

共轭聚合物中均匀无序对极化子输运动力学的影响

袁晓娟 袁慧敏 张成强 王文静 于元勋 刘德胜

Effects of uniform disorder on polaron dynamics in conjugated polymers

Yuan Xiao-Juan Yuan Hui-Min Zhang Cheng-Qiang Wang Wen-Jing Yu Yuan-Xun Liu De-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 067201 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.067201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于电子顺磁共振的 ZnTPP 激发态及其 TEMPO 各向异性的研究

Study on the excited states of zinc porphyrinogen and anisotropy of 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidinoxy by the technology of electron paramagnetic resonance

物理学报.2014, 63(9): 097201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.097201>

功能层厚度对叠层有机电致发光器件出光性能影响的数值研究

Influence of the functional layer thickness on the light output property of tandem organic light emitting diode: a numerical study

物理学报.2013, 62(24): 247201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.247201>

基于连续性掺杂的高效全荧光白色有机电致发光器件的研究

Highly efficient all fluorescent white organic light-emitting devices made by sequential doping

物理学报.2013, 62(19): 197204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.197204>

链间耦合对极化子非弹性散射性质的影响

The effect of interchain coupling on inelastic scattering of oppositely charged polarons

物理学报.2013, 62(10): 107202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.107202>

利用 DPVBi 插层提高蓝色荧光有机电致发光器件的效率

High-efficiency blue fluorescence organic light-emitting diodes with DPVBi inserted in the doping emission layer

物理学报.2011, 60(10): 107203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.107203.2>

共轭聚合物中均匀无序对极化子输运动力学的影响*

袁晓娟^{1)†} 袁慧敏¹⁾ 张成强¹⁾ 王文静¹⁾ 于元勋¹⁾ 刘德胜²⁾

1)(齐鲁师范学院物理与电子工程学院, 章丘 250200)

2)(山东大学物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2014年6月17日收到; 2014年9月25日收到修改稿)

基于扩展的 Su-Schrieffer-Heeger 紧束缚模型和非绝热动力学方法, 研究了共轭聚合物材料中均匀无序效应对极化子输运动力学的影响. 研究发现: 极化子的动力学输运过程由外加电场和均匀无序效应共同决定; 在大部分电场范围下, 均匀无序效应对极化子输运的影响不太明显, 几乎可以忽略; 但在弱电场下, 均匀无序效应不利于极化子输运. 与高斯型无序效应下极化子的输运过程相比, 具有均匀无序的薄膜形貌更有利于极化子输运.

关键词: 聚合物, 均匀无序, 极化子输运

PACS: 72.80.Le, 73.61.Ph

DOI: 10.7498/aps.64.067201

1 引言

作为新兴的基础有机功能材料之一, 共轭聚合物材料有着独特的优势, 不但具有丰富的电、磁、光等物理性质, 而且具有可修饰、易加工且价格低廉等特点. 共轭聚合物材料的应用前景极为广阔, 针对聚合物材料的研究与开发在物理学、化学、生物医学、材料科学及工程学等众多领域受到高度关注. 基于聚合物材料的光电子器件, 如有机太阳能电池(OPVC)^[1]、有机场效应晶体管(OFET)^[2]和有机发光二极管(OLED)^[3]等技术快速发展并取得了重要进展, 具有极大的商业价值. 实验上, 人们主要致力于提高有机器件的性能, 如发光效率、稳定性及使用寿命等. 理论上, 人们关注于其内在的电荷输运物理机制, 为实验研究提供有益的理论指导.

尽管世界上众多研究机构投入巨资进行有机器件的研究与开发, 且取得了重要成就和进展, 但

有机器件的产业化应用仍然达不到人们的期望, 其主要的挑战是在该领域存在诸多亟待解决的关键性问题. 与无机半导体材料相比, 有机聚合物材料中的载流子迁移率较低, 这成为制约有机装置性能的主要“瓶颈”之一^[4,5]. 影响载流子输运的因素有很多, 既有外部因素, 如压强、电场、光激发、载流子密度、温度、分子敛集等; 也有内部因素, 如分子结构形态、分子质量、结构无序、薄膜形貌等^[5-7]. 在实际应用中, 有机装置的性能由众多因素共同决定, 且不同因素之间相互联系, 导致了电荷输运机制的复杂性. 到目前为止, 人们仅对某些外部因素, 如电场、温度、载流子密度等影响下的输运机制持有一致的观点^[8-10]. 而对于大部分内部因素, 如结构上的无序性, 薄膜材料的形貌特征等的影响作用尚不清楚, 且不同工作之间存在着较大的争议. 例如, Sirringhaus 等^[11]在场效应晶体管装置中测量了多组 3-乙基聚噻吩(P3HT) 薄膜样品, 发现薄膜样品的规整度(regioregularity)越高, 其电

