



有机半导体中极化子运动的同位素效应

刘璇 高腾 解士杰

Isotope effect of carrier transport in organic semiconductors

Liu Xuan Gao Teng Xie Shi-Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 246701 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200789

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200789>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚乙烯单链量子热运输的同位素效应

Isotope effect on quantum thermal transport in a polyethylene chain

物理学报. 2017, 66(11): 116501 <https://doi.org/10.7498/aps.66.116501>

托卡马克离子温度梯度湍流输运同位素定标修正中杂质的影响

Role of impurities in modifying isotope scaling law of ion temperature gradient turbulence driven transport in tokamak

物理学报. 2018, 67(19): 195203 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180703>

基于紧束缚模型的拓扑物理微波实验验证平台的开发

Microwave experimental platform to demonstrate topology physics based on tight-binding model

物理学报. 2019, 68(22): 227803 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191452>

聚噻吩单链量子热运输的第一性原理研究

First-principle study on quantum thermal transport in a polythiophene chain

物理学报. 2018, 67(2): 026501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171198>

采用量子含时波包方法研究H/D+Li₂LiH/LiD+Li反应

H/D + Li₂ LiH/LiD + Li reactions studied by quantum time-dependent wave packet approach

物理学报. 2018, 67(10): 103401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180324>

周期与非周期传输线网络的物理与拓扑性质

Physics and topological properties of periodic and aperiodic transmission line networks

物理学报. 2020, 69(15): 150301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200258>

有机半导体中极化子运动的同位素效应*

刘璇 高腾 解士杰†

(山东大学物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2020年5月25日收到; 2020年8月18日收到修改稿)

针对近年来实验发现的有机半导体电磁光现象中的同位素效应, 基于强电声耦合的紧束缚模型, 利用非绝热近似分别研究了小分子晶体和聚合物链内的极化子的运动, 并通过引入有效质量, 解释了同种材料中迁移率与基团质量的关系. 结果表明氢元素的氘化或碳 13 元素的存在都会降低有机材料迁移率, 且同位素效应的大小与电声耦合的大小有关. 在同位素取代浓度不变时, 同位素的分布不影响整个器件的迁移率. 本文讨论了各种可能的同位素效应并对其物理机理进行了分析, 为利用同位素效应调控有机器件性能提供理论支持.

关键词: 同位素效应, 有机小分子晶体, 紧束缚模型

PACS: 67.63.-r, 66.30.hp, 71.15.Pd

DOI: 10.7498/aps.69.20200789

1 引言

有机半导体材料与器件以其独特的机械和电磁光性质在新一代功能器件中扮演着重要角色, 如有机太阳能电池 (organic solar cells, OSC)、有机发光二极管 (organic light emitting diodes, OLED) 以及有机自旋器件等一直是近二十年来研究的热点^[1-4]. 这些器件的性能与有机层的结晶和形貌、能隙和迁移率等密切相关. 优化和调控这些因素是改善器件性能的有效手段. 随着研究的深入, 人们发现同位素能够明显地影响有机器件的光电特性^[5,6]、寿命和稳定性^[7]等.

碳和氢是组成有机材料的基本元素, 碳 13 在自然界的丰度为 1.11%, 氘的丰度为 0.015%, 它们的占比在材料合成中原则上是可控的, 通过一系列化学反应, 能够对同位素取代位置、取代数量做精确控制^[8,9].

早在 1966 年, Bartell 和 Roskos^[10] 便指出氘化使得分子体积减小, 说明氘化会使得 C—D 键键

长短于 C—H 键; 后来 White 等^[11] 发现对聚苯乙烯进行氘化, 将改变其熔化性质; Jiang 等^[12] 对石墨烯纳米带的研究发现, 同位素取代会使材料热导率下降; 2018 年, Chang 等^[13] 又发现同位素取代几乎不影响导电聚合物的晶体结构; 但是, Shi 等^[14] 发现在主客晶体材料中进行氘化, 能够改变超分子结构并使其出现新相. Jakowski 等^[15] 的实验研究表明, 对 P3HT (poly(3-hexylthiophene)) 材料噻吩环上的氢原子进行氘化能够显著降低材料的结晶度. 他们通过计算表明, 噻吩环上的氘化会降低 H/D 的振动频率、核极化率及偶极矩, 使结晶前后氘原子相比于氢原子量子振动零点能的变化减小, 因而降低结晶度. Jiang 等^[16] 在计算同位素对有机小分子迁移率的影响时, 利用密度泛函计算得到了不同取代方式下振动模频率、Huang-Rhys 因子和重整能, 通过对计算结果的分析, 他们进一步指出, 由于同位素取代会降低分子中取代模的振动频率, 因此在重整能不变的情况下会加大正交模的位移, 使与之对应的局域电声耦合增强, 降低分子间核量子隧穿概率.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11974212) 和山东省自然科学基金重大基础研究项目 (批准号: ZR2019ZD43) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xsj@sdu.edu.cn

