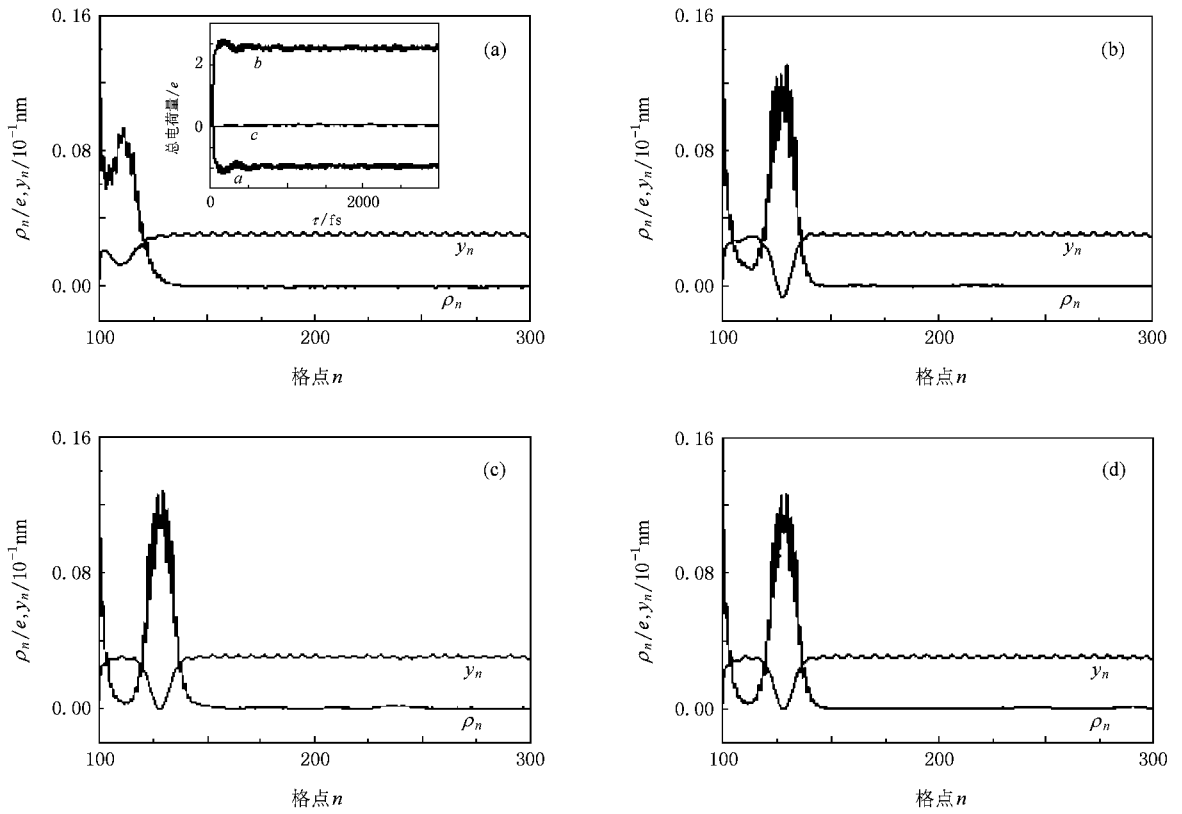


图4 外电场为零,  $V_0 = 1.32\text{ eV}$ ,  $\beta = 0.65$  不同时刻 PPV 中的  $y_n$  和  $\rho_n$  (a)  $\tau = 50\text{ fs}$  (b)  $\tau = 120\text{ fs}$  (c)  $\tau = 500\text{ fs}$  (d)  $\tau = 1000\text{ fs}$