* 国家自然科学基金(批准号: 11347195, 11374183)、山东省高等学校科技计划项目(批准号: J13LE07)和教育部博士点基金(批准号: 20130131110007)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yuanxiaojuan@163.com

荷迁移率越大. Kline 等^[12]采用调节聚合时间的方法来调节 P3HT 薄膜样品的分子质量, 发现在分子排列有序(结晶度高)的薄膜中迁移率较低, 而具有结节结构(结晶度低)的薄膜却有较高的迁移率, 有趣的是这与 Sirringhaus 等得到的结论是完全相悖的. 随后, Neher 等^[13]在 P3HT 薄膜中研究了迁移率与薄膜形貌的依赖关系, 却给出了不同于上述两个工作的解释, 他们认为薄膜中的无定型区域是限制电荷迁移率的关键性因素. Kanemoto 等^[14]采用电子自旋共振技术研究了不同掺杂情况下聚辛基噻吩薄膜材料中的极化子运输, 发现其自旋共振性质与薄膜的形貌有明显的依赖关系. Konezny 等^[15]在实验上调节聚合物 OLED 装置的效率中, 发现能量无序对器件性能的作用并不总是负面的, 如果合理设置装置的参数, 可以提高装置的效率, 这与原有的观点——无序效应不利于装置的性能是相悖的. 马松山等^[16]在单电子紧束缚近似下探讨了准一维多链无序体系的电导特性, 发现非对角无序具有增强体系电子运输能力的作用. 最近, Yang 和 Xie^[17]基于跃迁理论在磁场及能量无序存在下给出了极化子的迁移率随电场的依赖关系, 发现弱电场下迁移率的变化符合 Poole-Frenkel 行为, 强电场下迁移率随电场的增大而降低, 并指出能量无序可以使有机磁电阻的符号发生改变. 这些研究表明, 薄膜形貌和无序效应对电荷运输的影响极为重要, 已经成为国内外研究的热点. 但不同实验工作所得的结论之间存在很大的分歧, 因此理论上需要全面揭示和阐明其内在电荷运输机制.

聚合物材料是一个无序的系统, 其结构无序, 薄膜形貌等非常复杂, 有时根本没有规律可循. 如何将聚合物材料的结构无序及薄膜形貌特性引入到理论模拟中, 是一个极具挑战性的工作, 因为要将实际材料的所有性质都包含在内是非常困难的. 本文将一维 Su-Schrieffer-Heeger (SSH) 紧束缚模型^[18]进行了扩展, 扩展的方式是将模型中的某些参数取为满足某种概率分布的随机变量, 从而引入无序, 并与已有的工作进行了比较. 重点研究均匀无序效应对聚合物中极化子运输的影响, 进而分析不同的薄膜形貌对极化子运输机制的影响.

2 模型和方法

考虑一条孤立的聚合物链, 采用一维扩展的 SSH 紧束缚模型来描述, 系统哈密顿量由如下三部

分组成:

$$H = H_e + H_1 + H_E, \quad (1)$$

其中 H_1 为晶格部分的哈密顿量, 表示为

$$H_1 = \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^2, \quad (2)$$

K 为相邻晶格格点间的弹性常数, M 为格点的质量; 外加电场部分的哈密顿量 H_E 为

$$H_E = |e| E(t) \sum_n (na + u_n) (c_n^\dagger c_n - 1), \quad (3)$$

其中 e 为电子电量, a 为晶格常数; H_e 为电子部分的哈密顿量, 表示为

$$H_e = \sum_n \varepsilon_n c_n^\dagger c_n - \sum_n t_{n,n+1} (c_{n+1}^\dagger c_n + c_n^\dagger c_{n+1}). \quad (4)$$

哈密顿中 $c_n^\dagger c_n$ 为格点 n 处的电子产生(湮灭)算符. 链内跃迁积分具体表示为

$$t_{n,n+1} = t_0 - \alpha (u_{n+1} - u_n) + (-1)^n t_e,$$

其中 t_0 表示二聚化之前相邻晶格格点间的跃迁积分, α 为电-声耦合常数, u_n 为格点 n 处位移, t_e 是为了消除基态能量的简并而引入的对称破缺参数.

电子哈密顿中 ε_n 表示格点 n 处的在位能. 与以往的工作不同的是, 这里在位能 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, 从而将无序以简单直观的方式引入到模型中. 随机变量所满足的随机分布有多种形式, 如指数分布、高斯分布、双模分布、均匀分布等. 这里考虑采用不同的随机分布来描述不同的薄膜形貌. 在之前的工作中, 我们曾选用了比较常用的高斯分布, 研究了高斯型无序效应下的电荷运输情况^[19,20], 得到了比较满意的结果. 为了与之前的工作进行比较进而分析薄膜形貌效应, 这里选用另外一种比较简单常见的分布——均匀分布^[21]. 均匀分布的取值区间用 $[-\sigma, \sigma]$ 表示, 其中无序参数 σ 的值越大, 表示系统越无序. 需要进行说明的是, 本文考虑的均匀无序是非关联无序, 且是静态无序; 在讨论薄膜形貌时选取多条聚合物链比较符合实际系统的性质, 这里仅选用一条聚合物链进行初步的理论分析; 此外, 我们感兴趣的是均匀无序的出现, 至于是由什么因素引起的均匀无序不是本文讨论的重点, 比如温度、晶格热涨落、侧基或者杂质等因素.

