

理论计算中电势能零点的选取对电荷注入的影响*

李海宏¹⁾ 刘 文¹⁾ 刘德胜^{1)2)†}

1)(济宁学院物理与信息工程系, 曲阜 273155)

2)(山东大学物理学院, 济南 250100)

(2010 年 11 月 16 日收到; 2010 年 12 月 4 日收到修改稿)

基于紧束缚的 Su-Schrieffer-Heeger (SSH) 模型, 利用非绝热的动力学方法, 研究了金属/聚合物结构中电势能零点的选取对电荷注入的影响. 理论计算发现, 电场越强, 电势能零点的选取对电荷注入的影响就越大.

关键词: 电势能, 电荷注入, 非绝热动力学

PACS: 72.10.-d, 71.15.Pd, 71.23.An

1. 引言

自 1977 年科学家们发现, 通过掺杂反式聚乙炔的电导率会急剧提高, 可增加几个甚至几十个数量级, 变成良导体^[1-3], 对有机共轭聚合物的研究便引起了人们的极大兴趣. 作为一种新型的功能材料, 有机共轭聚合物既具有金属和半导体的电子特性, 又具有聚合物的易加工、柔韧性、价格低等优点, 成为近年来的研究热点. 目前, 基于有机共轭聚合物的各种各样的有机光电子器件已经面世, 如有机发光二极管, 场效应晶体管, 光伏电池等. 这些器件的工作原理一般都是基于电荷注入、电荷传输以及电子-空穴对复合这些物理过程. 迄今为止, 对电荷注入和输运的动力学过程已有非常详细的研究^[4-6]. Wu 等人研究了金属/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^[7]; Yan 等人研究了金属/聚合物/金属结构中金属电极与聚合物之间的界面耦合对双极化子形成的影响, 发现强的界面耦合有利于电荷的注入与双极化子的形成^[8]; Fu 等人研究了自由电荷由金属电极注入到聚合物层的动力学输运, 指出由于聚合物强的电子-声子耦合作用注入的电荷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^[9]. 这些理论研究工作都没有考虑到电势能零点的选取对电荷注入的影响, 在本文中, 我们分别把电势能零点选在聚合物链靠近电极的一端和聚合物链的中间, 计算了三种情况下金属/聚合物结构中的电荷注入.

2. 模型与公式

在紧束缚近似下, 利用扩展的 SSH 模型, 体系的哈密顿量由三部分组成,

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

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

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

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

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(湮没)算符, $t_{n,n+1}$ 代表格点 n 和 $n+1$ 之间电子的跃迁积分: 金属电极中, $t_{n,n+1} = t_0$; 聚合物中, $t_{n,n+1} = t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n) - (-1)^n t_e$, α 代表电子-晶格耦合常数, t_e 代表 Brazovskii-kirova-type 对称性破缺项^[10], u_n 代表第 n 个格点处的晶格位移. 聚合物和金属电极之间的界面耦合取 $t_1 = 1.0$ eV. H_{latt} 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

* 济宁学院青年科研基金(批准号:2009QNKJ04), 科技部重大科学研究计划(973)项目(批准号:2009CB929204), 国家自然科学基金(批准号:11074146), 山东省自然科学基金(批准号:ZR2010AM026)和国家自然科学基金专项基金(批准号:11047148)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: liuds@sdu.edu.cn

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加了一个均匀外电场 $E(t)$: 若把电势能零点选在聚合物链靠近电极的一端,

$$V_n(t) = -|e|E(t)[(n - N_1 - 1)a + u_n];$$

若把电势能零点选在聚合物链的中间,

$$V_n(t) = -|e|E(t)\left[\left(n - N_1 - \frac{N_2 + 1}{2}\right)a + u_n\right],$$

e 代表电子的电量, a 代表二聚化之前的晶格常数, N_1 代表金属电极的格点数, N_2 代表聚合物链的格点数, 计算中取 $N_1 = 100$, $N_2 = 200$.

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, 场强和偏压保持常数 E_0 和 V_0 , 即

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

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

(5)

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 $T_c = 30$ fs, $T_w = 25$ fs. 其他参数均参照文献[11]选取, $t_0 = 2.5$ eV, $\alpha = 4.1$ eV/Å, $t_c = 0.05$ eV, $K = 21$ eV/Å², $M = 1349.14$ eV·fs²/Å², $a = 1.22$ Å.