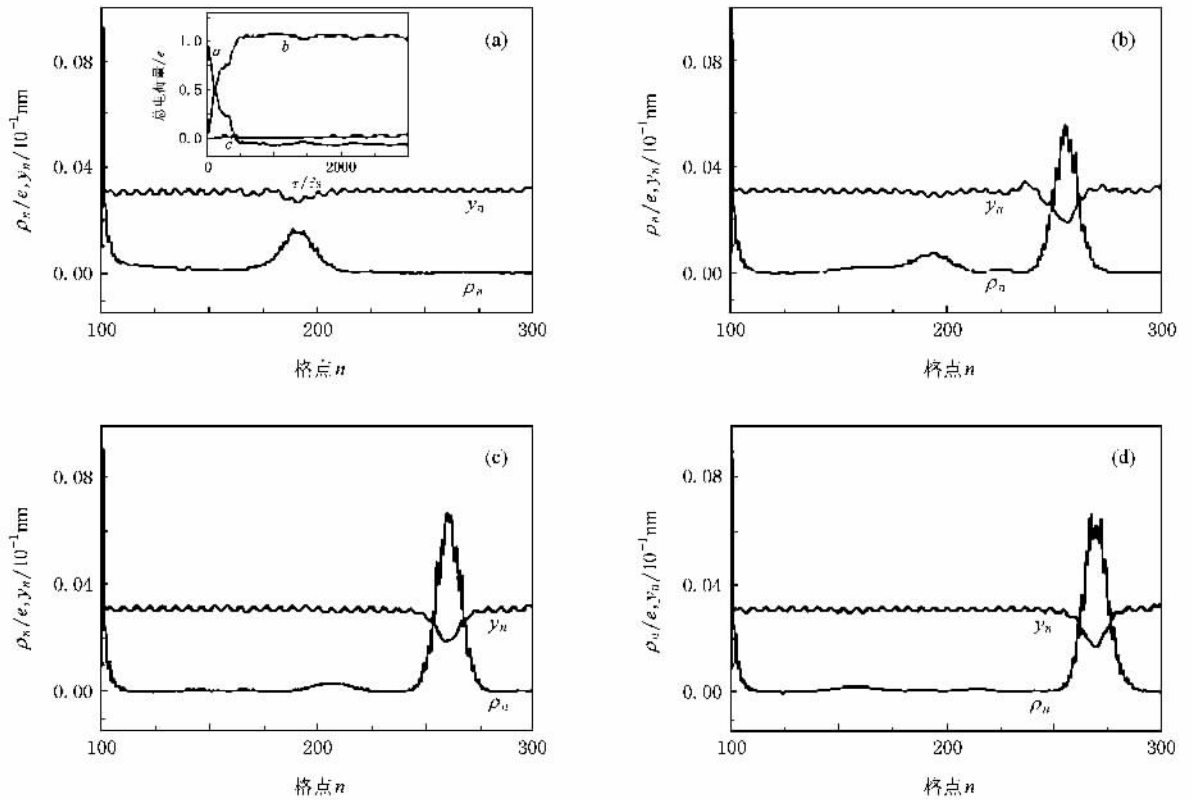


图5  $E_0 = 5 \times 10^3\text{ V/cm}$ ,  $V_0 = 1.32\text{ eV}$ ,  $\beta = 0.4$  不同时刻 PPV 中的  $y_n$  和  $\rho_n$  (a)  $\tau = 150\text{ fs}$  (b)  $\tau = 500\text{ fs}$  (c)  $\tau = 800\text{ fs}$  (d)  $\tau = 1200\text{ fs}$