电子波函数用 $\Phi_\nu(n, t)$ 表示, 其演化满足含时薛定谔方程

$$i\hbar\dot{\Phi}_\nu(n, t) = -t_{n,n+1}\Phi_\nu(n+1, t) - t_{n-1,n}\Phi_\nu(n-1, t) + [\varepsilon_n + eE(t)(na + u_n)]\Phi_\nu(n, t). \quad (5)$$

晶格部分的演化满足经典的牛顿运动方程

$$M\ddot{u}_n = -K(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) + 2\alpha(\rho_{n,n+1} - \rho_{n-1,n}) - eE(t)(\rho_{n,n} - 1), \quad (6)$$

其中密度矩阵 $\rho_{n,n'}$ 的表达式为 $\rho_{n,n'}(t) = \sum_\nu \Phi_\nu^*(n, t) f_\nu \Phi_\nu(n', t)$, f_ν 表示电子态 $\Phi_\nu(n, t)$ 的占据情况. 耦合方程 (5) 和 (6) 可以采用 Runge-Kutta 方法 [22] 求解. 众多研究工作表明 Runge-Kutta 方法在研究极化子输运问题时非常有效.

为了研究的方便, 定义极化子电荷密度的中心 (简称极化子中心) 如下:

$$x_c(t) = \begin{cases} \frac{N\theta_c}{2\pi}, & \langle \cos \theta_c \rangle \geq 0, \\ \frac{N(\pi + \theta_c)}{2\pi}, & \langle \sin \theta_c \rangle \geq 0, \\ \frac{N(\pi - \theta_c)}{2\pi}, & \langle \cos \theta_c \rangle < 0, \\ \frac{N(2\pi + \theta_c)}{2\pi}, & \text{其他,} \end{cases} \quad (7)$$

其中

$$\theta_c = \arctan \frac{\sum_n \rho_{n,n} \sin 2\pi n/N}{\sum_n \rho_{n,n} \cos 2\pi n/N}. \quad (8)$$

计算中, 电场 E 以缓慢的形式增大到所需值, 然后保持稳定, 这样处理是为了避免出现数值积分错误. 哈密顿量中参数的选取为反式聚乙炔材料的值: $t_0 = 2.5 \text{ eV}$, $\alpha = 4.1 \text{ eV}\cdot\text{\AA}^{-1}$, $t_e = 0.05 \text{ eV}$, $K = 21.0 \text{ eV}\cdot\text{\AA}^{-2}$, $M = 1349.14 \text{ eV}\cdot\text{fs}^2\cdot\text{\AA}^{-2}$, $a = 1.22 \text{ \AA}$. 虽然这些参数取自于反式聚乙炔, 但我们认为所得结论在定性上也适用于其他的共轭聚合物材料.

3 结果与讨论

计算中, 聚合物链长的取值要考虑两种因素, 即边界条件的限制和计算工作量的限制. 由于采用固定边界条件, 边界效应的影响不能忽视, 这就需要聚合物的链长不能太短; 但聚合物链长如果太长又会影响计算时间. 经分析, 能够满足这两个条

件的合理链长可以取为 300 个格点, 然后将格点从 1 到 300 进行标号. 在动力学演化之前, 首先要进行静态迭代, 此时应保证系统存在均匀无序和一个静电荷, 然后将系统的总能量最小化得到稳定的晶格位形. 为了便于数值模拟, 可以人为地将电荷设置在聚合物链的一端, 如设置在第 40 个格点处, 发现在迭代过程中电荷不断调整位置, 在第 40 个格点附近 ε_n 取值非常大的位置形成一个极化子. 这是因为大的在位能类似于势阱, 对载流子具有束缚作用, 这样能够保证系统的总能量最低.

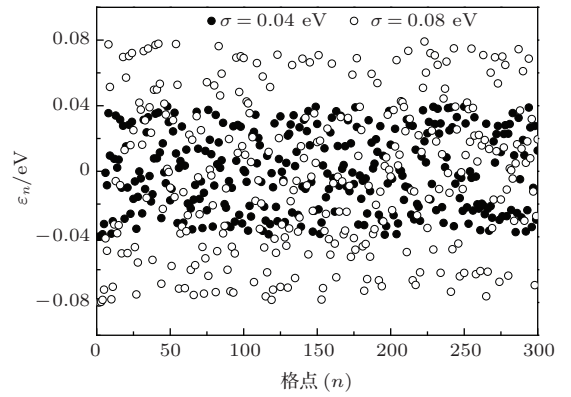


图 1 固定无序参数 $\sigma = 0.04 \text{ eV}$ 和 $\sigma = 0.08 \text{ eV}$, 给出某种无序位形下格点在位能的取值

