

共轭聚合物中链内无序效应对极化子运输的影响*

李冬梅^{1)†} 袁晓娟²⁾ 周加强¹⁾

1) (山东大学物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

2) (齐鲁师范学院物理系, 章丘 250200)

(2013年4月23日收到; 2013年5月16日收到修改稿)

基于扩展的 Su-Schrieffer-Heeger 紧束缚模型, 利用非绝热动力学方法研究了链内无序效应对共轭聚合物中极化子运输机制的影响. 研究发现, 极化子的运输由外加电场和链内无序效应共同作用的结果所决定. 在一般情况下, 链内无序效应不利于极化子的运输, 但随着电场强度的增大, 无序对极化子运输的影响减小.

关键词: 共轭聚合物, 极化子运输, 链内无序

PACS: 72.10.Fk, 71.55.Jv, 73.23.-b

DOI: 10.7498/aps.62.167202

1 引言

作为新型的有机功能材料, 有机共轭聚合物除了具有成本低、易加工、柔性好等优点之外, 还具有丰富的电学、光学及磁学性质, 被广泛应用于有机电子学、有机分子电子学和有机自旋电子学等领域. 基于有机共轭聚合物的有机光电子器件如有机发光二极管 (OLED)^[1]、有机场效应晶体管 (OFET)^[2] 和有机光伏电池 (OPVC)^[3] 等具有极大的商业前景. 有机光电子器件中, 电荷运输对器件性能起着至关重要的作用, 因此全面揭示和阐明电荷运输机制具有非常重要的意义, 并一直是实验和理论研究的热点.

虽然有关的研究工作取得了重要的成果, 但实现有机光电子器件的大规模商业化应用仍然存在着挑战, 其主要的瓶颈之一是聚合物材料具有非常低的电荷迁移率. 要想提高电荷迁移率, 就需要全面而深入地分析所有影响电荷运输的因素. 影响电荷运输的因素有很多, 到目前为止, 人们仅对其一部分因素的影响机制持有一致的观点, 如温度、电场、载流子密度的影响作用^[4-6]. 而对于某些因素的影响作用尚不清楚, 且存在着较大的争

议, 如杂质态、缺陷等无序因素、结构形貌等. 无序的引入会导致体系的电子波函数呈现局域化特性^[7], 从而对其电子运输特性产生影响. 目前, 对于一维、准一维等低维无序体系电子运输性质的研究已成为国内外研究的热点^[8-16]. 马松山等^[14]指出准一维多链无序体系直流、交流电导率随格点能量无序度的增大而减小, 而非对角无序具有增强体系电子运输能力的作用. 段玲等^[16]研究了准一维纳米线电子运输的梯度无序效应, 指出无序的引入破坏了电子相干性, 在低无序度区平均电导异常增加, 呈现一个新的电导峰. Sirringhaus 等^[17]研究发现 3-乙基聚噻吩 (P3HT) 薄膜的规整度越高, 其载流子迁移率越大. 有趣的是, Kline 研究小组^[18]发现高度结晶的 P3HT 薄膜具有较低的迁移率, 而有着不良结晶形态的薄膜却有较高的迁移率, 这与 Sirringhaus 等^[17]得到的结论是完全相反的. 最近, Konezny 等^[19]实验证实, 在依赖于聚合物 OLED 参数的装置中, 能量无序的增强有利于装置效率的提高, 这与以往的假设——无序效应不利于装置性能的观点是相悖的. 这些工作表明, 无序效应或结构形貌对电荷运输的影响非常重要, 但不同实验结论之间却有很大的分歧. 因此, 无序效应下的输

* 国家自然科学基金 (批准号: 11074146)、山东省自然科学基金 (批准号: ZR2010AM037, ZR2010AM026) 和山东省高等学校科技计划项目 (批准号: J13LE07) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: li_dm@sdu.edu.cn

运机制问题亟待解决, 并成为理论研究的重点.

本文重点研究无序效应对聚合物中极化子输运的影响, 阐明无序效应下的极化子输运机制, 进而完善现有的模型和理论, 为提高有机光电器件的性能、设计新型有机功能材料提供有益的理论指导. 目前理论上存在的一个挑战是采用什么样的模型来描述无序和结构形貌, 因为要将实际材料的所有性质都包含在内是非常困难的. 众多研究表明, 一维 Su-Schrieffer-Heeger (SSH) 紧束缚模型^[20]能够很好地描述聚合物材料的性质. 本文对一维 SSH 模型进行了扩展, 将格点在位能作为满足某种概率分布的随机变量, 从而以简单且直观的方式引入了链内无序效应.

