

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

具結構性及化學性缺陷共軛高分子之鏈上載子傳輸

Intrachain carrier transport in conjugated polymer with structural and chemical defects

計畫編號：NSC 90-2112-M-009-024

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：孟心飛(meng@cc.nctu.edu.tw)

國立交通大學物理所

計畫參與人員：陳宜秀(kana.py88g@nctu.edu.tw)

國立交通大學物理所

一、中文摘要

透過計算具單一缺陷之具對位苯基乙炔(PPV)鏈上緊束縛模型延展散射態波函數的相位移，我們獲得所有八個能帶中透過缺陷精確穿透機率作為載子注入能量之函數。我們考慮了順向缺陷(cis-defect)， sp^3 飽和與氧化。穿透機率隨著載子動能從零快速增長，導致高電場強度下共軛斷裂並未嚴重限制鏈上載子傳輸。假設順式缺陷間隔之共軛長度平均為100埃，我們預估當電場強度為 10^7 V/m時漂移速度可高達 10^3 m/s，而電場強度為 10^8 V/m時漂移速度更可超過 10^5 m/s。

關鍵詞： 共軛高分子，缺陷，穿透機率，遷移率。

Abstract

By calculating the phase shifts of the wave functions for the extended scattering states within tight-binding model for a poly(*p*-phenylene vinylene) chain with one conjugation defect, we obtain the exact transmission probability through the defect as a function of the carrier incident energy for the entire eight π bands. Cis-defect, sp^3 saturation, and oxidation are considered. The transmission increases rapidly from zero with the carrier kinetic energy, implying the conjugation breaks do not severely limit the intrachain charge transport under high electric field. Assuming an average

conjugation length of 100 Å separated by cis-defects, the drift velocity is predicted to be as high as 10^3 m/s for field at 10^7 V/m, and over 10^5 m/s at 10^8 V/m.

Keywords: conjugated polymers, PPV, cis-defects, sp^3 saturation, oxidation, transmission probability, mobility.

二、緣由與目的

基於其所特有的可撓曲性、大面積容易形成與製作成本低廉等特性，共軛高分子近年來吸引了學術界與工業界，廣及半導體物理、電機元件、化學合成與材料工程各方面的熱切注意。[1]

然而，基於材料所具有的非結晶型態與多缺陷特性，在完美分子鏈上極化子(polaron)運動的微觀模型與薄膜內部巨觀傳輸機制的關聯，至今仍未明確釐清。就科技發展的角度來看，巨觀遷移率(mobility)偏低一直是共軛高分子為主相關光電元件發展上亟待解決的問題。[2, 3] 舉例而言，共軛高分子電致雷射(injection laser)各界普遍認為無法實現，正是因為偏低遷移率導致的大量載子吸收超過了激子增益(exciton gain)。[3]在電場方向大致垂直分子鏈傳輸方向的三明治結構(sandwich structure)中，鏈與鏈之間的躍遷(interchain hopping)是傳輸最大的瓶頸。自然而然，我們會問：如果將分子鏈排列整齊，電場方向施加在平行分子鏈的

傳輸方向，遷移率能否大幅提升呢？答案並非顯而易見，因為載子極可能會陷在平均只有 100 埃大小的共軛長度 (conjugation length) 裡頭。[4-6]

在本工作裡，我們希望能藉由緊束縛模型 (tight-binding model) 從理論的觀點來計算，當載子陷在共軛長度之中，其穿過共軛缺陷的穿透係數 (transmission coefficient)，到底有多大？(圖.1) 以確定平行分子鏈方向施加之電場能否真正有效提升載子遷移率。

三、結果與討論

我們發現，當低能量載子陷在共軛缺陷的時候，從能帶邊緣算起具有較大注入波數的載子，其穿過缺陷的穿透係數，並不會很小。(圖.2) 我們研究了三種缺陷：順式缺陷 (cis-defect) (分子鏈扭曲)，[4] 飽和缺陷 (sat-defect) (兩組 sp^3 鍵結所形成的雙鍵飽和) [4] 以及氧化 (羰基缺陷) (圖.3)。在電場強度為 $6 \times 10^7 \text{V/m}$ 時，順式缺陷導致的平均穿透係數為 0.7。飽和缺陷會嚴重的限制了載子傳輸。羰基缺陷會破壞電子電洞對稱，並有效地限制電洞傳輸。然而，經由適當的合成技術，已經可以大幅度消除飽和缺陷和羰基缺陷，[7] 因此，順式缺陷就成了最主要的共軛缺陷。[4] 在低電場 $1.1 \times 10^7 \text{V/m}$ 的範圍裡，100 埃的共軛長度容許載子加速到 $3 \times 10^3 \text{m/s}$ 的漂移速度。(圖.3) 這樣情況下對應的遷移率比鏈與鏈之間情形的遷移率大了好幾個級數。[8] 我們還估計出，在這樣的漂移速度下，一微米大小的區域就能獲致光學增益。就算是現有的共軛高分子所具有，高達每十五的晶格單元就有一個共軛缺陷的情況而言，排列規則分子鏈與平行注入載子的元件，還是有可能實現電致雷射的。

四、計畫成果自評

本研究工作之成果，業已經過國際知名權威學術期刊，Physical Review B 審查通過，於西元二零零二年刊載出來。[9] 其最重要之貢獻在於，從理論的觀點，確定了在共軛高分子中，順型缺陷是導致電子傳輸遷移率，一般而言，遠比電洞傳輸遷移率為低的主要原因。