2007年, Tong 和 Hwang^[17] 通过实验发现, 对 OLED 中的 Alq₃ (aluminum 8-hydroxyquinoline) 材料进行氘化, 能够使器件具有更高的外量子效率、更低的开启电压及更好的高压稳定性. 在对有机磁场效应的研究中, Nguyen 等^[8] 发现氘化的 D-DOO-PPV (poly(dioctyloxy)phenylenevinylene) 比母体的 H-DOO-PPV 有更窄的磁场响应. 2014年, 在对 OSC 的研究中, Shao 等^[18] 则发现同位素取代会降低 OSC 的开路电压及填充因子. 可见, 同位素的取代是调控光电器件性能的一种手段. 同时, 有机体系中同位素的取代可以用来研究有机材料内部电荷输运方式^[19]. 由于有机半导体中强的电声耦合, 有机体系中的载流子是极化子, 即电子与其周围的晶格畸变的复合体. OLED 或 OSC 的性能都与有机层内部载流子的迁移率密切相关. 因此, 研究同位素效应对有机体系中载流子迁移率的影响对于有机光电器件的调控具有至关重要的作用. Ren 等^[20] 通过场效应晶体管测得红荧烯迁移率的同位素效应约为 13%. Jiang 等^[21,22] 在 Marcus 理论上考虑核隧穿效应, 发现同位素取代会使材料迁移率降低. 他们比较了几种有机小分子晶体氘化或 ¹³C 取代前后迁移率的变化, 发现全氘化的 NDI-C6 (N, N'-bis(n-hexyl)-naphthalene diimide) 中迁移率变化达到 20%, 而全氘化的四并苯迁移率变化只有 0.53%. 这似乎说明同位素效应的大小并不取决于取代元素. 他们的解释是, 同位素取代对迁移率影响的大小与取代部分振动模占分子重整能的比重密切相关. 重整能是有机分子的一个独特物理量, 反映了电子与原子核的强相互作用. 分子带电后, 强的电子-声子相互作用会导致电子自陷态的出现, 形成电子-晶格耦合的局域态, 也称为孤子、极化子或双极化子等元激发态. 由于受原子核的束缚, 这些元激发具有较大的有效质量, 因此迁移率通常较小. 微扰论给出极化子的有效质量为 $m_{\text{eff}} = m_e / (1 - \alpha/6)$, 其中 m_e 为电子质量, α 为电声耦合常数, 与原子核振动频率密切相关. 在通常的无机材料中, $\alpha \ll 1$, 声子效应很小, 即同位素效应可以忽略. 但在有机材料中, 电子-声子相互作用很强, 微扰论的计算不再准确. Low 和 Pines^[23] 曾给出极化子的低温迁移率, 明确显示极化子运动与声子频率或原子核质量的相关性. 2020年, Li 等^[24] 也通过密度矩阵重整化群得到材料中振动模频率对极化子迁移率的影响. 由于极化子是电子与原子

核的耦合态, 在没有脱耦的情况下, 电子和原子核是一起运动的^[25], 因此, 如图 1 所示, 自陷态的出现使得极化子迁移率与材料基团质量密切相关. 本文将从微观动力学角度研究极化子的运动, 利用有效质量来描述电子周围的晶格环境, 试图给出材料基团质量对迁移率的影响的定量解释. 为此, 将分别建立电子和原子核的动力学方程, 通过 8 阶步长的 Runge-Kutta 方法求解给出材料的迁移率.

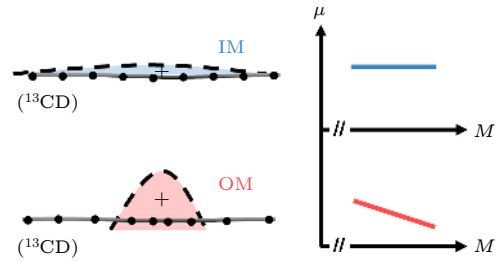


图 1 无机材料 (inorganic materials, IM) 与有机材料 (organic materials, OM) 中的同位素对迁移率影响示意图
Fig. 1. Schematic diagram of isotope effects on mobility in inorganic materials (IM) and organic materials (OM).