在模拟计算中, 当均匀分布的无序参数 σ 固定以后, 格点在位能 ε_n 的取值情况由 seed (随机数种子) 决定. 作为产生一组随机序列的初始点, seed 取值为整数. 选定一个 seed 将会产生一组随机的在位能序列 $\{\varepsilon_n\}$, 对应于一个无序的位形. 图 1 所示为随机选取的某种无序位形下格点在位能的取值情况, 实心圆点对应 $\sigma = 0.04 \text{ eV}$, 空心圆点对应 $\sigma = 0.08 \text{ eV}$. 显然, 在位能 ε_n 的取值均匀分布于区间 $[-\sigma, \sigma]$, 这与高斯无序分布下的取值明显不同. 由于小的格点在位能类似于势垒, 大的格点在位能类似于势阱, 而较高的势垒会阻碍极化子运动, 较深的势阱对极化子具有束缚作用, 且无序势垒和势阱交替出现. 当极化子在这样的环境下运动时, 其动力学演化非常复杂, 其中一个非常明显的表现是极化子不再以稳定 (饱和) 的速度 [23] 前进. 图 2 所示为随机选取某种无序位形, 给出无序参数 $\sigma = 0.05 \text{ eV}$ 时极化子的速度 v 随时间演化的情况, 其中实线对应 $E = 0.5 \text{ mV}\cdot\text{\AA}^{-1}$, 虚线对应 $E = 1.5 \text{ mV}\cdot\text{\AA}^{-1}$. 显然, 极化子的速度曲线呈震荡形式, 这表明极化子在运动过程中其速度不断变化, 不再以稳定的速度前进.

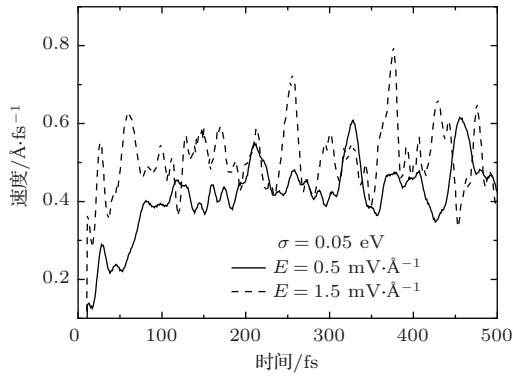


图2 随机选取一种无序位形, 给出无序参数 $\sigma = 0.05$ eV 时极化子速度 v 随时间演化的情况, 电场取值为 $E = 0.5$ mV·Å⁻¹ 和 $E = 1.5$ mV·Å⁻¹

为了给出极化子在均匀无序环境下运动的直观情况, 有必要给出极化子电荷密度的中心 x_c 随时间的演化. 图3所示为弱电场下, $E = 0.5$ mV·Å⁻¹, 选定无序参数 $\sigma = 0.04$ eV 和 $\sigma = 0.08$ eV, 随机选取10个无序位形, 给出极化子中心运动的轨迹. 当均匀无序的无序程度较小时, 有两个极化子被束缚在初始位置(第40个格点附近)来回震荡, 不做运动(见图3(a)中最下面的两条曲线); 而其他极化子受无序效应的影响较小, 以几乎相同的时间运动到链端, 如图3(a)所示. 当无序程度增大时, 如 $\sigma = 0.08$ eV, 极化子被束缚的概率增加, 其中有6个极化子几乎在一开始就被束缚住(见图3(b)中最下面的6条曲线), 另有1个极化子在运动了一段距离之后, 到达大约第175个格点附近时被束缚住. 仅有3个极化子运动到链端, 且与 $\sigma = 0.04$ eV 时极化子运动的轨迹相比, 发现这些极化子到达链端时其电荷密度中心离链端比较远. 这表明在弱电场下, 均匀无序程度的增大不利于极化子运输.

分析被束缚的极化子所对应的无序位形, 发现极化子被束缚的原因主要体现在无序势垒(势阱)的高度(深度)或宽度上. 当极化子形成后, 若初始位置附近或链中某些格点位置处的在位能较大(势阱较深)或较大在位能的分布较宽(势阱较宽), 此时较弱的电场不能够提供极化子继续运动所需的能量, 则极化子将被束缚. 若链中某些格点位置处的在位能较小(势垒较高)或较小在位能的分布较宽(势垒较宽)时, 极化子的运输同样会受到阻碍. 这与 Hultell 和 Stafström^[24] 研究聚合物链的环扭转角对极化子迁移率的影响时所得结论是一致的.