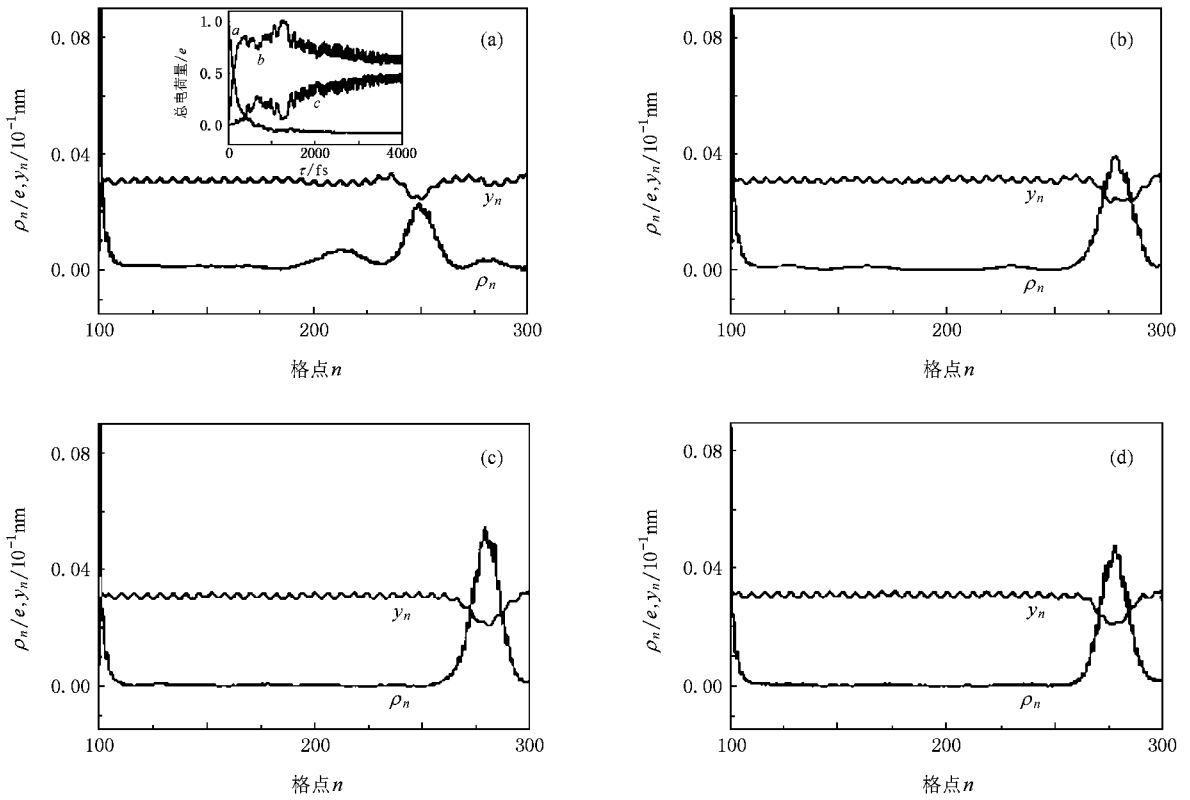


图6  $E_0 = 3 \times 10^4 \text{ V/cm}$ ,  $V_0 = 1.32 \text{ eV}$ ,  $\beta = 0.4$  不同时刻 PPV 中的  $y_n$  和  $\rho_n$  (a)  $\tau = 250 \text{ fs}$  (b)  $\tau = 800 \text{ fs}$  (c)  $\tau = 1200 \text{ fs}$  (d)  $\tau = 1500 \text{ fs}$