2 模型和方法

考虑一维高度有序小分子晶体, 由于分子之间存在较弱的相互作用, 电子在分子之间的跃迁积分受到分子位置和扭曲的调控. 2006年, Troisi 和 Orlandi^[26] 曾建立了一个模型, 较好地描述了分子晶体中电子输运的温度效应. 为了更广泛地描述有机半导体中的各种元激发, 将该模型推广到基态非简并体系, 体系的哈密顿量可写为

$$\begin{aligned}
 H &= H_e + H_1, \\
 H_e &= - \sum_{n,s} [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n) - (-1)^n t_e] \\
 &\quad \times (C_{n+1,s}^+ C_{n,s} + C_{n,s}^+ C_{n+1,s}), \\
 H_1 &= \sum_n \frac{1}{2} K (u_{n+1} - u_n)^2 + \sum_n \frac{1}{2} M_n \dot{u}_n^2, \quad (1)
 \end{aligned}$$

其中 H_e 描述电子-分子相互作用; $C_{n,s}^+ (C_{n,s})$ 是电子产生 (湮灭) 算符; t_0 为分子处于平衡位置时的电子跃迁积分; $t_e = 0$ eV 表示简单晶格, 即每个晶胞包含一个分子; 而 $t_e \neq 0$ eV 表示复式晶格, 即包含两个分子. 强的电声耦合体现在 $-\alpha(u_{n+1} - u_n)$ 式中, u_n 为第 n 个分子相对平衡位置的偏移. (1) 式中的 H_1 为晶格能量项, 其中 K 为晶格弹性系数, 最后一项为分子动能, 它与分子的质量 M_n 密切相

关. 该哈密顿量形式上与描述基态非简并聚合物的 SSH (Su-Schreiffer-Heeger) 哈密顿量^[27] 基本相同, 区别只是相关参数存在很大差异: 通常小分子分子间电子耦合作用显著弱于聚合物分子内电子耦合强度; 氘化可以使分子质量在更大范围内变化等.

沿分子链方向施加一弱电场 $E(t)$, 电子态在 Wannier 态下展开 $|\Phi_{\mu,s}(t)\rangle = \sum_n Z_{\mu,n,s}(t)|n\rangle$, 通过求解含时薛定谔方程, 可以得到电子满足的演化方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} Z_{\mu,n,s} = -t_{n-1,n} Z_{\mu,n-1,s} - t_{n,n+1} Z_{\mu,n+1,s} + V_n Z_{\mu,n,s} \quad (2)$$

而晶格演化遵从牛顿方程:

$$M_n \ddot{u}_n = K(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) + 2\alpha(\rho_{n,n+1} - \rho_{n,n-1}) - |e|E(\rho_{n,n} - 1) - \lambda M_n \dot{u}_n, \quad (3)$$

这里, $V_n(t) = -|e|E[(n-1)a + u_n]$, $t_{n,n+1} = t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n) - (-1)^n t_c$. 电子密度矩阵 $\rho_{n,n'}(t) = \sum_{\mu,s} Z_{\mu,n,s}^*(t) f_{\mu,s} Z_{\mu,n',s}(t)$, $f_{\mu,s}$ 为电子态费米占据. λ 为环境产生的耗散项系数, 耗散项模拟实际晶体中通过热向外界放能的过程. 从 (1) 式可以看出电子哈密顿量的电声耦合项中包含晶格位形部分, 由于施加外电场, 晶格位形随时间快速变化, 因此哈密顿量不满足随时间缓变的绝热条件. 所以利用含时薛定谔方程进行非绝热动力学演化: 初始时刻, 设定分子链左端有一带电极化子, 通过求解本征方程得到电子波函数. 为驱使极化子运动, 按如下方式施加沿链方向的电场:

$$E(t) = \begin{cases} (t/t_w)E_0, & 0 < t < t_w, \\ E_0, & t \geq t_w. \end{cases} \quad (4)$$