采用与图3中相同的无序参数和无序位形, 将电场增大到 $E = 1.5$ mV·Å⁻¹, 给出极化子电荷密度的中心 x_c 随时间演化的情况, 如图4所示. 从图

中可以看出, 电场强度的增大可以使极化子被束缚的概率降低, 当 $\sigma = 0.04$ eV 时极化子被束缚的概率为零, 而 $\sigma = 0.08$ eV 时, 仅有一个极化子被束缚住(见图4(b)中最下面的一条曲线). 这表明大的电场强度可以削弱均匀无序效应对极化子运输的不利影响. 也可以说均匀无序效应和电场对极化子运输的作用是相反的, 或者说两者存在着一种竞争关系. 当电场较弱时, 均匀无序效应起着主导作用, 不利于极化子的运输; 当电场较强时, 无序效应不太明显, 几乎可以忽略, 极化子的运输性质由电场主导.

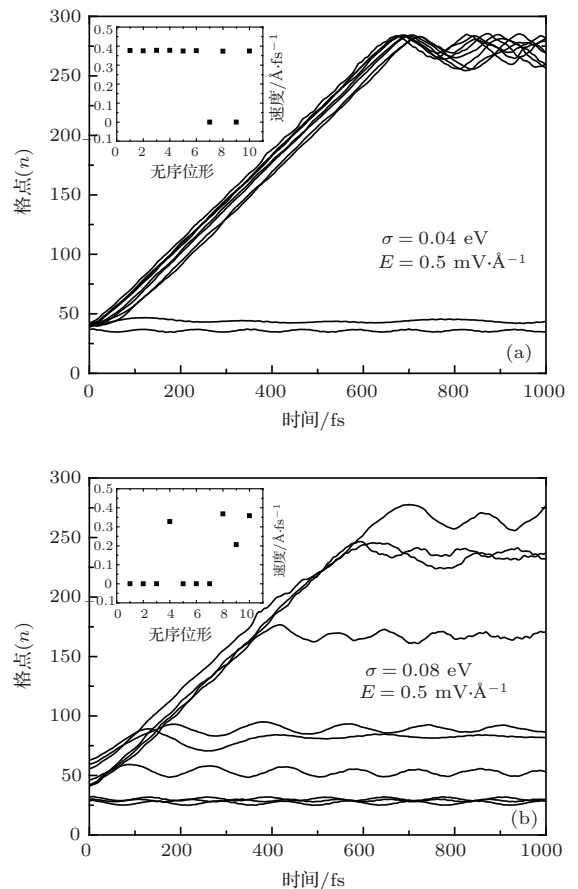


图3 电场为 $E = 0.5$ mV·Å⁻¹, 随机选取10个无序位形, 给出极化子中心随时间演化的结果. 无序参数取值为: (a) $\sigma = 0.04$ eV; (b) $\sigma = 0.08$ eV; 插图为相应的极化子有效速度 \bar{v}

由迁移率的公式 $\mu = v/E$ 可以看出, 载流子的速度 v 直接影响着迁移率的大小. 如前所述, 由于均匀无序效应的影响, 极化子不再以饱和速度前进, 所以为了与实验上采用飞行时间^[25] (time-of-flight) 测量的结果保持一致, 需要给出极化子从初位置运动到末位置的有效速度. 有效速度可以用极化子运动的距离对时间求平均得到, 用 \bar{v} 表示.

图3和图4中的插图即为不同无序位形下,与极化子运动中心 x_c 相应的极化子有效速度 \bar{v} . 当电场 $E = 0.5 \text{ mV}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 时,从图3(a)中的插图可以看出,除了个别极化子的速度为0外,其他极化子运动的有效速度几乎相同,这表明弱无序 ($\sigma = 0.04 \text{ eV}$) 下,不同无序位形下得到的 \bar{v} 的涨落较小. 图3(b)中的插图显示,极化子有效速度为0的概率比较大,且不为0的几个极化子的有效速度值不一样,这表明强无序 ($\sigma = 0.08 \text{ eV}$) 下,不同无序位形下得到的 \bar{v} 的涨落比较明显. 当电场 $E = 1.5 \text{ mV}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 时,从图4(a)和(b)中插图可以看出,不同无序位形下 \bar{v} 的值几乎相同(仅出现一个 $\bar{v} = 0$ 的情况),有效速度的涨落非常小. 这表明强电场下,均匀无序效应不太明显,几乎可以忽略.