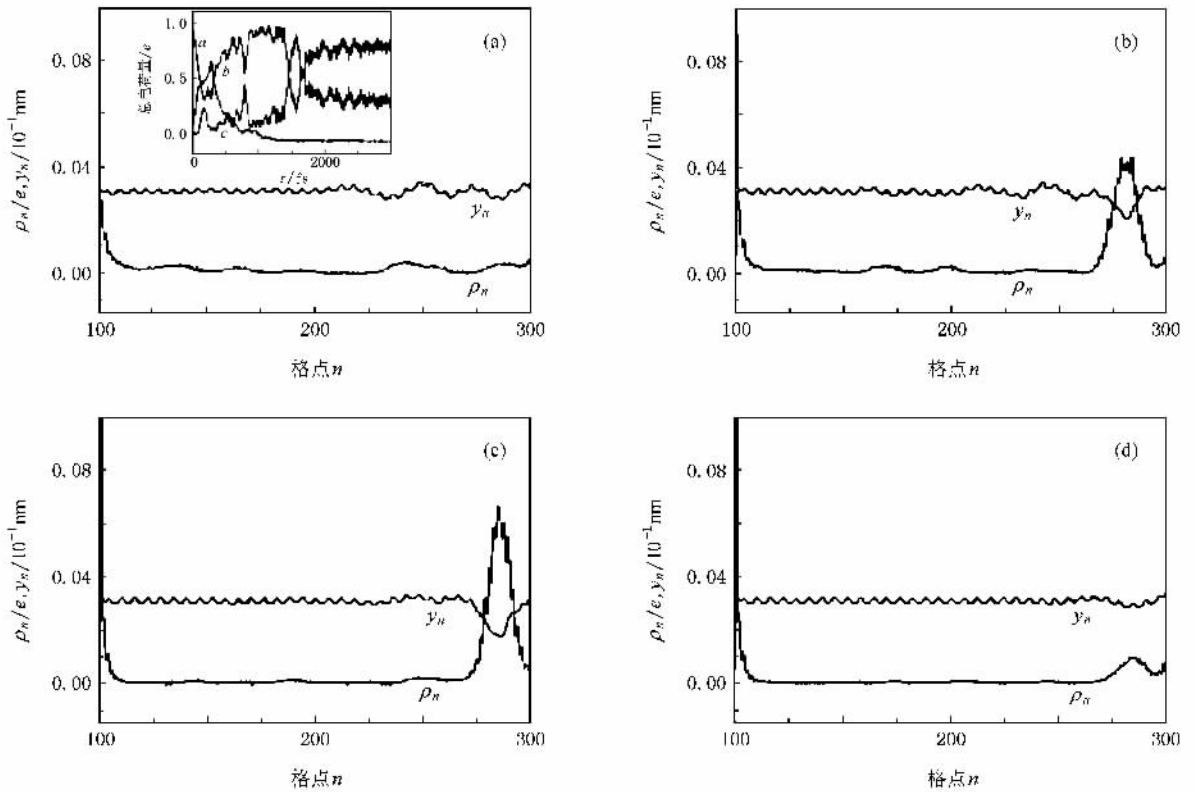


图7  $E_0 = 1.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ ,  $V_0 = 1.32 \text{ eV}$ ,  $\beta = 0.4$  不同时刻 PPV 中的  $y_n$  和  $\rho_n$  (a)  $\tau = 150 \text{ fs}$  (b)  $\tau = 500 \text{ fs}$  (c)  $\tau = 800 \text{ fs}$  (d)  $\tau = 1200 \text{ fs}$

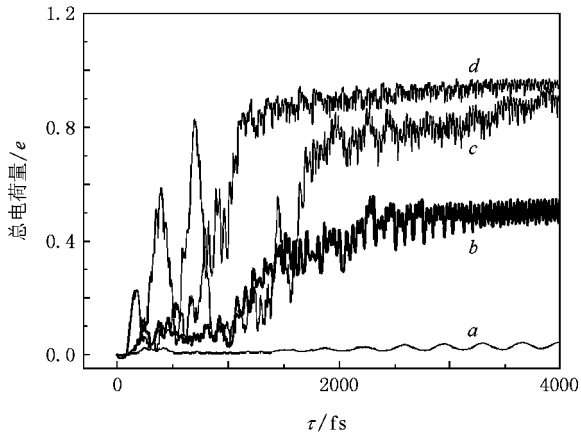


图 8 不同电场下右金属电极中总电荷量随时间的演化. 曲线 *a*、曲线 *b*、曲线 *c* 和曲线 *d* 分别代表电场强度为  $5.0 \times 10^3$  V/cm,  $3.0 \times 10^4$  V/cm,  $1.5 \times 10^5$  V/cm 和  $2.0 \times 10^5$  V/cm

最后,我们比较了在不同电场下电荷的喷出情况,如图 8 所示.从图 8 可以看出:当电场为  $5 \times 10^3$  V/cm 时,电荷不能从 PPV 链中喷出;当电场为  $3 \times 10^4$  V/cm 时,经过大约 3000 fs 以后,约有  $0.2e$  的电荷被喷出至右金属电极,随着电场的增强,喷出的

电荷量也逐渐增大,在电场为  $2 \times 10^5$  V/cm 时,注入到 PPV 中的电荷基本上全部喷出.喷出的电荷也是非整数的,与注入的情形相似.

## 4. 结 论

本文采用紧束缚近似,利用非绝热动力学方法研究了载流子在金属/PPV/金属结构中的注入、输运及喷出的过程.研究发现,通过调整施加在金属电极上的偏压、金属电极与 PPV 间的界面耦合以及施加在 PPV 上的电场,电荷能够注入到 PPV 链中.在强的电子-晶格相互作用下,注入的电荷形成波包,每个波包含有的电荷数量随注入条件的不同在  $0-2e$  之间变化.另外,当无电场或者电场较弱时,注入的电荷在 PPV 中形成稳定的波包,此时电荷不能从 PPV 中喷出到右金属电极;在强电场下,注入的电荷快速运动到 PPV 的右端,并喷出至右金属电极中,从而不能形成稳定的波包,即大的电场不利于波包的形成.喷出的电荷也是非整数的,与注入的情况相似.

