

掺杂聚乙炔中的局域电子 状态及其特性研究*

庞 小 峰

(中国科学院国际材料物理中心 沈阳 110015)

(中国高等科学技术中心 北京 100080)

(西南民族学院物理系 成都 610041)

游 寿 星

(四川大学物理系 成都 610064)

摘要 本文对掺杂后，聚乙炔 $(CH)_n$ 中出现的局域电子状态进行了研究。研究表明：随杂质浓度的增加，它的导电率可由绝缘体变到半导体，并在一定浓度下变成导体。所得结果和实验值符合，从而解决了 $(CH)_n$ 的导电性能改变的机制。

PACC: 7125P, 7155, 7340

$(CH)_n$ 中的孤立子状态和其特性以及掺杂后 $(CH)_n$ 的极化状态已有人作过研究^[1-4]，但他们都是假设有一个微扰势作用于准一维链系统，而并未实际把掺杂效应和微扰势考虑到整个过程之中。其实际情况并不完全是这样。由于我们掺杂的方式和物质不同，掺杂原子在二聚化的 $(CH)_n$ 链中位置(如图 1a、b、c)和浓度不一样，例如，有些在碳原子“C”的附近，有些则在长键(单键)和短键(双键)的中间。那么由这些杂质产生的极化子的状态是不相同的。因此在研究 $(CH)_n$ 的极化子时，应当从实际出发，研究不同情况下的不同局域化电子状态。本文中我们将从这方面着手研究不同掺杂方式的局域电子状态及其性质。

(1) 对于如图 1a、b、c 所示的二聚化的 $(CH)_n$ 的准一维链，让掺杂的原子放在单键或双键的中间，即仅对单键或双键作用(如图 1d、e)。这时掺杂原子对单键和双键的影响是不相同的。

在未掺杂之前，这个系统的哈密顿函数可写为：

$$H_0 = \sum_{n,s} t_{n+1,n} (C_{n+1,s}^* C_{n,s} + C_{n,s}^* \cdot C_{n+1,s}) + \frac{1}{2} \sum_n K(u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{1}{2} \sum_n M \dot{u}_n^2. \quad (1)$$

* 本文得到 ICMP 的资助

本文 1992 年 3 月 31 日收到

这里 u 是“C”原子的位移, 显然有: $u_n = (-1)^n u$; $t_{n+1,n}$ 是交换积分(或 hopping 积分), 它近似为:

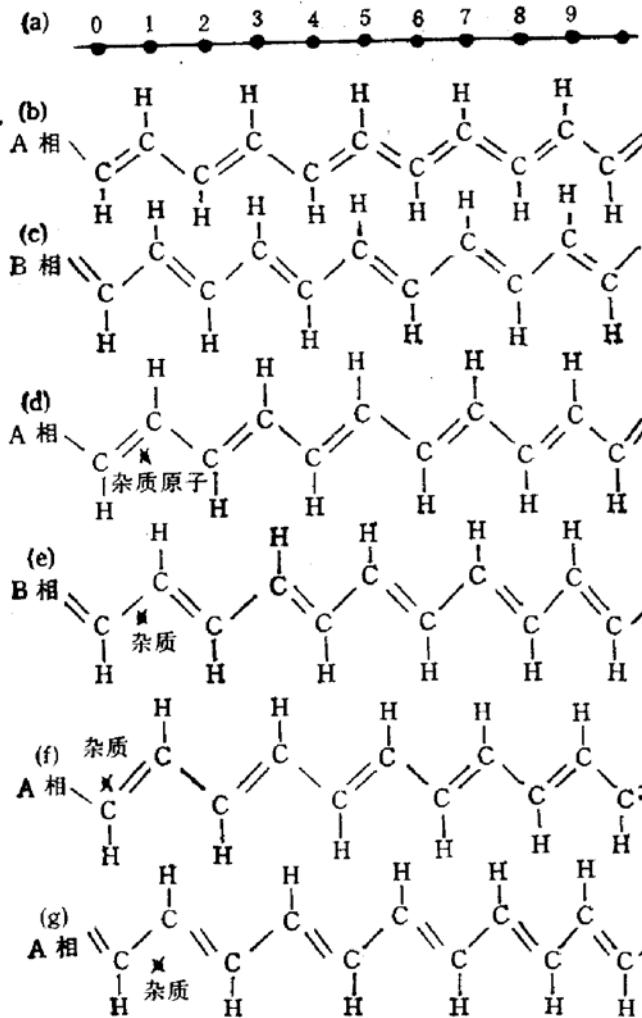


图 1 聚乙炔(CH)₂的二聚化结构变化图 (a、b、c) 和掺入杂质分子的情况 (d、e、f、g)