2 理论模型

考虑一条一维的聚合物链, 采用扩展的 SSH 模型来描述, 系统的哈密顿量由三部分组成:

$$H = H_{\text{el}} + H_{\text{latt}} + H_E, \quad (1)$$

其中电子部分的哈密顿量 H_{el} 表示为

$$H_{\text{el}} = \sum_n \varepsilon_n c_n^\dagger c_n - \sum_n t_{n,n+1} (c_{n+1}^\dagger c_n + c_n^\dagger c_{n+1}), \quad (2)$$

其中链内跃迁积分 $t_{n,n+1} = t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n) + (-1)^n t_e$, t_0 表示二聚化之前晶格中相邻格点之间的跃迁积分, α 为电子-声子耦合常数, u_n 为格点 n 的位移, t_e 是为了消除基态能量简并引入的对称破缺参数, $c_n^\dagger (c_n)$ 表示格点 n 处的电子产生(湮灭)算符, ε_n 表示格点 n 处的在位能. 在模拟计算中, ε_n 的取值不再为常数, 而是被取为满足某种概率分布的随机变量, 用来模拟链内相互作用的涨落情况, 从而引入链内无序效应. 随机变量所满足的随机分布有多种形式, 如方形分布、指数分布、双模分布等, 这里选取比较常用的高斯分布:

$$\rho(\varepsilon_n) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp[-\varepsilon_n^2/2\sigma^2], \quad (3)$$

其中高斯分布的标准偏差 σ 代表链内无序的无序程度, 这样可以简单且直观地引入链内无序效应. 需要说明的是, 这里考虑的链内无序是静态的, 且是非关联的; 此外, 这里只关注链内无序的出现, 至于是什么因素所引起的链内无序并不是本文讨论的重点.

晶格部分的哈密顿量为

$$H_{\text{latt}} = \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^2, \quad (4)$$

其中 K 为相邻格点之间的弹性常数, M 为格点的质量.

H_E 为外加电场部分的哈密顿量:

$$H_E = |e|E(t) \sum_n (na + u_n) (c_n^\dagger c_n - 1), \quad (5)$$

其中 e 为电子的电量, a 为晶格常数.

电子波函数 $\Phi_v(n, t)$ 的演化满足含时薛定谔方程:

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\Phi}_v(n, t) = & -t_{n,n+1}\Phi_v(n+1, t) \\ & -t_{n-1,n}\Phi_v(n-1, t) \\ & + [\varepsilon_n + eE(t)(na + u_n)]\Phi_v(n, t). \end{aligned} \quad (6)$$

晶格部分的演化满足经典的牛顿运动方程:

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_n = & -K(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) \\ & + 2\alpha(\rho_{n,n+1} - \rho_{n-1,n}) \\ & - eE(t)(\rho_{n,n} - 1), \end{aligned} \quad (7)$$

其中密度矩阵 $\rho_{n,n'}$ 的表达式为 $\rho_{n,n'}(t) = \sum_v \Phi_v^*(n, t) f_v \Phi_v(n', t)$, f_v 表示不随时间变化的电子态 $\Phi_v(n, t)$ 的占据情况. 耦合方程 (6) 和 (7) 可以采用 8 阶可控步长的 Runge-Kutta 方法^[21]求解, 这一方法已经被证明是用来研究极化子输运的比较好的方法之一.

为了研究的方便, 定义极化子电荷密度的中心为

$$x_c(t) = \begin{cases} N\theta_c/2\pi & (\langle \cos \theta_c \rangle \geq 0, \langle \sin \theta_c \rangle \geq 0) \\ N(\pi + \theta_c)/2\pi & (\langle \cos \theta_c \rangle < 0) \\ N(2\pi + \theta_c)/2\pi & \text{其他} \end{cases}, \quad (8)$$

其中

$$\theta_c = \arctan \frac{\sum_n \rho_{n,n} \sin 2\pi n/N}{\sum_n \rho_{n,n} \cos 2\pi n/N}. \quad (9)$$

为了避免数值积分错误, 外加电场 E 缓慢增大到所需值后保持稳定, 哈密顿中参数的选取为常用的反式聚乙炔材料的值: $t_0 = 2.5 \text{ eV}$, $\alpha = 4.1 \text{ eV/\AA}$, $K = 21.0 \text{ eV/\AA}^2$, $M = 1349.14 \text{ (eV}\cdot\text{fs}^2)/\text{\AA}^2$, $a = 1.22 \text{ \AA}$ 以及 $t_e = 0.05 \text{ eV}$. 虽然这些参数取自于反式聚乙炔, 但我们认为所得的结果也定性地适用于其他的共轭聚合物材料.