通过含时薛定谔方程 (2), 可以得到下一时刻的电子演化波函数, 将其代入晶格牛顿方程 (3) 中, 可得到下一时刻的晶格演化位形, 依次循环. 为了使计算更精确, 对方程组 (2) 和方程组 (3) 采用 8 阶步长的 Runge-Kutta 方法进行数值求解^[28]. 当外电场较弱时, 电子不会脱离分子晶格的束缚, 电子与晶格局域缺陷作为一个完整的极化子运动. 由于耗散项的存在, 极化子最终趋于一个稳定的速度. 有机材料中极化子的运动可以在一定程度上反映材料的输运性质. 定义极化子中心位置为 $x_c(t) = [\sum_n n \rho_{n,n}(t)] / \sum_n \rho_{n,n}(t)$, 由于有机半导体介电常

数小, 电荷受梯度电势影响大, 因此在外加电场时, 漂移电流占主导, 则极化子迁移率为 $\mu = \dot{x}_c / E_0$ ^[29]. 计算中, 对小分子晶体参考红荧烯分子晶体, 所选用参数为 $t_0 = 0.142$ eV, $t_c = 0$ eV, $\alpha = 0.494$ eV/Å, $K = 4.902$ eV/Å², $\lambda = 0.015$ fs⁻¹. 作为比较, 也利用上述模型计算了顺式聚乙炔分子链, 此时参数为 $t_0 = 2.5$ eV, $t_c = 0.05$ eV, $\alpha = 4.5$ eV/Å, $K = 21$ eV/Å², $\lambda = 0.015$ fs⁻¹. 外加电场和基团质量等参数在计算中可以调节. 红荧烯和顺式聚乙炔的分子结构在图 2 中给出.

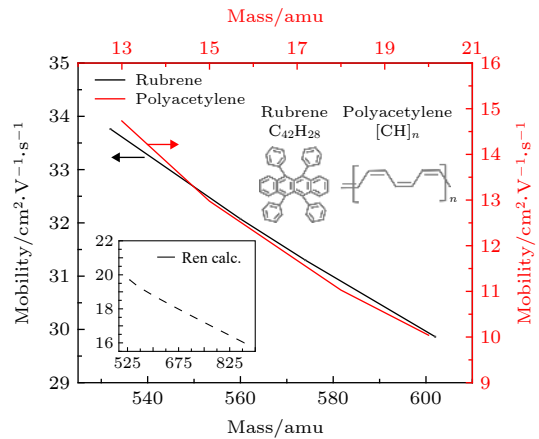


图 2 红荧烯与聚乙炔材料极化子迁移率随分子质量的变化 (内插图为 Ren 等^[20] 对红荧烯材料计算结果)

Fig. 2. Mobility changes with molecular mass for rubrene and polyacetylene. Inset: results of calculation for rubrene from Ren et al.^[20].

3 结果和讨论

采用原子质量单位 (amu) 来表征分子或其基团的质量, 未取代红荧烯分子量 $M_0 = 532$ amu, H 与 C 元素全部进行同位素取代后为 $M' = 602$ amu. 计算所得迁移率随同位素取代的依赖关系如图 2 中黑色实线所示. 从图 2 中可以看出, 红荧烯材料中极化子迁移率随取代质量的增加而下降. 这与 Ren 等^[20] 利用 TO (Troisi-Orlandi) 模型计算所得趋势 (如图 2 中内插图所示) 基本一致. 但不同的是, 在 Ren 等^[20] 的计算中, ¹³C 同位素取代前后, 迁移率的变化率只有 2.5%, 而在本文的计算中, 迁移率的变化达到 7%, 更加接近实验测得的 13%. 这种差异可能源于扩散图像中的同位素效应会被温度产生的晶格无序振动所掩盖. 从 Li 等^[24] 的计算结果也可以看出, 温度越高, 同位素效应越不明显. 同时计算了顺式聚乙炔材料中极化子迁移率随

取代质量的变化,得到了相同的趋势,如图2中红线所示.在有机半导体中,载流子运动不是单纯的电子运动,而是电子和分子局域缺陷的整体运动.载流子迁移率与极化子的大小密切相关,而极化子大小又由电声耦合强度决定.虽然电声耦合与基团质量相互独立,但由于电声耦合表征着材料中声子效应的大小,因此电声耦合的变化会改变声子对电子运动的影响程度.计算了红荧烯及顺式聚乙炔材料中电声耦合对同位素效应的影响,如图3所示.结果表明,当电声耦合增大时,迁移率的同位素效应也会有所增大.电声耦合增大会加大极化子局域度,使得空间电荷密度变大,从(3)式可以看出,晶格通过电子牵引而受到的电场力就会更强,基团质量对电子运动的影响便越显著.因此,为理解基团质量对极化子运动的影响,必须将基团质量和电声耦合均考虑在内.