时有:

$$\begin{aligned}\phi_k^*(n) &= [\alpha_k + i\beta_k(-1)^n] e^{ikan} / \sqrt{N}, \\ \phi_k^c(n) &= [i\alpha_k(-1)^n - \beta_k] e^{ikan} / \sqrt{N},\end{aligned}\quad (5)$$

于是有:

$$G_{mn}^0(\omega) = \begin{cases} \frac{1}{N} \sum_k \frac{\alpha \omega e^{ik(a(m-n)}}{(\omega + i\delta)^2 - E_k^2} \\ \frac{1}{N} \sum_k \frac{2E_k(\alpha_k + \beta_k(-1)^m)^2 e^{ik(a(m-n)}}{(\omega + i\delta)^2 - E_k^2}. \end{cases}\quad (6)$$

当我们仅考虑相邻原子之间相互作用时, 则有

$$\langle \phi_m | H_0 | \phi_n \rangle = \begin{cases} E_k & n = m \\ T & m = n \pm 1 \\ 0 & \text{其余} \end{cases}.\quad (7)$$

当我们掺杂后, 体系的哈密顿函数可表成:

$$t_{n+1,n} \approx t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n).$$

若通过变换:

$$\left. \begin{aligned} a_{ns}^v &= \alpha'_n C_{ks}^v + \beta'_k C_{ns}^c, \\ a_{ns}^c &= \alpha'_k C_{ks}^c - \beta'_k C_{ns}^v, \end{aligned} \right\}$$

和 $C_{ks}^v = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikan} C_{ns}$

$$C_{ks}^c = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikan} (-1)^n C_{ns} \quad (2)$$

则(1)式可变成:

$$H_0 = \sum_{ks} E_k (n_{ks}^c - n_{ks}^v) + 2Nk u^2. \quad (3)$$

上式中我们忽略了(1)式中的小项

$$\frac{1}{2} \sum_n M \dot{u}_n^2.$$

这里: $E_k = (\epsilon_k^2 + \Delta_k^2)^{\frac{1}{2}}$, $\Delta_k = 4au \sin ka$, $\epsilon_k = 2t_0 \cos ka = E_k^{0c} = -E_k^{0v}$.

对于这样的系统的 Green 函数被定义为:

$$G_{mn}^0(\omega) = \sum_{k,\lambda} \frac{\phi_k^*(n) \phi_k^{*\lambda}(n')}{\omega - E_k^\lambda + i\delta}, \quad (4)$$

其中对于 $\lambda = C, v$ 分别为价带与导体

$$H = H_0 + H', \quad (8)$$

其中它相应的矩阵元 $\langle m | H | n \rangle$ 仅有以下两个不为 0 即:

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle 1 | H' | 0 \rangle = V' \text{ 单键 } (m = -1 \text{ 或 } m = 1, n = 0) \\ \langle 0 | H' | 1 \rangle = V \text{ 双键 } (m = 0, n = 1) \end{array} \right\}, \quad (9)$$

这里我们把 V' 和 V 当作参量处理,它的值依具体杂质和材料而定。

对于这个系统的 Dyson 方程可表成:

$$G = G^0 + G^0 V G, \quad (10)$$

对应的矩阵元为:

$$G_{mn} = G_{mn}^0 + G_{m0}^0 V G_{1n} \quad (\text{双键}), \quad (11)$$

$$G_{mn} = G_{mn}^0 + G_{m1}^0 V' G_{0n} \quad (\text{单键}), \quad (12)$$

则有:

$$G_{mm} = G_{mm}^0 + \frac{V G_{m0}^0 G_{1m}^0}{1 - V G_{10}^0} \quad (\text{双键}), \quad (13)$$

和:

$$G_{mm} = G_{mm}^0 + \frac{V' G_{m1}^0 G_{0m}^0}{1 - V' G_{01}^0} \quad (\text{单键}). \quad (14)$$