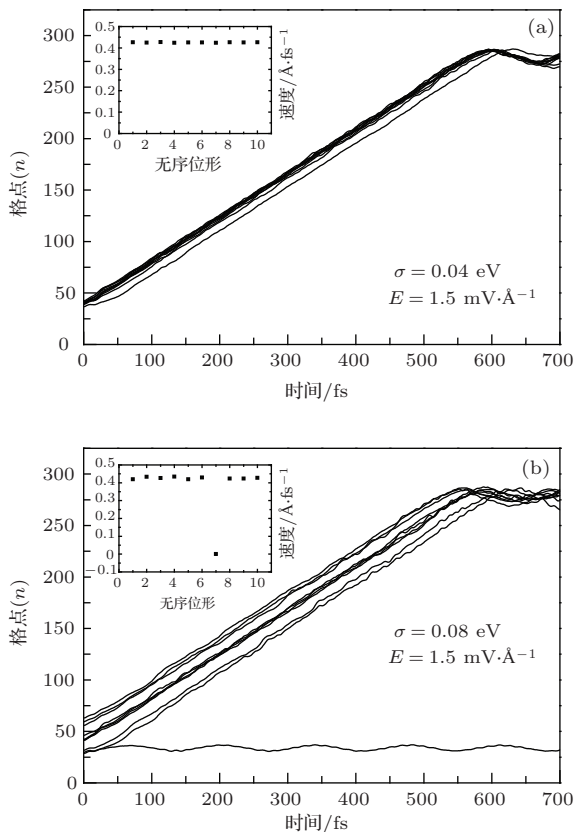


图4 电场 $E = 1.5 \text{ mV}\cdot\text{\AA}^{-1}$, 无序位形的选取同图3, 给出极化子中心随时间演化的结果. 无序参数取值为: (a) $\sigma = 0.04 \text{ eV}$; (b) $\sigma = 0.08 \text{ eV}$; 插图为相应的极化子有效速度 \bar{v}

从前面的分析可以看出,虽然均匀无序的无序参数 σ 的取值一样,但极化子的输运在不同无序位形下也不尽相同,极化子的有效速度 \bar{v} 之间存在涨落. 当无序程度越大且电场越弱时,涨落越明显. 为了给出普适结果,并与实验工作进行更好的比较,

必需选取大量的无序位形,然后对众多无序位形下的数值结果进行统计平均,用 $\langle \bar{v} \rangle$ 表示. 理论上,无序位形越多则随机误差越小,但涵盖所有的无序位形显然是不可能的,因此选取无序位形个数的原则是所得结果能够定性的说明问题. 如图5所示为电场 $E = 1.0 \text{ mV}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 时,给出 seed 个数取不同值时极化子平均速度 $\langle \bar{v} \rangle$ 的收敛情况. 结果显示,采用无序位形的个数越多,所得曲线越平滑,采用60组、80组和100组 seeds 所得的平均速度曲线几乎重叠. 这表明在电场 $E = 1.0 \text{ mV}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 下,选取60组无序位形就能够给出定性的结果. 此外,对其他电场情况下 $\langle \bar{v} \rangle$ 的收敛情况进行分析表明,电场越大,收敛所需的 seed 个数越少,如 $E = 2.0 \text{ mV}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 时,选取20组样本数据即可. 而对于小电场的情况,由于涨落比较明显,所以收敛所需的样本数据较多,如 $E = 0.5 \text{ mV}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 时,需要80组样本数据才能够得到较好的结果. 为了使所得结果更加精确,在后面的讨论中均选取100组样本数据进行平均.

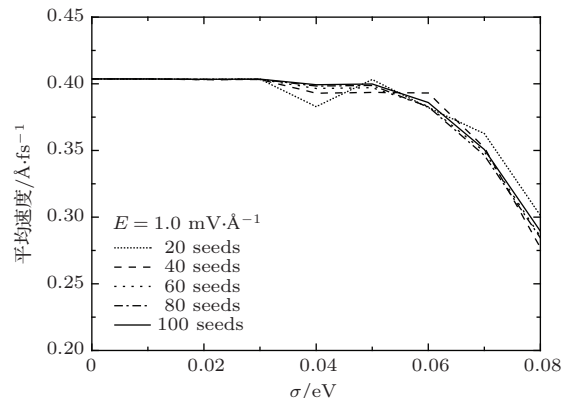


图5 取无序位形的个数分别为20, 40, 60, 80及100, 给出电场 $E = 1.0 \text{ mV}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 时极化子平均速度 $\langle \bar{v} \rangle$ 的收敛情况

在不同电场强度下给出极化子平均速度 $\langle \bar{v} \rangle$ 随无序参数 σ 的变化曲线,如图6所示,这里 $\langle \bar{v} \rangle$ 为对随机选取的100组 \bar{v} 平均后的结果. 图中 $\sigma = 0$ 所对应的速度即为系统不存在无序(此时在位能 $\varepsilon_n = 0$) 时的速度. 当电场强度较小时,如 $E = 0.5 \text{ mV}\cdot\text{\AA}^{-1}$,极化子的平均速度随着无序程度的增大而减小,且减小的趋势在 $\sigma > 0.02 \text{ eV}$ 时就已经出现. 这表明弱电场下,当系统存在微弱的无序时,极化子的输运就会受到影响. 增大电场,当 $E = 1.0 \text{ mV}\cdot\text{\AA}^{-1}$ ($E = 1.5 \text{ mV}\cdot\text{\AA}^{-1}$) 时,在 $\sigma > 0.05 \text{ eV}$ ($\sigma > 0.07 \text{ eV}$) 的范围开始出现平均速度减小的趋势. 电场强度越大,平均速度减