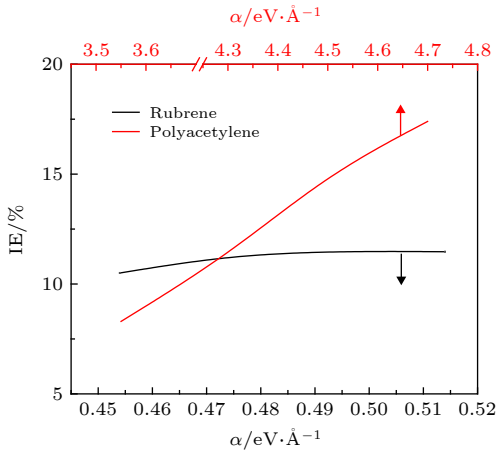


图3 同位素效应随电声耦合的变化

Fig. 3. Variation of isotope effect (IE) with electron-phonon coupling.

基于连续介质模型^[30],得出极化子有效质量为

$$m_{\text{eff}} = \frac{\sqrt{2}M\alpha u_0}{t_0} \left(\frac{u_0}{a} \right)^2, \quad (5)$$

其中 u_0 为二聚化时分子相对平衡位置的偏移; a 为晶格常数.由(5)式可以看出,极化子有效质量与分子或CH基团质量成正比.在本文所选用的参数下,未取代红荧烯的有效质量 $m_{\text{eff}}^r = 1.15m_e$,未取代顺式聚乙炔有效质量 $m_{\text{eff}}^p = 9.68m_e$.在弱电场下,极化子中的电子被禁闭在晶格畸变中,可以将极化子在晶体中的运动抽象为一粒子在晶体场中受到晶格散射的运动.根据德鲁德模型^[19],可知载流子迁移率与有效质量的关系为 $\mu = e\tau/m_{\text{eff}}$.在

同一温度下,同种材料中电子散射时间 τ 不变,则迁移率与有效质量成反比.那么,从(5)式得到结论:同种材料中有机半导体的载流子迁移率与基团质量成反比.这与本文的定量计算结果(图2)是基本一致的.从对红荧烯和聚乙炔的计算可以看出,强的电声耦合是有机半导体材料中存在同位素效应的根本原因.由于强电声耦合,电子在运动时会与晶格畸变耦合在一起,因此晶格的质量才会对载流子的迁移率产生影响.包含有电声耦合的SSH模型能够很好地描述有机半导体,且强电声耦合是有机半导体的普遍特性,因此本文所得出的有机半导体中迁移率的同位素效应是具有普适性的.材料中载流子的有效质量可通过实验测量或理论计算获得,可据此对材料的性能做整体表征.由于载流子有效质量与迁移率的密切关联,可以将材料的有效质量作为对器件有机层材料选择的依据^[31,32].对于需要高迁移率的有机太阳能电池来说,要在有机层的制备过程中减少同位素取代^[18],而对于需要低迁移率以提高复合概率的有机发光二极管来说,可以适当采用同位素取代来提高器件性能^[17].

由于自然界中碳氢同位素含量较低,有机材料通常不可能做到完全的氘化或¹³C取代.下面设想红荧烯晶体中有一个分子发生同位素取代,计算极化子的动力学过程.计算得到的瞬时迁移率(速度)如图4(a)所示,图中Num代表同位素取代的分子个数.当极化子靠近或离开同位素分子时,其速度都发生明显的下降.当极化子中心接近同位素分子时,瞬时速度会增加.穿过同位素分子后,极化子又恢复到原来的速度.在同位素附近极化子的速度变化出现一个简单的振荡,这与极化子的结构有关.连续模型下,极化子位形可用序参量 $\Delta(y) = \Delta_0 [\tanh(y - y_0 - v_s t)/\xi_0 - \tanh(y + y_0 - v_s t)/\xi_0]$ 表示,其中 v_s 为极化子运动速度, ξ_0 为极化子一侧畴壁半宽度.在极化子中心,序参量的变化较小,所以中心处格点质量对极化子运动的影响很小.

如果加宽同位素区域,这种振荡的速度变化会更加明显,极化子的速度下降程度也更大.图4(b)给出了红荧烯材料中几种取代分子数不同情况下极化子迁移率的演化.特别地,当同位素区域远大于极化子宽度时,极化子在取代区域内速度不再发生变化,如图4(b)中的Num = 175曲线所示.这是因为有机材料中的载流子是空间局域的极化子,其运动主要由极化子范围内的分子的性质所决定.