这种电子局域态的性质由 G_{mn} 的奇点来决定,即由下式来决定:

$$\begin{aligned} 1 - V G_{10}^0 &= 1 - \frac{V}{2(t_1^2 - t_0^2)} \left[1 - (t_0 - t_1) - t_1 \left(\frac{4t_0^2 - \omega^2}{4t_1^2 - \omega^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right. \\ &\quad \left. + t_0 \left(\frac{4t_1^2 - \omega^2}{4t_0^2 - \omega^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] = 0. \end{aligned} \quad (15)$$

如设 $Y = \left(\frac{4t_0^2 - \omega^2}{4t_1^2 - \omega^2} \right)^{\frac{1}{2}}$, 则上式变成:

$$t_1 Y^2 + AY - t_0 = 0,$$

则

$$\begin{aligned} Y &= \frac{-A \pm \sqrt{A^2 - 4t_1 t_0}}{2t_1} \\ &= \frac{(t_1 - t_0)[-2(t_1 + t_0) + V] \pm \sqrt{(-2(t_1 + t_0) + V)^2 + 4t_1 t_0 V}}{2t_1 V} \\ &= C_{\pm}. \end{aligned} \quad (16)$$

$$\text{由 } Y^2 = \frac{4t_0^2 - \omega^2}{4t_1^2 - \omega^2} = C_{\pm}^2$$

$$\omega_1 = \pm 2 \sqrt{\frac{t_0^2 - t_0 C_{\pm}^2}{C_{\pm}^2 + 1}}, \quad \omega_2 = \pm 2 \sqrt{\frac{t_0^2 - t_1 C_{\pm}^2}{C_{\pm}^2 + 1}}, \quad (17)$$

这里出现了四个局域电子能级,即 $\pm \omega_1, \pm \omega_2$. 如果让(13)式的格林函数表成为:

$$G_{mm} = \frac{G_{mm}^0 - V G_{mm}^0 G_{10}^0 + V G_{m0}^0 G_{1m}^0}{1 - V G_{10}^0} = \frac{g_m(\omega)}{1 - V G_{10}^0}, \quad (18)$$

其中: $g_m(\omega) = G_{mm}^0(\omega) - V G_{mm}^0(\omega) G_{10}^0(\omega) + V G_{m0}^0(\omega) G_{1m}^0(\omega)$ 是 ω 的解析函数, G_{mm}

的奇异性主要由 $1 - VG_{10}^0 = 0$ 来决定。由于 $\omega \rightarrow \pm \omega_{1,2}$ 时, $G_{mm}(\omega)$ 出现奇异性。因此我们引入一小数 δ , 则 $(G_{mm}(\omega))$ 可表示为:

$$\begin{aligned} G_{mm}(\omega) &= g_m(\omega) \left(\frac{1}{\omega - \omega_1 + i\delta} + \frac{1}{\omega + \omega_1 + i\delta} + \frac{1}{\omega - \omega_2 + i\delta} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\omega + \omega_2 + i\delta} \right) = g_m(\omega) \left\{ p \left(\frac{2\omega}{\omega^2 - \omega_1^2} + \frac{2\omega}{\omega^2 - \omega_2^2} \right) \right. \\ &\quad \left. - i2\pi[\omega_1\delta(\omega^2 - \omega_1^2) + \omega_2\delta(\omega^2 - \omega_2^2)] \right\}, \end{aligned}$$

这里 p 表示取正值。则由掺杂在 $(CH)_x$ 的能隙中的局域态的状态密度 $\rho(\omega)$ 可通过公式

$$\rho(\omega) = -\frac{1}{2} S_{gn} \omega \sum_m I_m G_{mm}(\omega),$$

求出:

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &= [\delta(\omega + \omega_1) + \delta(\omega - \omega_1) + \delta(\omega - \omega_2) + \delta(\omega + \omega_2)] \\ &\quad \sum_m g_m(\omega). \end{aligned} \tag{19}$$

对于第一格点, 即 $m, m = 1$ 时, (18)式

$$\begin{aligned} \text{变成: } G_{11}(\omega) &= \frac{g_1(\omega)}{1 - VG_{10}^1} = \frac{G_{11}^0(\omega)}{1 - VG_{10}^0} \quad (\text{这里有 } g_1(\omega) = G_{11}^0(\omega)) \\ &= \frac{-\omega}{[(4t_0^2 - \omega^2)(4t_1^2 - \omega^2)]^{\frac{1}{2}}} \left[p \left(\frac{2\omega}{\omega^2 - \omega_1^2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{2\omega}{\omega^2 - \omega_2^2} \right) - i2\pi\omega_1\delta(\omega^2 - \omega_1^2) + \omega\delta(\omega^2 - \omega_2^2) \right], \end{aligned}$$