小的趋势越慢, 当电场增大到 $2.0 \text{ mV}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 时, 在 $0 < \sigma < 0.08 \text{ eV}$ 范围内根本没有观察到 $\langle v \rangle$ 减小的趋势, 系统存在无序与不存在无序时的速度几乎相同. 这表明, 电场强度的增大会消弱均匀无序效应的影响. 如果电场继续增大, 则极化子将会解离, 已有工作系统地研究了极化子的解离行为^[26], 虽然其结果是在有序系统下得到的, 但我们认为极化子的解离行为也定性地适用于无序系统, 所以这里不再赘述. 总体来讲, 在大部分电场范围下, 均匀无序的存在对极化子运输的影响不太明显, 几乎可以忽略, 除非电场较弱 (如 $E < 0.5 \text{ mV}\cdot\text{\AA}^{-1}$).

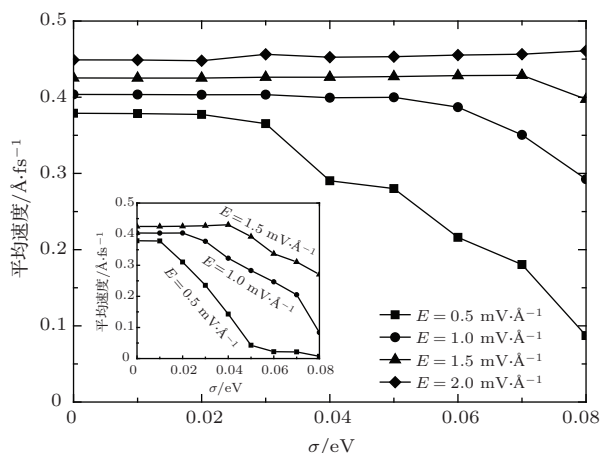


图6 平均速度 $\langle v \rangle$ 随无序参数 σ 的变化 电场取值为: $E = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 \text{ mV}\cdot\text{\AA}^{-1}$; 插图为高斯型无序效应下, 极化子平均速度随无序偏差 σ 的变化关系

为了分析薄膜形貌效应, 我们将图6中所示结果与之前高斯型无序效应下的结果^[13] (见图6中插图) 进行比较. 在相同参数设置下, 如模型中哈密顿参数、无序参数及电场的取值相同, 比较极化子平均速度 $\langle v \rangle$ 随无序程度变化的趋势. 结果显示, 在高斯型无序效应下, 极化子平均速度衰减的趋势更为明显, 如当 $E = 1.0 \text{ mV}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 时, 在高斯型无序的无序程度 $> 0.02 \text{ eV}$ 时, 开始出现 $\langle v \rangle$ 减小的趋势, 但在均匀无序效应下, 当无序程度 $> 0.05 \text{ eV}$ 时才出现这种现象. 比较 $E = 1.5 \text{ mV}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 所对应的结果, 可以得到相同的结论: 在高斯型无序下, 当无序程度 $> 0.04 \text{ eV}$ 时平均速度开始减小, 但在均匀无序效应下, 当无序程度 $> 0.07 \text{ eV}$ 时平均速度开始减小. 这表明与高斯型无序效应相比, 具有均匀无序的薄膜形貌更有利于极化子运输. 出现这种情况的原因可以从无序类型上进行分析: 在高斯

型无序下, 大部分格点在位能 ϵ_n 的取值比较靠近中心位置, 一旦出现偏离中心位置比较远的 ϵ_n 时, 极化子的运动就会受到比较明显的影响, 因为小的格点在位能类似于势垒, 大的格点在位能类似于势阱, 都不利于极化子运输; 但在均匀无序下, ϵ_n 的取值均匀分布, 势垒和势阱也是均匀分布, 那么电场的出现可以将均匀分布的势垒或势阱之间的势能差降低 (或消除), 所以对极化子运输的影响反而不太明显.

需要说明的是, 理论上模拟聚合物薄膜时, 需要采用多条聚合物链才能更加体现实际系统的性质. 这里虽然采用一条聚合物链进行了初步的理论分析, 但我们认为所得结论在定性上也适用于薄膜材料, 在后续工作中我们将考虑多条聚合物链耦合的情况.

总之, 在大部分电场范围下, 均匀无序效应对聚合物材料中极化子运输的影响不太明显, 几乎可以忽略, 除非电场非常弱. 与高斯型无序效应相比, 具有均匀无序的薄膜形貌更有利于极化子运输. 基于以上理论研究的结果, 实验上可以采取某些技术尽量消除无序效应的不利影响, 如调整聚合物材料中的结晶区和非晶区使其均匀分布于材料中, 或者通过分子的自组织形成具有均匀无序形貌特点的薄膜.