参考连续介质模型, 极化子的动能表达式为^[27]

$$E_k(\Delta(y)) = \int dy \frac{M(y)}{32\alpha^2 a} \Delta^2(y), \quad (6)$$

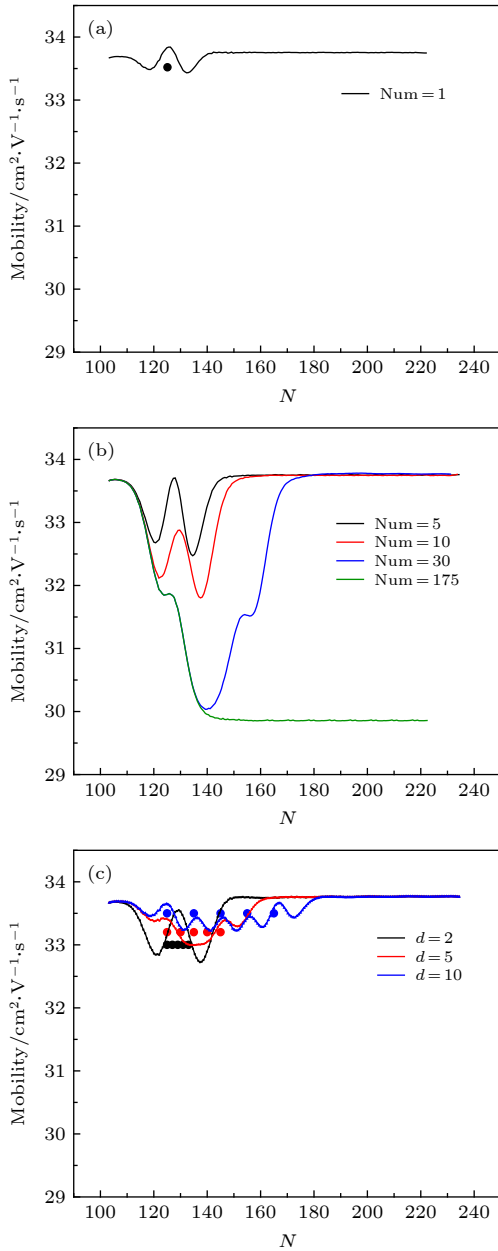


图4 瞬时迁移率的同位素效应 (a) 单分子同位素取代; (b) 多分子同位素连续取代, 取代起始位置均为第125格点; (c) 多分子同位素不连续取代. 图(a)和图(c)中圆点表示同位素取代分子所在位置, 取代分子中H与C元素均被取代

Fig. 4. Isotope effects on instantaneous mobility: (a) Isotopic substitution of one molecule; (b) isotopic substitution of continuous molecules, the initial position of all the substitution is on the 125th site; (c) isotopic substitution of discontinuous molecules. The dots in panels (a) and (c) indicate the locations of molecules in which both hydrogen and carbon are substituted.

其中 $\Delta(y)$ 为分子偏离序参量, $M(y)$ 为 y 处分子的质量. 极化子运动过程中, 只有极化子宽度内的序参量才随时间发生变化, 因此 (6) 式积分仅在极化子宽度内不为零, 只有在极化子宽度内 $M(y)$ 的改变才会引起有效质量的变化. 当同位素取代范围变宽, (6) 式中 $M(y) = M'$ 的量增多, 极化子的有效质量变大, 速度最小值降低. 当连续取代范围超过极化子宽度, 满足 $M(y) = M'$ 的范围达到最大值, 速度最小值不再降低. 图 4(c) 给出了 5 个同位素取代分子具有不同间隔时极化子瞬时速度的变化, 其中 d 为取代分子之间的间隔. 计算发现, 两个靠近的同位素分子对极化子速度的影响要大于两个单独的同位素分子的影响. 但是, 如果计算极化子穿过整条分子链时的平均速度, 可以发现极化子的迁移率却是几乎相同的. 无同位素取代时, 极化子迁移率为 $\mu_0 = 33.76 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 在图 4(c) 所示的三种情况中, 整条分子链的迁移率均为 $\mu = 33.54 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 据此, 我们可以说, 当同位素浓度给定后, 其具体分布对整个材料的迁移率几乎没有影响. 图 5 给出了红荧烯迁移率与同位素浓度的关系, 可以看出, 在发生同位素低浓度取代时, 迁移率的变化基本与取代浓度呈线性关系. 这也许预示着可以通过同位素取代浓度对器件载流子迁移率进行精确调控.