则有:

$$\begin{aligned} \rho_1(\omega) &= -\frac{\omega}{[(4t_0^2 - \omega^2)(4t_1^2 - \omega^2)]^{\frac{1}{2}}} [\delta(\omega + \omega_1) + \delta(\omega - \omega_1) \\ &\quad + \delta(\omega - \omega_2) + \delta(\omega + \omega_2)]. \end{aligned}$$

这些研究表明, 在掺杂后, 在 $(CH)_x$ 的能隙中形成了四个局域电子态。其中那些受到杂质作用的每一个格点都对它作出了贡献。这些局域态显然不是在能隙中心, 因为 $\pm \omega_1, \pm \omega_2 \neq 0$, 它们两两对称分布于能隙中心的两边, 距导带或价带的距离为 $|2t_1 - \omega_1| \neq 0$ 或 $|2t_1 - \omega_2| \neq 0$ 如图 2b。因此我们的结论既不同于未掺杂时, 仅在能隙中心形成一个局域态, 也不同于原来他人得到的仅有两个局域态的结果。这些局域态的位置

由杂质势 V 的大小来决定, 它与 t_1 和 t_0 有关。当 $\omega_2 = |\pm 2 \sqrt{\frac{t_0^2 t_1^2}{C_- + 1}}| > (2t_0)$ 时, 即 V 满足 $V \leq \frac{2(t_0^2 - t_1^2)t_1^3 t_0^2}{(t_1^3 t_0^2 - t_1^3 t_0^3 - t_0^5 + t_1^5)}$ 时, $\pm \omega_2$ 的两个局域能级分别处于 $(2t_0, 4t_1)$ 和 $(-2t_0, -4t_1)$ 能隙之中。

现在我们假设杂质仅对单键有作用(如图 1e)。由(14)式可知, 要使 G_{mm} 出现奇异性, 则有:

$$1 - V^2 G_{01}^0 = 1 - \frac{V'}{2(t_1^2 - t_0^2)} \left[-(t_0 + t_1) + t \left(\frac{4t_0^2 - \omega^2}{4t_1^2 - \omega^2} \right)^{\frac{1}{2}} + t_0 \left(\frac{4t_1^2 - \omega^2}{4t_0^2 - \omega^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] = 0. \quad (20)$$

设 $Y = \left(\frac{4t_0^2 - \omega^2}{4t_1^2 - \omega^2} \right)^{\frac{1}{2}}$, 则上式可变成:

$$t_1 Y^2 - AY + t_0 = 0 \\ \therefore Y = \frac{(t_1 + t_0)[2(t_1 - t_0) + V] \pm \sqrt{(t_1 + t_0)^2[2(t_1 - t_0) + V]^2 - 4t_0 t_1 V^2}}{2t_1 V} = C'_\pm. \quad (21)$$

可见上式与(16)式基本相同, 只是 C 换成了 C' .

因此相应的频率 $\omega_{1,2} \rightarrow \omega'_{1,2} = \pm 2\sqrt{\frac{t_0^2 - t_1^2 C_\pm'^2}{C_\pm'^2 + 1}}$,

其结果完全相同, 局域态仍有四个, 仅在能隙中的位置改变了。相应状态密度 $\rho(\omega)$ 也随之改变了。

(2) 如果将杂质放在“0”点的C原子位置附近, 如图1(f)所示, 则这时的Dyson方程变成:

$$G = G^0 + G^0 V G,$$

相应的矩阵元为:

$$G_{mn} = G_{mn}^0 + G_{m0}^0 V G_{1n} + G_{m1}^0 V' G_{0n}, \quad (22)$$

由于

$$\langle m | H' | n \rangle = \begin{cases} V & m = 0, n = 1 \\ V' & m = -1 (\text{或} +1), n = 0 \\ 0 & \text{其它} \end{cases}$$