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

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

其中密度矩阵为

$$\rho_{n,n'}(t) = \sum_{\mu} \phi_{n,\mu}^*(t) f_{\mu} \phi_{n',\mu}(t), \quad (7)$$

电子波函数随时间的演化满足含时 Schrödinger 方程

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\phi}_{n,\mu}(t) = & -t_{n-1}\phi_{n-1,\mu}(t) + V_n(t)\phi_{n,\mu}(t) \\ & - t_n\phi_{n+1,\mu}(t). \end{aligned} \quad (8)$$

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 $\lambda = 0.01$ 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 $H\Psi_{n,\mu}(t) = \varepsilon_{\mu}\Psi_{n,\mu}(t)$. 在初态 $t = 0$ 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^[9]. 耦合微分方程(6)和(8)可采用 8 阶可控步长的 Runge-Kutta 方法求解^[12], 这已经被证明是个行之有效的方法^[13,14].

3. 结果与讨论

我们用 $\rho_n = \rho_{n,n} - 1$ 来表示聚合物链的每个格点的净电荷分布, 在初态 ($t = 0$ fs), 对于聚合物链的所有格点均有 $\rho_n = 0$.

第一种情况, 我们在聚合物链上加电场 $E_0 = 5 \times 10^3$ V/cm, 一个弱场, 在金属电极上加偏压 $V_0 = 1.05$ eV. 弱电场下我们选择稍大的偏压是因为这可以使两种电势能零点选取下电荷注入的不同更明显, 对于更强的电场我们就可以减小加在金属电极上的偏压. 当电势能零点选在聚合物链的靠近电极的一端时, 体系中总的净电荷随时间的演化如图 1 所示. 从图中可知, 整个的注入过程用了大约 230 fs 然后两层达到了一个动力学平衡. 并且大约有 $2.68e$ 的电荷电量被注入到了聚合物层. 然而, 当电势能零点选在聚合物链的中间时, 体系中总的净电荷随时间的演化如图 2 所示. 由图可见, 整个的注入过程用了大约 270 fs 然后两层达到了一个动力学平衡. 而且大约有 $2.62e$ 的电荷电量被注入到了聚合物层. 这种情况下, 电势能零点的选取对电荷注入

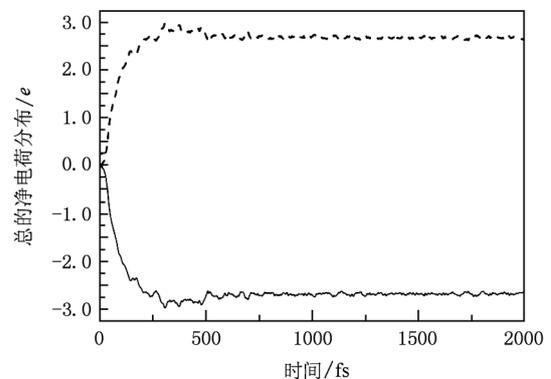


图 1 体系中总的净电荷随时间的演化(左边金属电极(实线); 聚合物(虚线). 电势能零点在聚合物链的靠近电极的一端)

的影响很小.

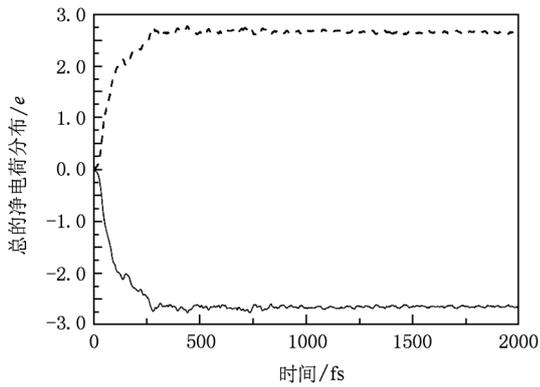


图2 体系中总的净电荷随时间的演化(左边金属电极(实线); 聚合物(虚线). 电势能零点在聚合物链的中间)

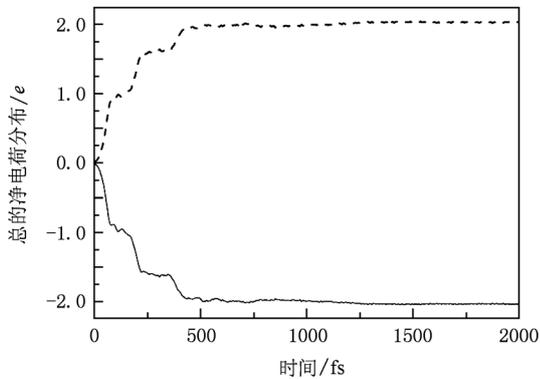


图3 体系中总的净电荷随时间的演化(左边金属电极(实线); 聚合物(虚线). 电势能零点在聚合物链的靠近电极的一端)