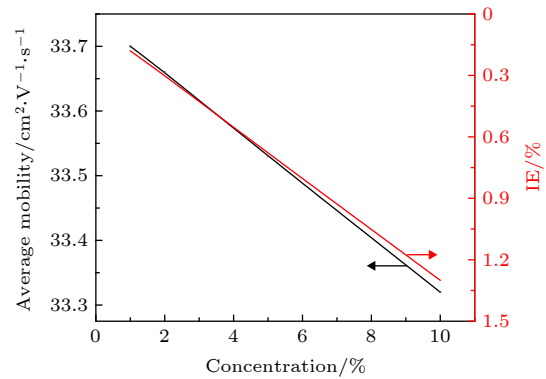


图5 极化子平均迁移率及同位素效应与同位素浓度的关系

Fig. 5. Average mobility and isotope effects depend on substituted concentration.

4 结论

本文基于强电子-声子耦合的紧束缚模型, 利用非绝热动力学研究了同位素取代对极化子迁移率的调控作用. 有机半导体由于具有强的电声相互

作用, 载流子不再是非局域的电子或空穴, 而会由于电子与晶格耦合, 根据材料和注入电子数量, 形成孤子、极化子或双极化子. 在外场作用下, 局域电子将拖拽着局域的晶格畸变一起运动, 因此, 原子核质量的大小将影响载流子的运动速度. 借助对有效质量的计算, 我们发现, 同位素取代会降低有机半导体的迁移率, 且同种材料中迁移率的变化与基团质量基本成反比关系. 在电声耦合更强的体系中, 同位素的影响会更加明显. 同时, 同位素的存在会对载流子的瞬时迁移率产生影响, 但是, 在材料内的同位素浓度给定的情况下, 同位素分布对整个材料迁移率的影响不大. 因此, 可以通过调控同位素取代的浓度, 实现对有机材料或器件迁移率的调控, 由此改善有机器件的光电性能. 由于有机半导体中的载流子都是空间局域的, 运动特征应该相似, 因此本文的结论也适用于孤子或双极化子的情况.

参考文献

- [1] Root S E, Savagatrup S, Printz A D, Rodriguez D, Lipomi D J 2017 *Chem. Rev.* **117** 6467
- [2] Taniguchi T, Fukui K, Asahi R, Urabe Y, Ikemoto A, Nakamoto J, Inada Y, Yamao T, Hotta S 2017 *Synth. Met.* **227** 162
- [3] de Jong M P 2016 *Open Physics* **14** 337
- [4] Groves C 2017 *Rep. Prog. Phys.* **80** 37
- [5] Danos A, MacQueen R W, Cheng Y Y, Dvorak M, Darwish T A, McCamey D R, Schmidt T W 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 3061
- [6] Stoltzfus D M, Joshi G, Popli H, Jamali S, Kavand M, Milster S, Grunbaum T, Bange S, Nahlawi A, Teferi M Y, Atwood SI, Leung A E, Darwish T A, Malissa H, Burn P L, Lupton J M, Boehme C 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 2764
- [7] Wang P, Wang F F, Chen Y, Niu Q, Lu L, Wang H M, Gao X C, Wei B, Wu H W, Caic X, Zou D C 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 4821
- [8] Nguyen T D, Hukic-Markosian G, Wang F, Wojcik L, Li X G, Ehrenfreund E, Vardeny Z V 2010 *Nat. Mater.* **9** 345
- [9] Li L W, Li T Y, Arras M M L, Bonnesen P V, Peng X F, Li W, Hong K L 2020 *Polymer* **193** 122375
- [10] Bartell L S, Roskos R R 1966 *J. Chem. Phys.* **44** 457
- [11] White R P, Lipson J E G, Higgins J S 2010 *Macromolecules* **43** 4287
- [12] Jiang J W, Lan J, Wang J S, Li B W 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 054314
- [13] Chang D, Li T, Li L, Jakowski J, Huang J, Keum J K, Lee B, Bonnesen P V, Zhou M, Garashchuk S, Sumpter B G, Hong K 2018 *Macromolecules* **51** 9393
- [14] Shi C, Zhang X, Yu C H, Yao Y F, Zhang W 2018 *Nat. Commun.* **9** 481
- [15] Jakowski J, Huang J, Garashchuk S, Luo Y, Hong K, Keum J, Sumpter B G 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 4333
- [16] Jiang Y, Peng Q, Geng H, Ma H, Shuai Z 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 3273
- [17] Tong C C, Hwang K C 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 3490
- [18] Shao M, Keum J, Chen J, He Y, Chen W, Browning J F, Jakowski J, Sumpter B G, Ivanov I N, Ma Y Z, Rouleau C M, Smith S C, Geohegan D B, Hong K, Xiao K 2014 *Nat. Commun.* **5** 3180
- [19] Fratini S, Nikolka M, Salleo A, Schweicher G, Sirringhaus H 2020 *Nat. Mater.* **19** 491
- [20] Ren X, Bruzek M J, Hanifi D A, Schulzetenberg A, Wu Y, Kim C H, Zhang Z, Johns J E, Salleo A, Fratini S, Troisi A, Douglas C J, Frisbie C D 2017 *Adv. Electron. Mater.* **3** 1700018
- [21] Jiang Y, Geng H, Shi W, Peng Q, Zheng X, Shuai Z 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2267
- [22] Jiang Y, Geng H, Li W, Shuai Z 2019 *J. Chem. Theory Comput.* **15** 1477
- [23] Low F E, Pines D 1953 *Phys. Rev.* **91** 193
- [24] Li W, Ren J, Shuai Z 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 4930
- [25] Liu X, Gao K, Fu J, Li Y, Wei J, Xie S 2006 *Phys. Rev. B* **74** 172301
- [26] Troisi A, Orlandi G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 086601
- [27] Johansson A A, Stafström S 2004 *Phys. Rev. B* **69** 235205
- [28] Brankin R W, Gladwell I, Shampine L F <http://www.netlib.org> [2019-11-3]
- [29] Köhler A, Bässler H 2015 *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction* (Weinheim: Wiley-VCH) pp193-292
- [30] Takayama H, Linliu Y R, Maki K 1980 *Phys. Rev. B* **21** 2388
- [31] Miyata A, Mitioglu A, Plochocka P, Portugall O, Wang J T W, Stranks S D, Snaith H J, Nicholas R J 2015 *Nat. Phys.* **11** 582
- [32] Zhong M, Zeng W, Tang H, Wang L X, Liu F S, Tang B, Liu Q J 2019 *Sol. Energy* **190** 617