按以上类似方法可求得:

$$G_{mn} = G_{mn}^0 + [G_{m0}^0 V G_{1n}^0 + G_{m1}^0 V' G_{0n}^0 \\ + VV'(G_{m0}^0 G_{10}^0 G_{0n}^0 \\ + G_{m1}^0 G_{00}^0 G_{1n}^0)]/[1 \\ - VV' G_{11}^0 G_{00}^0], \quad (23)$$

其对角矩阵元为:

$$G_{mm} = G_{mm}^0 + [G_{m0}^0 V G_{1m}^0 + G_{m1}^0 V' G_{0m}^0 \\ + VV'(G_{m0}^0 G_{10}^0 G_{0m}^0 \\ + G_{m1}^0 G_{00}^0 G_{1m}^0)]/[1 \\ - VV' G_{11}^0 G_{00}^0], \quad (24)$$

则 G_{mm} 的奇异性由

$$1 - VV' G_{11}^0 G_{00}^0 = 1 - \frac{\omega^2 VV'}{(4t_0^2 - \omega^2)(4t_1^2 - \omega^2)} = 0 \quad (25)$$

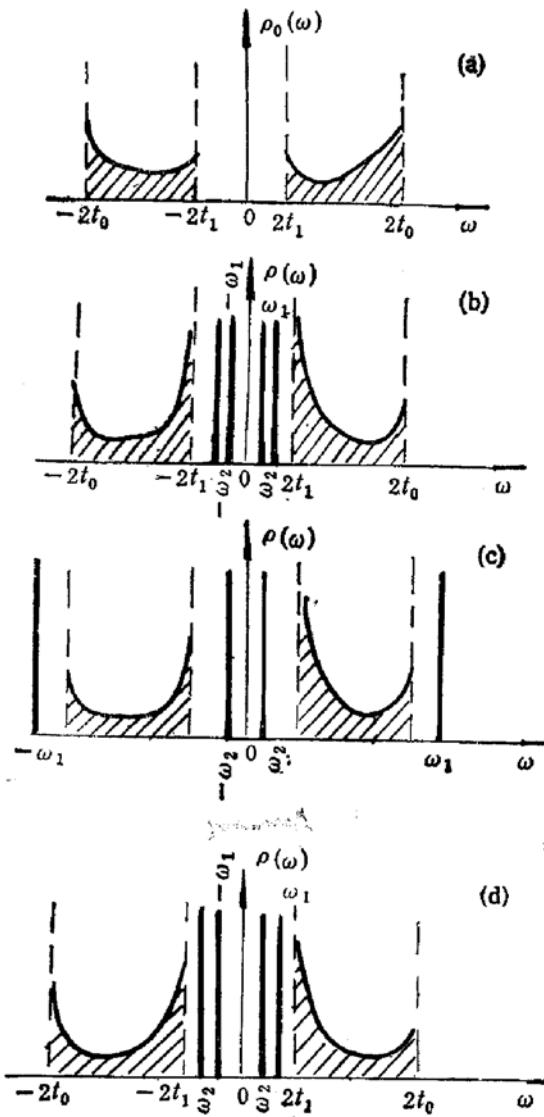


图2 掺杂聚乙炔的局域态的分布及变化

来决定，并可求得：

$$\omega^2 = 2(t_0^2 + t_1^2) + \frac{VV'}{2} \pm \sqrt{\left[2(t_0^2 + t_1^2) + \frac{VV'}{2} \right]^2 - 64t_0^2t_1^2} = B_{\pm}. \quad (26)$$

在这种情况下，有四个孤立奇点，分别为 $\pm\omega_1 \neq 0$ 和 $\pm\omega_2 \neq 0$ ，则它们对应于四个局域态，分布在能隙中心的两边，其具体位置或者说离导带和价带的位置 $|2t_1 - \omega_{1,2}|$ 由杂质势乘积 VV' 来决定。也可能有两个局域态分布在另一个能隙之中的情况，其条件是：

$$\omega_{1,2} = \left\{ 2(t_1^2 + t_0^2) - \frac{VV'}{2} + \sqrt{\left[2(t_1^2 + t_0^2) + \frac{VV'}{2} \right]^2 - 64t_1^2t_0^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \geq 2t_0,$$

令

$$2(t_1^2 + t_0^2) + \frac{VV'}{2} + \sqrt{\left[2(t_1^2 + t_0^2) + \frac{VV'}{2} \right]^2 - 64t_1^2t_0^2} \geq 4t_0^2,$$