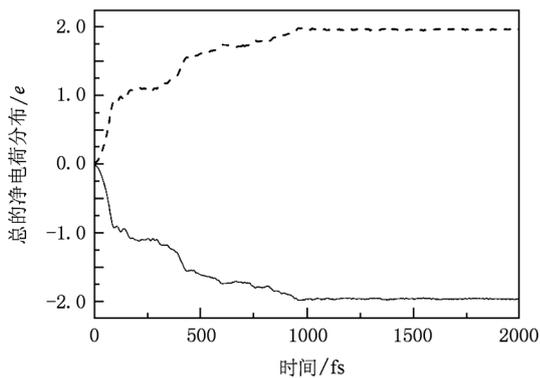


图4 体系中总的净电荷随时间的演化(左边金属电极(实线); 聚合物(虚线). 电势能零点在聚合物链的中间)

第二种情况,增加电场到 $E_0 = 1 \times 10^4$ V/cm, 在金属电极上加偏压为 $V_0 = 0.96$ eV. 当电势能零点选在聚合物链的靠近电极的一端时,体系中总的净电荷随时间的演化如图3所示. 从图中可知,整个的注

入过程用了大约 420 fs 然后两层达到了一个动力学平衡. 并且大约有 $2.03e$ 的电荷电量被注入到了聚合物层. 然而,当电势能零点选在聚合物链的中间时,体系中总的净电荷随时间的演化如图4所示. 由图可见,整个的注入过程用了大约 930 fs 然后两层达到了一个动力学平衡,这要比电势能零点选在聚合物链的靠近电极的一端时电荷注入需要的时间大很多. 而且大约有 $1.92e$ 的电荷电量被注入到了聚合物层. 这种情况下,电势能零点的选取对电荷注入有影响.

第三种情况,进一步地增加电场到 $E_0 = 9 \times 10^4$ V/cm, 在金属电极上加偏压为 $V_0 = 0.94$ eV. 因为强电场下,注入的电荷在聚合物中不能形成类极化子的波包而是以扩展态的形式存在,所以在此我们不选择强电场. 当电势能零点选在聚合物链的靠近电极的一端时,体系中总的净电荷随时间的演化如图5所示. 从图中可知,整个的注入过程用了大约 800 fs 然后两层达到了一个动力学平衡. 并且大约有

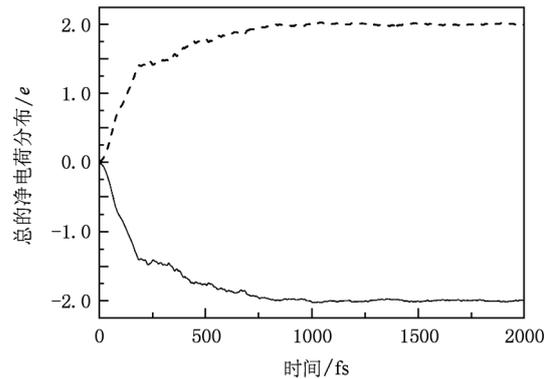


图5 体系中总的净电荷随时间的演化(左边金属电极(实线); 聚合物(虚线). 电势能零点在聚合物链的靠近电极的一端)

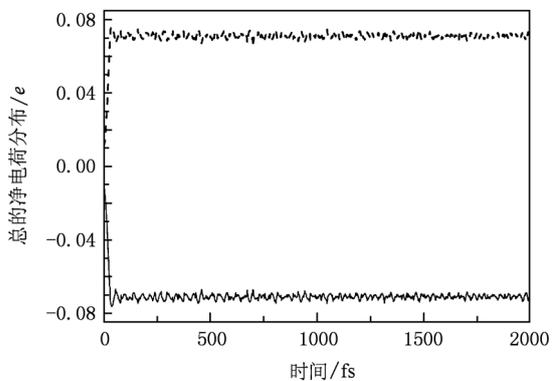


图6 体系中总的净电荷随时间的演化(左边金属电极(实线); 聚合物(虚线). 电势能零点在聚合物链的中间)