4 结 论

基于一维扩展的SSH紧束缚模型, 采用非绝热动力学模拟和统计平均方法相结合, 研究了共轭聚合物材料中均匀无序效应对极化子运输机制的影响, 并与之前的高斯型无序效应进行了比较. 研究发现, 极化子的动力学运输过程由外加电场和均匀无序效应共同作用的结果所决定. 在大部分电场范围下, 均匀无序效应对极化子运输的影响不太明显, 几乎可以忽略; 但在弱电场下, 均匀无序效应不利于极化子运输. 与高斯型无序效应下极化子的运输过程相比, 具有均匀无序的薄膜形貌更有利于极化子运输. 本研究将已有模型进一步扩展, 使其包含多尺度信息, 更具有普适性, 所得结论能够完善现有的电荷运输理论; 同时为实验上提高有机器件的性能、研究和开发新型有机功能材料提供有益的理论指导.

参考文献

- [1] Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudi F, Heeger A J 1995 *Science* **270** 1789
- [2] Sirringhaus H, Tessler N, Friend R H 1998 *Science* **280** 1741
- [3] 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
- [4] Günes S, Neugebauer H, Sariciftci N S 2007 *Chem. Rev.* **107** 1324
- [5] Shinar J, Shinar R 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 133001
- [6] Coropceanu V, Cornil J, da Silva Filho D A, Olivier Y, Silbey R, Brédas J L 2007 *Chem. Rev.* **107** 926
- [7] Jaiswal M, Menon R 2006 *Polym. Int.* **55** 1371
- [8] Demeyu L, Stafström S, Bekele M 2007 *Phys. Rev. B* **76** 155202
- [9] de Oliveira Neto P H, da Cunha W F, Gargano R, Silva G M 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 14975
- [10] Zhang X, Li Z, Lu G 2010 *Phys. Rev. B* **82** 205210
- [11] 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
- [12] Kline R J, McGehee M D, Kadnikova E N, Liu J S, Frechet J M J 2003 *Adv. Mater.* **15** 1519
- [13] Zen A, Pflaum J, Hirschmann S, Zhuang W, Jaiser F, Asawapirom U, Rabe J P, Scherf U, Neher D 2004 *Adv. Funct. Mater.* **14** 757
- [14] Kanemoto K, Muramatsu K, Baba M, Yamauchi J 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 10922
- [15] Konezny S J, Rothberg L J, Galvin M E, Smith D L 2010 *App. Phys. Lett.* **97** 143305
- [16] 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]
- [17] Yang F J, Xie S J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 097306
- [18] Su W P, Schrieffer J R, Heeger A J 1979 *Phys. Rev. Lett.* **42** 1698
- [19] Li D M, Yuan X J, Zhou J Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 167202 (in Chinese) [李冬梅, 袁晓娟, 周加强 2013 物理学报 **62** 167202]
- [20] Yuan X J, Dong X F, Li D M, Liu D S 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 244901
- [21] Zhang D C, Wang L X, Liu D S, Han S H, Xie S J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3191 (in Chinese) [张大成, 王鹿霞, 刘德胜, 韩圣浩, 解士杰 2003 物理学报 **52** 3191]
- [22] Johansson Å, Stafström S 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 3602
- [23] Yu J F, Wu C Q, Sun X, Nasu K 2004 *Phys. Rev. B* **70** 064303
- [24] Hultell M, Stafström S 2009 *Phys. Rev. B* **79** 014302
- [25] Kepler R G 1960 *Phys. Rev.* **119** 1226
- [26] 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 uniform disorder on polaron dynamics in conjugated polymers*

Yuan Xiao-Juan^{1)†} Yuan Hui-Min¹⁾ Zhang Cheng-Qiang¹⁾ Wang Wen-Jing¹⁾
Yu Yuan-Xun¹⁾ Liu De-Sheng²⁾

1) (*College of Physics and Electronic Engineering, Qilu Normal University, Zhangqiu 250200, China*)

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

(Received 17 June 2014; revised manuscript received 25 September 2014)

Abstract

Within the framework of the Su-Schrieffer-Heeger model modified to include uniform disorder and an external electric field, the polaron transport process in conjugated polymer material is simulated using a nonadiabatic evolution method. It is found that the polaron dynamic mechanism is determined by both the electric field and the uniform disorder. The effect of uniform disorder is not obvious and almost negligible in most cases, except for the case of very weak electric field. Compared with the effects of Gaussian disorder, the film morphology with uniform disorder is conductible to the polaron transport.

Keywords: polymers, uniform disorder, polaron transport

PACS: 72.80.Le, 73.61.Ph

DOI: [10.7498/aps.64.067201](https://doi.org/10.7498/aps.64.067201)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11347195, 11374183), Shandong Province Higher Educational Science and Technology Program, China (Grant No. J13LE07) and Ph. D. Programs Foundation of Ministry of Education of China (Grant No. 20130131110007).

† Corresponding author. E-mail: yuanxiaojuan@163.com