- [ 1 ] Friend R H , Gymer R W , Holmes A B , Burroughes J H , Marks R N , Taliani C , Bradley D D C , Dos Santos D A , Brédas J L , Lögdlund M , Salaneck W R 1999 *Nature* **397** 121
- [ 2 ] Forrest S , Burrows P , Thompson M 2000 *IEEE Spectrum* **37** 29
- [ 3 ] McGehee M D , Díaz-García M A , Hide F , Gupta R , Miller E K , Moses D , Heeger A J 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1536
- [ 4 ] Brabec C J , Sariciftci N S , Hummelen J C 2001 *Adv. Funct. Mater.* **11** 15
- [ 5 ] Xiong Z H , Wu D , Vardeny Z V , Shi J 2004 *Nature* **427** 821
- [ 6 ] Su P , Schrieffer J R , Heeger A J 1979 *Phys. Rev. Lett.* **42** 1698
- [ 7 ] Brazovskii S A , Sov Kirova N N 1981 *Phys. JETP Lett.* **33** 4
- [ 8 ] Chance R R , Brédas J L , Silbey R 1984 *Phys. Rev. B* **29** 4491
- [ 9 ] Wu C Q , Qiu Y , An Z , Nasu K 2003 *Phys. Rev. B* **68** 125416
- [ 10 ] Davids P S , Saxena A , Smith D L 1996 *Phys. Rev. B* **53** 4823
- [ 11 ] Ren J F , Zhang Y B , Xie S J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4785 ( in Chinese ) [ 任俊峰、张玉滨、解士杰 2007 物理学报 **56** 4785 ]
- [ 12 ] Fu J F , Ren J R , Liu X J , Liu D S , Xie S J 2006 *Phys. Rev. B* **73** 195401
- [ 13 ] Méndez H , Thurzo I , Zahn D R T 2007 *Phys. Rev. B* **75** 045321
- [ 14 ] Liu D S , Zhao J Q , Wei J H , Xie S J , Mei L M 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1327 ( in Chinese ) [ 刘德胜、赵俊卿、魏建华、解士杰、

梅良模 1999 物理学报 **48** 1327 ]

- [ 15 ] Gao K , Liu X J , Liu D S , Xie S J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 205412
- [ 16 ] Wang Y Z , Gebler D D , Lin L B , Blatchford J W , Jessen S W 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 894
- [ 17 ] Qu C , Xu Z , Teng F , Qian L , Yu W G , Quan S Y , Xu X R 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4387 ( in Chinese ) [ 曲崇、徐征、滕枫、钱磊、于文革、权善玉、徐叙 2004 物理学报 **53** 4387 ]
- [ 18 ] Huang W B , Peng J B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2974 ( in Chinese ) [ 黄文波、彭俊彪 2007 物理学报 **56** 2974 ]
- [ 19 ] Lü W , Peng J B , Yang K X , Lan L F , Niu Q L , Cao Y 2007 *Chin. Phys.* **16** 1145
- [ 20 ] Xie S J , Ahn K H , Smith D L , Bishop A R , Saxena A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 125202
- [ 21 ] Brankin R W , Gladwell I , Shampine L F 1993 *Contributions in Numerical Mathematics* ( Singapore : World Scientific Publishing Company ) p41
- [ 22 ] Mizes H A , Conwell E M 1994 *Phys. Rev. B* **50** 11243
- [ 23 ] Wei J H , Xie S J , Mei L M 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 747 ( in Chinese ) [ 魏建华、解士杰、梅良模 1997 物理学报 **46** 747 ]
- [ 24 ] Gomes da Costa P , Conwell E M 1993 *Phys. Rev. B* **48** 1993





# Dynamical study on charge injection and transport in a metal/poly(*p*-phenylene vinylene)/metal structure<sup>\*</sup>

Li Dong-Mei<sup>1)</sup> Li Hai-Hong<sup>1)</sup> Li Yuan<sup>1)</sup> Liu De-Sheng<sup>1,2,3)†</sup> Xie Shi-Jie<sup>1,2)</sup>

<sup>1)</sup> School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China)

<sup>2)</sup> State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

<sup>3)</sup> Department of Physics, Jining University, Qufu 273155, China)

( Received 12 October 2007 ; revised manuscript received 9 April 2008 )

## Abstract

On the basis of the tight-binding Su-Schrieffer-Heeger model, the dynamical process of charge injection from metal electrode to a polymer in a metal/poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV)/metal structure has been investigated by using a nonadiabatic dynamic approach. It is found that the injected charges form wave packets due to the strong electron-lattice interaction in PPV. The formation of the wave packet sensitively depends on the applied voltage, the electric field, and the contact between PPV and the metal electrode. In the absence of external fields, the charge can be injected into PPV chain and form wave packet under the critical bias voltage. With the increase of the electric field, the charge carriers can be ejected from PPV to the right metal electrode. But when the electric field becomes high enough, the wave packet can not be formed because it moves too fast in PPV. It is also shown that the number of ejected charges is not an integral multiple of the elementary charge  $e$ .

**Keywords :** metal/poly(*p*-phenylene vinylene)/metal structure, carriers transport, wave packet

**PACC :** 7280L, 7340, 7138

<sup>\*</sup> 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 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : liuds@sdu.edu.cn