3 结果与讨论

在模拟计算中, 聚合物链长取为 300 个格点, 格点标号为 1—300. 由于采用固定边界条件, 选取这样的链长可以减弱边界效应的影响. 在动力学演化之前 ($t \leq 0$), 系统存在静态无序和一个负电荷, 稳定的晶格位形可以通过将系统的总能量最小化得到. 为了计算方便, 人为地将电荷设置在聚合物链端附近的某个格点处, 如设置在第 50 个格点处. 结果发现电荷将会调整自身的位置, 在第 50 个格点附近 ε_n 取值非常大的格点位置形成一个负电极化子. 这是因为大的格点在位能类似于势阱, 对载流子具有束缚作用, 当极化子处于这样的位置时, 系统的总能量最低.

在高斯无序分布中, 标准偏差 σ 的值越大表示系统越无序. 当 σ 的取值固定以后, 格点在位能 ε_n 的取值情况由随机数种子 (seed) 决定. 在模拟计算中, 随机数种子取值为整数, 用来作为产生一组随机数的初始点. 设定一个随机数种子将会产生一组随机数序列 $\{\varepsilon_n\}$, 对应于一个无序的位形. 图 1 所示为某种无序位形下格点在位能的取值情况. 显然, 当链内无序的程度较小时 (如 $\sigma = 0.02$ eV), 格点在位能 ε_n 的取值偏离均值的幅度较小. 但当无序程度较大时 (如 $\sigma = 0.08$ eV), ε_n 的取值偏离均值的幅度非常大, 在无序位形中出现了非常大或非常小的格点在位能. 由于大的格点在位能类似于势阱, 而小的格点在位能类似于势垒, 因此当极化子在具有无序势垒和势阱的环境下运动时, 其运动情况非常复杂.

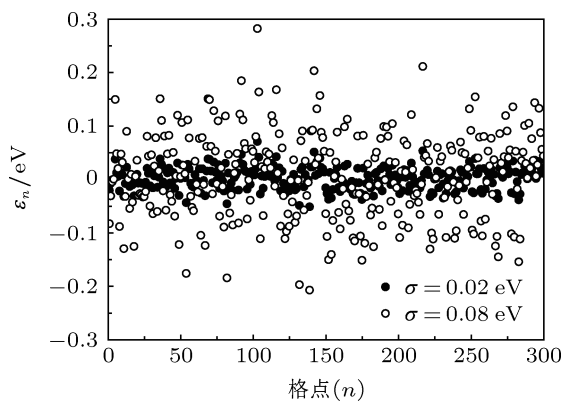


图 1 固定无序偏差的取值 $\sigma = 0.02$ eV 和 $\sigma = 0.08$ eV, 给出某种无序位形下格点在位能的取值

固定无序偏差的取值, 随机选取 10 个无序位

形, 给出极化子电荷密度的中心 x_c 随时间演化的情况, 如图 2 所示, 其中电场取值为 $E = 1.0$ mV/Å. 极化子运动的速度 v , 即从初始位置运动到末位置的有效速度, 可由极化子中心运动轨迹的斜率求得. 当无序偏差较小时, 不同无序位形下极化子运动的情况没有明显的不同, 极化子中心运动轨迹的斜率几乎相等, 如图 2(a) 所示. 这表明链内无序的程度较小时, 不同无序位形下得到的极化子速度的涨落情况非常小, 几乎可以忽略. 然而, 随着无序偏差取值的增大, 极化子被束缚的概率增加, 部分极化子在初始位置附近来回震荡, 不做运动. 当 $\sigma = 0.04$ eV 时 (图 2(b)), 有 4 个极化子被束缚; 当 $\sigma = 0.08$ eV 时 (图 2(d)), 有 8 个极化子被束缚, 而另外两个极化子在运动了一段距离之后仍被束缚住, 不再继续运动. 这些结果表明, 链内无序程度的增加不利于极化子的输运.