我们可求得 $VV' \geq 12t_1^2$ ，即杂质势 V' 大于 $2\sqrt{3}t_1$ ，则所形成的两个局域态 $\omega_{1,2} = \pm\sqrt{B_+}$ 在另外两个能隙之中，如图 2(c)。此种情况对应的状态密度为：

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &= \frac{1}{\pi} S_{g_m} \omega I_m \frac{1}{1 - VV' G_{11}^0 G_{00}^0} \cdot \sum_m (G_{mm}^0 + G_{m0}^0 V G_{1m}^0 + G_{m1}^0 V' G_{0m}^0) \\ &\quad + VV' (G_{m0}^0 G_{10}^0 G_{0m}^0 + G_{m1}^0 G_{00}^0 G_{1m}^0 - G_{mm}^0 G_{11}^0 G_{00}^0) \\ &= g_m(\omega) [\delta(\omega + \omega_1) + \delta(\omega - \omega_1) + \delta(\omega + \omega_2) \\ &\quad + \delta(\omega - \omega_2)], \end{aligned} \quad (27)$$

其中

$$\begin{aligned} g_m(\omega) &= \sum_m G_{mm}^0 + G_{m0}^0 V G_{1m}^0 + G_{m1}^0 V' G_{0m}^0 \\ &\quad + VV' (G_{m0}^0 G_{10}^0 G_{0m}^0 + G_{m1}^0 G_{00}^0 G_{1m}^0 - G_{mm}^0 G_{11}^0 G_{00}^0), \end{aligned}$$

它在能隙 ($-2t_1 < \omega < 2t_1$) 中，并是 ω 的解析函数。

上面我们已求出了三种情况，即一个杂质单独只影响单键或双键，或者同时给单键和双键都有影响时电子局域态的情况。从得到的结果来看，在能隙中都同时出现四个不同的局域态（有可能有两个局域态分布在上、下相邻的能隙之中），这些局域态在能隙中的位置及能级宽度都与杂质势 V 或 V' 、 VV' 等有关。由于杂质给予单键和双键的杂质势是不同的，所以局域态能给的位置和宽度也是不同的。相应地，局域态的状态密度也不一样，因为后者直接与杂质势有关。我们从 (16)、(17)、(21) 与 (26) 式相比较中发现，如果杂质势 V 和 V' 同时影响单键和双键时所产生的局域态能级的宽度则比单独影响单键或双键时要大些。若对照 (19) 和 (27) 式还发现，后者的状态密度比前者的大。为了证实这一点，我们来研究杂质势影响较大，即影响次邻近单键和双键的情况。

(3) 如果杂质作用还影响次邻的键时（如图 1(g)），即

$$\langle m | H' | n \rangle = \begin{cases} V & m = 0, n = 1 \\ V' & m = 1, n = 0 \text{ 或 } m = -1, n = 0 \\ V'' & m = 2, n = 1 \\ V''' & m = 1, n = 2 \text{ 或 } m = 3, n = 2 \\ 0 & \text{其它} \end{cases} \quad (28)$$

这时 Dyson 方程的格林函数对应的矩阵元为:

$$G_{mn} = G_{mn}^0 + (G_{m0}^0 V G_{1n} + G_{n1}^0 V' G_{0n} + G_{m1}^0 V''' G_{2n} + G_{m2}^0 V'' G_{1n}), \quad (29)$$

则有:

$$\begin{aligned} G_{mn} &= G_{m0}^0 + \frac{(G_{m0}^0 V + G_{m2}^0 V'')(G_m^0 + G_{11}^0 V' G_{0n}^0 + G_{11}^0 V''' G_{2n}^0)}{1 - VV G_{11}^0 G_{00}^0 - V'' V''' G_{22}^0 G_{11}^0} \\ &+ \frac{G_{m1}^0 V'(G_{0n}^0 + G_{00}^0 V G_{1n}^0 - V'' V''' G_{11}^0 G_{22}^0 G_{0n}^0 + VV''' G_{00}^0 G_{11}^0 G_{2n}^0)}{1 - V' V G_{11}^0 G_{00}^0 - V'' V''' G_{22}^0 G_{11}^0} \\ &+ \frac{G_{m1}^0 V'''(G_{2n}^0 + G_{22}^0 V'' G_{1n}^0 - VV' G_{11}^0 G_{00}^0 G_{1n}^0 + V'' V' G_{11}^0 G_{22}^0 G_{0n}^0)}{1 - V' V' G_{11}^0 G_{00}^0 - V'' V''' G_{22}^0 G_{11}^0}. \end{aligned} \quad (30)$$