Isotope effect of carrier transport in organic semiconductors^{*}

Liu Xuan Gao Teng Xie Shi-Jie[†]*(State Key Laboratory of Crystal Materials, School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China)*

(Received 25 May 2020; revised manuscript received 18 August 2020)

Abstract

Isotopic substitution can effectively tune the device performances of organic semiconductors. According to the experimental results of isotope effects in electric, light and magnetic process in organic semiconductors, we adopt the tight-binding model with strong electron-phonon coupling to study the isotope effects on carrier transport. We try to give a quantificational explanation and show the physical origin of isotope effects on mobility in organic semiconductors in this work. Using polaron transport dynamics with diabatic approach, we simulate the carrier transport in an array of small molecule crystals under weak bias. Because of strong electron-phonon coupling in organic materials, an injected electron will induce lattice distortion, and the carriers are no longer free electrons or holes, but elementary excitations such as solitons, polarons or bipolarons. Our simulation results indicate that the existence of deuterium and ¹³C element will reduce the mobility of organic material, which means that the isotopic substitution can be utilized to manifest organic device performance. Besides, we also find that the isotope effect on mobility will increase with electron-phonon coupling increasing. This suggests that both the mass of lattice groups and electron-phonon coupling should be taken into account to understand the isotope effects in organic semiconductors. With the consideration of that, we derive the effective mass of polaron based on the continuum model, and verify that effective mass can successfully describe the isotope effect on mobility. The effective mass of carrier can be measured to represent the property of a material, which can tell us whether we need the isotopic substitution in organic layer to improve the device performance. Then we present the microcosmic movement of a polaron at the moment when it encounters isotopic substituted molecules. We come to the conclusion that the isotopic distribution will affect the instantaneous speed of the carrier, but has little effect on the mobility of the whole device when the substituted concentration remains constant. In conclusion, after simulating various possible isotope effects in materials, analyzing its physical mechanism and comparing calculation results in experiment, we provide a theoretical foundation for describing the isotope effects on mobility, which can be a basis of improving the performances of organic semiconductor devices.

Keywords: isotope effect, organic small molecular crystal, tight-binding model**PACS:** 67.63.-r, 66.30.hp, 71.15.Pd**DOI:** 10.7498/aps.69.20200789

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11974212) and the Key Basic Research Program of the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2019ZD43).

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