同样采用图 2 中的无序参数, 增大电场强度到 $E = 2.0$ mV/Å, 给出极化子电荷密度的中心 x_c 随时间演化的情况, 如图 3 所示. 对比图 3 和图 2, 可以看出, 在同样的无序参数设置下, 随着电场强度的增大, 极化子被束缚的概率明显降低. 如 $\sigma = 0.04$ eV, 当 $E = 1.0$ mV/Å (图 2(b)) 时, 有 4 个极化子被束缚, 而 $E = 2.0$ mV/Å (图 3(a)), 极化子被束缚的概率为零; 对于 $\sigma = 0.06$ eV, 当 $E = 1.0$ mV/Å (图 2(c)) 时, 有 6 个极化子被束缚, 而 $E = 2.0$ mV/Å (图 3(b)) 时, 仅有一个极化子被束缚. 这表明电场强度的增大导致极化子速度的涨落随无序程度的衰减越来越慢, 无序对输运的影响减小, 从而有利于极化子的输运. 因此链内无序效应和电场对极化子输运的作用是相反的.

当链内无序的无序程度固定以后, 由于不同无序位形下得到的极化子的运动情况不尽相同, 因此得到的极化子速度之间具有涨落, 且无序程度越大, 极化子速度的涨落越明显. 为了能够给出更具一般性的结果, 必需选取大量的无序位形, 然后对这些无序位形下的结果进行统计平均. 从理论角度来讲, 选取的无序位形越多, 随机误差越小, 但由于计算强度的限制, 不可能涵盖所有的无序位形, 因此我们以能够充分说明问题为原则来决定所选取的无序位形的个数. 经分析发现, 选取 40 组无序位形就能够给出可信的结果, 这里不再给出具体的误差分析.

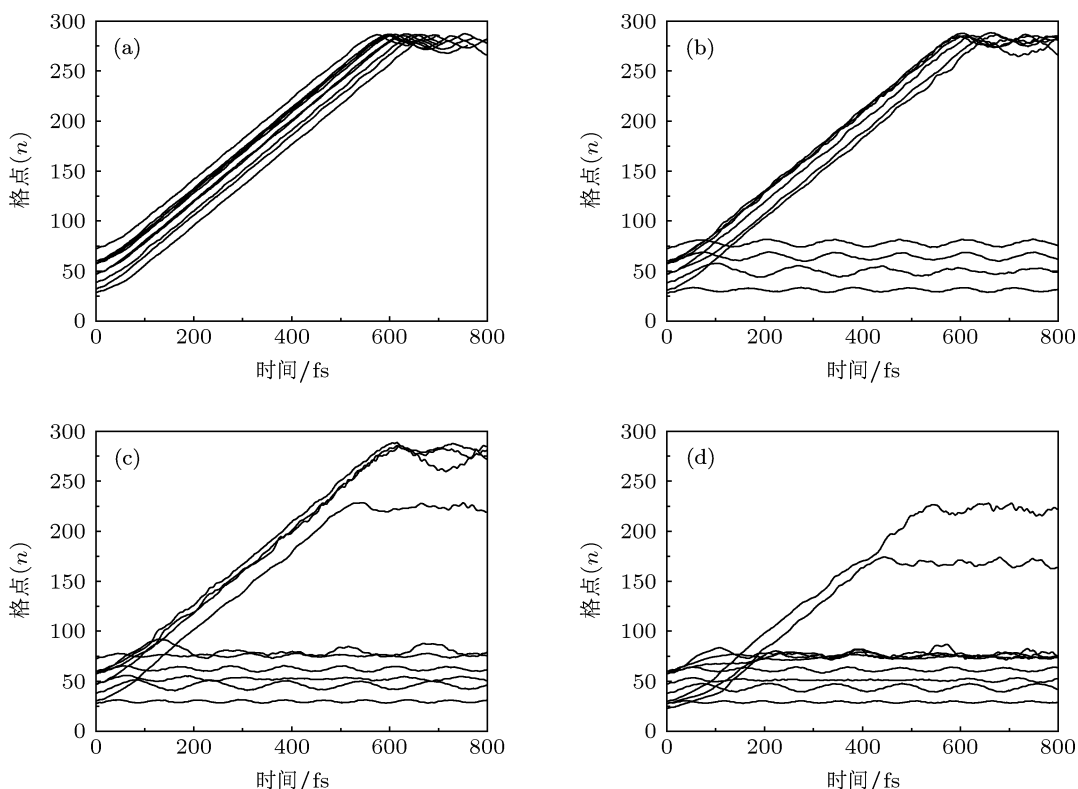


图2 在不同无序偏差取值下给出极化子中心随时间演化的结果, 图中选取了 10 组不同的无序位形, 电场取值为 $E = 1.0 \text{ mV/\AA}$ (a) $\sigma = 0.02 \text{ eV}$; (b) $\sigma = 0.04 \text{ eV}$; (c) $\sigma = 0.06 \text{ eV}$; (d) $\sigma = 0.08 \text{ eV}$