本工作另一項重要貢獻是，同樣是從理論的觀點指出，雖然順型缺陷在導電高分子中密度頗高，導致共軛長度只有約 100 埃左右，但是這種類型的缺陷仍然容許載子穿透係數高達 0.7。只要能夠利用平行方向載子注入之遷移率將會遠高三明治結構垂直方向傳導之遷移率的特性，製作適切平行方向電極之元件，將能大幅降低電致雷射製成之困難。

五、參考文獻

- [1] R. Friend, R. Gymer, A. Holmes, J. Burroughes, R. Marks, C. Taliani, D. Bradley, D. Dos Santos, J. Brédas, M. Lögdlund, and W. Salaneck, Nature (London) **397**, 121 (1999).
- [2] M.D. McGehee and A.J. Heeger, Adv. Mater. **12**, 1655 (2000).
- [3] N. Tessler, Adv. Mater. **11**, 363 (1999).
- [4] K. Wong, M. Skaf, C.-Y. Yang, P.J. Rossky, B. Bagchi, D. Hu, J. Yu, and P.F. Barbara, J. Phys. Chem. B **105**, 6103 (2001).
- [5] H.S. Woo, O. Lhost, S.C. Graham, D. Bradley, and R. Friend, Synth. Met. **59**, 29 (1993).
- [6] S. Kishino, Y. Ueno, K. Ochiai, M. Rikukawa, K. Sanui, T. Kobayashi, H. Kunugita, and K. Ema, Phys. Rev. B **58**, R13 430 (1998).
- [7] S. Kuroda, T. Noguchi, and T. Ohnishi, Phys. Rev. Lett. **72**, 286 (1994).
- [8] P. Blom and M. de Jong, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **4**, 105 (1998).
- [9] Y. Chen and H. Meng, Phys. Rev. B **66**, 35202 (2002).

六、附圖

圖.1

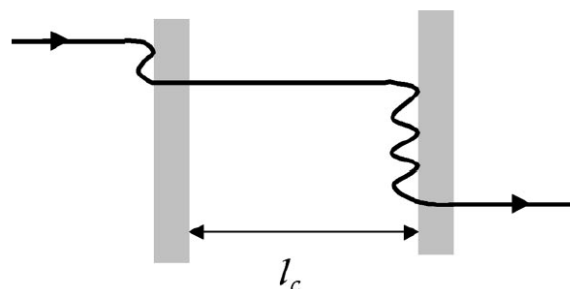


FIG. 1. The carrier hits the defect one or more times before transmitting through.

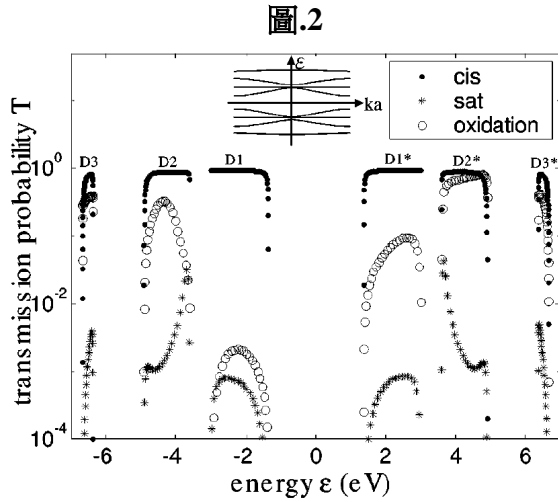


FIG. 2. The transmission probability T for the three conduction bands and three valance bands is shown as a function of incident electron energy.

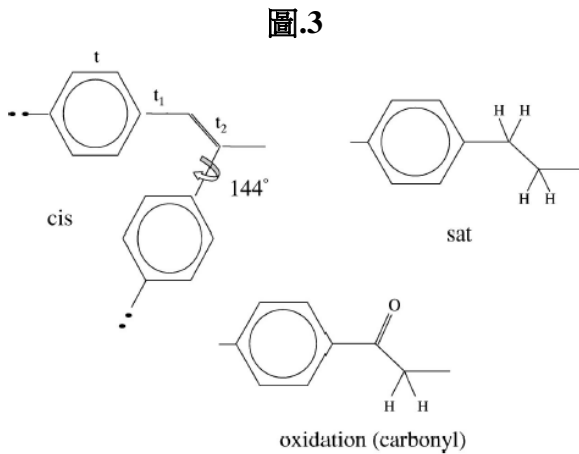


FIG. 3. The chemical structures of the three kinds of conjugation defects are shown. There is a 144° out-of-plane rotation for the cis-defect. The C-H bonds shown for the carbonyl and satdefects are out-of-plane sp^3 orbitals.

圖.4

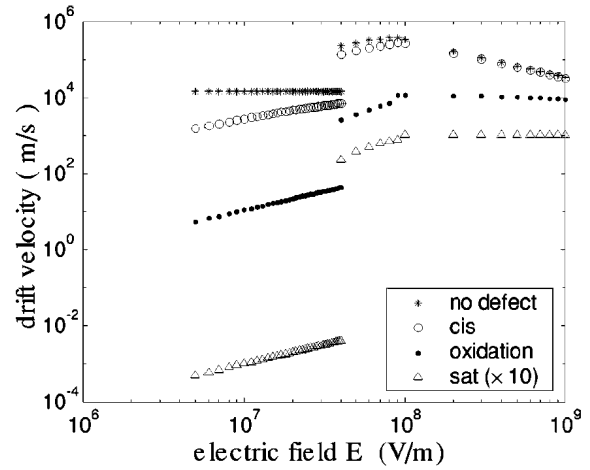


FIG. 4. The drift velocity is shown as a function of the electric field for three kinds of defects at the same density (one per 15 repeat units). The discontinuity at $E=4 \times 10^7$ V/m is due to polaron dissociation.