2. $0e$ 的电荷电量被注入到了聚合物层. 然而, 当电势能零点选在聚合物链的中间时, 体系中总的净电荷随时间的演化如图 6 所示. 由图可见, 几乎没有电荷被注入到聚合物层, 要想电荷注入就必须增加加在金属电极上的偏压. 这种情况下, 电势能零点的选取对电荷注入的影响很大. 这再一次地证明了电场越强, 电势能零点的选取对电荷注入的影响越大. 产生这个结果的原因是当电势能零点选在聚合物链的靠近电极的一端时, 聚合物的能级围绕着靠近电极的一端向下倾斜, 而当电势能零点选在聚合物链的中间时, 聚合物的能级围绕着中间倾斜, 靠近电极的一端上升, 另一端下降. 电场越强, 两种电势能零点选取下聚合物的能级越倾斜, 对电荷注入的影响就越大. 由此我们也了解到相同的电场和偏

压下, 当电势能零点选在聚合物链的靠近电极的一端时更有利于电荷的注入.

4. 结 论

基于含时 Schrödinger 方程和牛顿运动方程, 我们研究了金属/聚合物结构中电势能零点的选取对电荷注入的影响. 理论计算中, 我们分别把电势能零点选在聚合物链靠近电极的一端和聚合物链的中间, 比较了三种情况下的电荷注入, 结果发现, 电场越强, 两种电势能零点选取下对电荷注入的影响就越大, 并且相同的电场和偏压下, 当电势能零点选在聚合物链的靠近电极的一端时更有利于电荷的注入.

- [1] Chiang C K, Fincher C R, Park Y W, Heeger A J, Shirakawa H, Louis E J, Gau S C, MacDiarmid A G 1977 *Phys. Rev. Lett.* **39** 1098
- [2] Shirakawa H, Louis E J, MacDiarmid A G, Chiang C K, Heeger A J 1977 *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **578**
- [3] Chiang C K, Louis E J, Drury M A 1978 *J. Am. Chem. Soc.* **100** 1013
- [4] Song R, Liu X J, Wang Y D, Di B, An Z 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3461 (in Chinese) [宋 瑞、刘晓静、王亚东、邸 冰、安忠 2010 物理学报 **59** 3461]
- [5] Zhang Y, Wang L X 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5412 (in Chinese) [张 元、王鹿霞 2010 物理学报 **59** 5412]
- [6] Cao G H, Qin D S, Guan M, Cao J S, Zeng Y P, Li J M 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1911
- [7] Wu C Q, Qiu Y, An Z, Nasu K 2003 *Phys. Rev. B* **68** 125416
- [8] Yan Y H, An Z, Wu C Q, Nasu K 2005 *Eur. Phys. J. B* **48** 501
- [9] Fu J Y, Ren J F, Liu X J, Liu D S, Xie S J 2006 *Phys. Rev. B* **73** 195401
- [10] Brazovskii S A, Kirova N N 1981 *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **33** 6
- [11] Heeger A J, Kivelson S, Schrieffer J R, Su W P 1988 *Rev. Mod. Phys.* **60** 781
- [12] Brankin R W, Gladwell I, Shampine L F computer code RKSUITE, <http://www.netlib.org>
- [13] Johansson A, Stafström S 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 3602
- [14] Johansson A, Stafström S 2002 *Phys. Rev. B* **65** 045207

Influence of the choice of zero electric potential energy on charge injection in theoretical calculation *

Li Hai-Hong¹⁾ Liu Wen¹⁾ Liu De-Sheng^{1)2)†}

1) (*Department of Physics and Information Engineering, Jining University, Qufu 273155, China*)

2) (*School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China*)

(Received 16 November 2010; revised manuscript received 4 December 2010)

Abstract

Within the tightly-binding Su-Schrieffer-Heeger (SSH) model and a nonadiabatic dynamic evolution method, we study the influence of the choice of zero electric potential energy on the charge injection in a metal/polymer structure. Through the theoretical calculation, we find that the influence of the choice of zero electric potential energy increases with the electric field strength increasing.

Keywords: the electric potential energy, the charge injection, nonadiabatic dynamics

PACS: 72.10.-d, 71.15.Pd, 71.23.An

* Project supported by the Youth Foundation of Jining University (Grant No. 2009QNKJ04), the Program (973) for Key Science Research of the Ministry of Science and Technology, China (Grant No. 2009CB929204), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11074146), the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2010AM026), and the Special Funds of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11047148).

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