其对角矩阵元为:

$$\begin{aligned} G_{mm} &= [G_{mm}^0 (1 - VV' G_{11}^0 G_{00}^0 - V'' V''' G_{22}^0 G_{11}^0) + (G_{m0}^0 V + G_{m2}^0 V'')(G_{1m}^0 \\ &+ G_{11}^0 V''' G_{2m}^0) + G_{m1}^0 V'(G_{0m}^0 + G_{00}^0 V G_{1m}^0 - V'' V''' G_{11}^0 G_{22}^0 G_{0m}^0 \\ &+ V''' G_{00}^0 G_{11}^0 G_{2m}^0) + G_{m1}^0 V'''(G_{2m}^0 + G_{22}^0 V'' G_{1m}^0 \\ &- VV' G_{11}^0 G_{00}^0 G_{2m}^0 + V'' V' G_{11}^0 G_{22}^0 G_{0m}^0)] \\ &\cdot \frac{1}{1 - VV' G_{11}^0 G_{00}^0 - V'' V''' G_{22}^0 G_{11}^0}. \end{aligned} \quad (31)$$

显然 $G_{mm}(\omega)$ 的奇异性应由 $1 - VV' G_{11}^0 G_{00}^0 - V'' V''' G_{22}^0 G_{11}^0 = 0$ 来决定。由此可求出

$$\begin{aligned} \omega^2 &= 2(t_0^2 + t_1^2) + \frac{VV' + V'' V'''}{2} \\ &\pm \sqrt{\left[2(t_0^2 + t_1^2) + \frac{VV' + V'' V'''}{2}\right]^2 - 4t_0 t_1^2} = B'_\pm. \end{aligned} \quad (32)$$

它们也对应于四个局域态，分布于能隙之中，其位置由杂质势乘积之和 $VV'、V'' V'''$ 决定之。从(32)和(26)式可看出，现在的这些局域能级比前一些局域能级更远离能隙中心，靠近导带和价带了，即 $|2t_1 - \omega_{1,2}|$ 越来越小。我们可按前面方法求得如果条件: $VV' + V'' V''' \geq 12t_1$ 时，其中 $\omega_2 = \pm\sqrt{B'_+}$ 的两个局域态分布在另外两个能隙之中。

按照前面的办法，我们已可以求出在此情况下的局域状态密度为:

$$\rho(\omega) = g'_n(\omega)[\delta(\omega + \omega_1) + \delta(\omega - \omega_1) + \delta(\omega + \omega_2) + \delta(\omega - \omega_2)]. \quad (33)$$

因此，在这种情况下，我们仍得到四个局域态。我们可以继续考虑更多单键和双键受到杂质势的作用，而其结果还是一样的，仍只有四个局域态存在。但是，在有更多单键和双键受到杂质势作用时，局域态的能量大小和能级宽度以及状态密度等是显然不同的。受到杂质势作用的单键和双键越多，局域态能量越大，能级变得愈宽，状态密度也愈大。

我们已知道， $(CH)_x$ 在发生二聚化后由金属变成了绝缘体时，在价带 $(-2t_0, -2t_1)$ 和导带 $(2t_1 + 2t_0)$ 之间出现了宽度为 $4t_1$ (即 $-2t_1, +2t_1$) 的能隙，并在中间出现一个局域态^[3,4]。上述的研究表明，当掺杂后，便在能隙中形成了四个局域电子态，很类似于半导体中的杂质能级即施主与受主。这些局域态能级的存在，使聚乙炔增加了导电的电子及相应的导电率，它便由绝缘体变成了半导体。此外，我们已知道，这些局域态不是在能隙中心，而是在 $\pm\omega_1, \pm\omega_2$ ，即向价带和导带靠近。由于局域能态的能量大小、能级宽度和

状态密度都随掺杂的多少而改变，并随后者的增加而增加，它们总是有向价带和导带越来越靠近的趋势。可以预计，当杂质浓度 n (n 是单位体积内的杂质个数) 增加一定程度后，众多的局域能级填满了价带和导带之间的能隙，使价带、导带形成一个可导电的整体，能隙完全消失， $(CH)_x$ 由半导体变成了导体。依照以上方法，不难推出出现这种现象的条件。