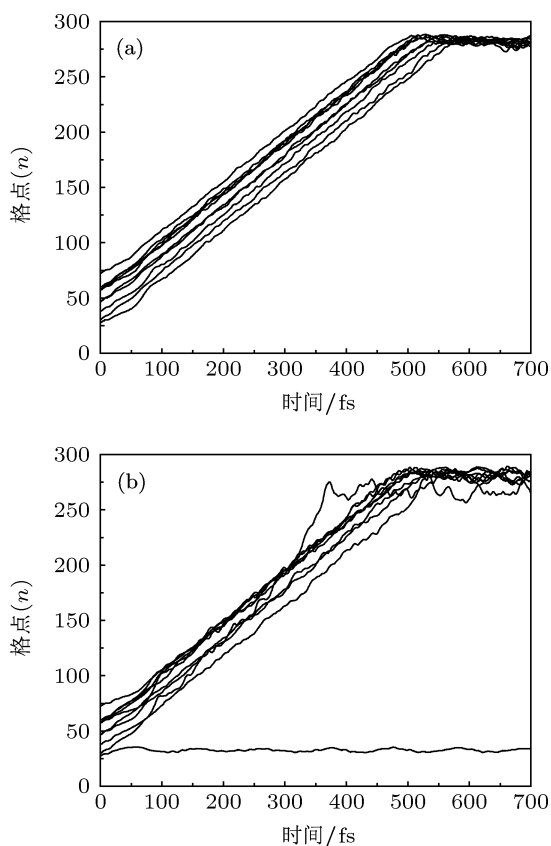


图3 极化子中心随时间演化, 无序位形的选取同图 2, 电场取值为 $E = 2.0 \text{ mV/\AA}$ (a) $\sigma = 0.04 \text{ eV}$; (b) $\sigma = 0.06 \text{ eV}$

图 4 所示为不同电场强度下, 极化子平均速度 $\langle v \rangle$ 随无序偏差 σ 的变化关系, 其中 $\langle v \rangle$ 为对 40 组 v 平均后的结果. 从图中可以看出, 极化子平均速度随无序程度的增大而逐渐降低, 这更加证实链内无序效应不利于极化子的输运, 这与一些工作中观察到 PPV 分子中电荷迁移率随环扭转角增大而减小的现象^[22]是一致的. 但随着电场强度的增大, 极化子平均速度随无序程度的衰减越来越慢, 这表明强电场下, 链内无序对极化子输运的影响减小. 如果继续增大电场, 极化子将会解离, Li 等^[23]已经研究了极化子解离后的行为, 所以这里不再赘述. 至于本工作中所得到的结论, 仅适用于极化子解离前的输运行为.

总之, 在有机共轭聚合物材料中, 链内无序效应不利于极化子的输运. 因此要想提高装置的效率就必须注重消除链内无序效应的影响, 如实验中可以采取静水压技术将聚合物链压平. 然而, 实验中想要完全监控无序效应是非常困难的, 这是因为要考虑到许多实际因素的影响, 如温度、分子质量和杂质等. 另外需要说明的是, 这里仅考虑了比较简单的链内无序效应, 而其他的无序形式如链间无序、动力学无序及关联无序等也会同时存在, 这些

无序效应有可能掩盖链内无序效应对运输机制的影响, 所以我们的结论并不代表在实际材料中一定会出现.