(4) 我们假设， n 是单位体积内掺杂的浓度，而每一个掺杂原子仅对附近的单键和双键以 V 和 V' 的作用势，并且是相同的。由以上研究不难得出，有 n 个杂质加入后形成的四个局域态的能量应为：

$$\omega_{1,2} = \left\{ 2(t_1^2 + t_0^2) + \frac{nVV'}{2} - \sqrt{\left[2(t_0^2 + t_1^2) + \frac{nVV'}{2} \right]^2 - 64t_0^2t_1^2} \right\}^{\frac{1}{2}} = 2t_1. \quad (34)$$

如果 $(CH)_x$ 要变成导体，显然 n 应满足：

$$\left\{ 2(t_1^2 + t_0^2) + \frac{n_0VV'}{2} - \sqrt{\left[2(t_0^2 + t_1^2) + \frac{n_0VV'}{2} \right]^2 - 64t_0^2t_1^2} \right\}^{\frac{1}{2}} = 2t_1, \quad (35)$$

由此式我们可以求得：

$$n_0 = \frac{12t_0^2}{VV'}. \quad (36)$$

因此，聚乙炔要由绝缘体变成半导体乃至变成导体，其掺杂的量与掺杂的作用势和杂质类型有关，杂质势越强，掺杂的浓度就越低，这是符合实际情况的。

现在我们来估计 n_0 的大小。一般来讲，杂质势 $V = V' \sim 0.01\text{eV}$ ，而 $t_0 \sim 3\text{eV}$ ，则 $n_0 \sim 1.2 \times 10^6/\text{cm}^3$ 。我们知道，聚乙炔中单位体积的传导电子数目（即 π 电子数目）为 $N = \frac{2k_F}{\pi} = \frac{10^8}{1.22}/\text{cm}^3$ ，则掺杂浓度 $\rho = \frac{n_0}{N} \approx 2\%$ 时，就使聚乙炔具有导体的性能，实际测量，掺杂对聚乙炔的导电率有极大的影响，和我们上述的结果是一致的，至少在定性上是如此。实验得知^[1,2]，聚乙炔在未掺杂时电导率 $\sigma \sim 10^{-9}(\Omega\text{cm})^{-1}$ ，在掺杂时，导电率增加。在掺杂浓度 $\rho = 0.01$ 时，其电导率为 $\delta \sim 5 \times 10^{-2}(\Omega\text{cm})^{-1}$ ，在 $\rho = 0.04$ 时， $\sigma = (2(\Omega \cdot \text{cm})^{-1})$ ，即接近于金属的导电率，它和我们求得的 $\rho = 0.02$ 接近。（其误差是我们模型粗糙一点造成的）因此使我们坚信，以上的论证基本上是正确的。如果聚乙炔能在掺杂时变成导体，则它具有重要价值。目前美国、日本等已制成了第一批导电塑料并在发展之中。

参 考 文 献

- [1] W. P. Su, et al., Phys. Rev. lett., 1979, 42: 1696; and Phys. Rev., 1980, B22: 2099.
- [2] A. J. Heeger, Comments on Solid State Phys., 1981, 53.
- [3] 庞小峰, 半导体学报, 1987, 8:175.
- [4] 庞小峰, 原子与分子物理学报, 1990, No. 3:1125.
- [5] 庞小峰等, 复旦大学学报(自然科学版), 1987, No. 2:196.
- [6] Yan Ming (严明), Lin Qin (李勤), Sun Xin (孙鑫) and Pang Xiao-feng (庞小峰), Commun. Theor. Phys., 1987, No. 4:381.

Properties of Electronic Localized State of Dopants in Polyacetylene

Pang Xiaofeng

(International Centre for Material Physics, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, and
CCAST Beijing 100080 and Southwest Institute for Nationalities, Chengdu 610041)

You Shouxing

(Dept. of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract The properties of the electronic localized state of dopants in polyacetylene have been studied by Green function method. The results show that the position, width and density of state for energy levels of the localized electronic states depend on the concentration of the dopants and the potential generated by the dopants. The results can explain the change of conductive feature from insulator to conductor in polycetylene.

PACC: 7125P, 7155, 7340