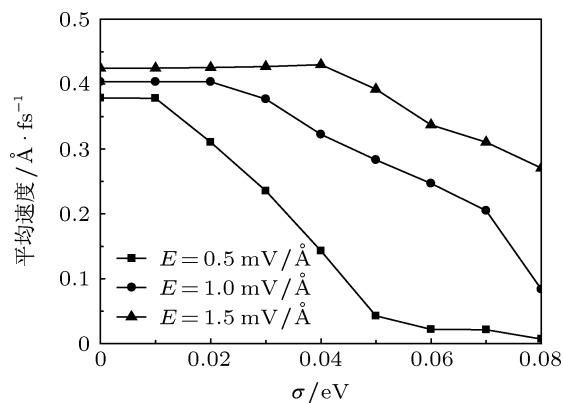


图4 不同电场强度下, 极化子平均速度 $\langle v \rangle$ 随无序偏差 σ 的变化关系

4 结论

本文基于一维扩展的 SSH 紧束缚模型及非绝热动力学方法, 将格点在位能作为满足某种概率分布的随机变量, 以简单且直观的方式将链内无序引入到理论模拟中, 研究了链内无序效应对极化子运输机制的影响. 研究表明, 极化子的运输由外加电场和链内无序效应共同作用的结果所决定. 在一般情况下, 链内无序效应不利于极化子的运输, 而电场强度的增大使极化子的平均速度随无序程度的衰减越来越慢, 链内无序对极化子运输的影响减小. 本文所得结论为提高有机光电子器件的性能、设计新型有机功能材料提供有益的理论指导.

- [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] Sirringhaus H, Tessler N, Friend R H 1998 *Science* **280** 1741
- [3] Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudi F, Heeger A J 1995 *Science* **270** 1789
- [4] Demeyu L, Stafström S, Bekele M 2007 *Phys. Rev. B* **76** 155202
- [5] de Oliveira Neto P H, da Cunha W F, Gargano R, Silva G M 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 14975
- [6] Zhang X, Li Z, Lu G 2010 *Phys. Rev. B* **82** 205210
- [7] Anderson P W 1958 *Phys. Rev.* **109** 1492
- [8] Rodin A S, Fogler M M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 155435
- [9] Maul R, Wenzel W 2009 *Phys. Rev. B* **80** 045424
- [10] Hu D S, Lu X J, Zhang Y M, Zhu C P 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2498
- [11] Bascones E, Estévez V, Trinidad J A, MacDonald A H 2008 *Phys. Rev. B* **77** 245422
- [12] Ben-Naim E, Krapivsky P L 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 190602
- [13] Xu H, Zeng H T 1992 *Acta Phys. Sin.* **41** 1666 (in Chinese) [徐慧, 曾红涛 1992 物理学报 **41** 1666]
- [14] Ma S S, Xu H, Guo R, Cui M L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4972 (in Chinese) [马松山, 徐慧, 郭锐, 崔麦玲 2010 物理学报 **59** 4972]
- [15] Xiong S J, Zhang G P, Hu D S 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 1850
- [16] Duan L, Ding J W, Hu F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 117201 (in Chinese) [段玲, 丁建文, 胡飞 2011 物理学报 **60** 117201]
- [17] Sirringhaus H, Brown P J, Friend R H, Nielsen M M, Bechgaard K, Langeveld-Voss B M W, Spiering A J H, Janssen R A J, Meijer E W, Herwig P, de Leeuw D M 1999 *Nature* **401** 685
- [18] Kline R J, McGehee M D, Kadnikova E N, Liu J S, Frechet J M J 2003 *Adv. Mater.* **15** 1519
- [19] Konezny S J, Rothberg L J, Galvin M E, Smith D L 2010 *App. Phys. Lett.* **97** 143305
- [20] Su W P, Schrieffer J R, Heeger A J 1979 *Phys. Rev. Lett.* **42** 1698
- [21] Johansson Å, Stafström S 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 3602
- [22] Hultell M, Stafström S 2007 *Phys. Rev. B* **75** 104304
- [23] Li Y, Liu X J, Fu J Y, Liu D S, Xie S J, Mei L M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 184303

Effects of intrachain disorder on polaron transport in conjugated polymer*

Li Dong-Mei^{1)†} Yuan Xiao-Juan²⁾ Zhou Jia-Qiang¹⁾

1) (State Key Laboratory of Crystal Materials, School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China)

2) (Department of Physics, Qilu Normal University, Zhangqiu 250200, China)

(Received 23 April 2013; revised manuscript received 16 May 2013)

Abstract

Polaron transport process in conjugated polymer with intrachain disorder is simulated using a nonadiabatic evolution method. The simulations are performed within the framework of an extended version of the Su-Schrieffer-Heeger model modified to include intrachain disorder and an external electric field. It is found that the polaron transport mechanism is determined by both the electric field and the intrachain disorder. The effects of intrachain disorder are negative in most cases, but with the increase of the electric field, the influence of intrachain disorder on polaron transport decreases.

Keywords: polymers, polaron transport, intrachain disorder

PACS: 72.10.Fk, 71.55.Jv, 73.23.-b

DOI: 10.7498/aps.62.167202

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11074146), the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant Nos. ZR2010AM037, ZR2010AM026), and the Science and Technology Program for Higher Education of Shandong Province, China (Grant No. J13LE07).

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