

· 研究简报 ·

关于一维掺杂晶体表面态

余超凡

周义昌

(广东教育学院物理学系) (中山大学物理学系)

摘 要

本文应用格林函数方法讨论一维掺杂晶体的表面态。证明：断短键时存在零能表面态，而不论断短键或长键，均出现非零能局域表面态。当掺杂吸收于短键时，若 $U > (J_0 - J_1)$ 则两个束缚态出现于能隙内，若 $U < (J_0 - J_1)$ 则出现于带外，且在隙中心出现中间隙态。当掺杂吸收于长键，此时存在4个束缚态。

关键词 二聚化，电子表面态

一维晶体的表面态，早有人研究过并得到表面态的一般性质^[1~5]。但这些研究都假设相同原子等距排列成一维链，忽略实际一维晶体（例如聚乙炔）会产生 Peierls 相变、产生二聚化，使原来等距排列的原子发生相对位移，形成长（单）键和短（双）键的交替排列。文献[6]较先讨论了产生二聚化的一维晶体表面态问题，孙鑫等人又讨论了一维无限长链掺杂的束缚态^[7]。本文将讨论掺杂对于二聚化的半无穷长链表面状态的影响。

1 理论简介

考虑掺杂对聚合物链的影响时，由于C-C成键是牢固的，因而杂质只能局域于不同链之间而不能进入链内代替C原子。这样，可用势 U 描述链与杂质原子之间的相互作用，并认为此相互作用只影响最近邻碳键，改变电子跳跃几率。本文只讨论单杂质情形。由于晶体发生二聚化，考虑晶格位移与价电子之间的耦合效应时，采用SSH哈密顿量描述^[8]。因此，计入掺杂效应时系统的哈密顿量为

$$\tilde{H}_0 = H_0 + V_0 \tag{1}$$

其中 H_0 是SSH哈密顿量，即

$$\begin{aligned} H_0 = & - \sum_{m,s} J_{m+1,m} (C_{m+1,s}^\dagger C_{m,s} + C_{m,s}^\dagger C_{m+1,s}) \\ & + \frac{1}{2} \sum_m K(u_{m+1} - u_m)^2 + \frac{1}{2} \sum_m M u_m^2 \end{aligned} \tag{2}$$

式中的 $J_{m+1,m} = J_0 \pm J_1$ ，正号对应短键，负号对应长键； u_m 表示原子 m 的位移， $C_{m,s}^\dagger$

本文1990年1月5日收到

与 $C_{m,s}$ 是传导电子的产生和消灭算符, M 是原子质量, K 是劲度系数. 设杂质原子位于格位 1 与格位 2 之间, 则

$$V_0 = \begin{cases} U & \text{碳原子 1 与 2 之间的键} \\ 0 & \text{其它的键} \end{cases} \quad (3)$$

令 G^0 与 \tilde{G}_0 分别记作 H_0 与 \tilde{H}_0 的格林函数, 它们满足Dyson方程

$$\tilde{G}_0 = G^0 + G^0 V_0 \tilde{G}_0 \quad (4)$$

由此得到^[7]

$$\tilde{G}_0(m, m) = G^0(m, m) + \frac{UG^0(m, 1)G^0(2, m)}{1 - UG^0(2, 1)} \quad (5)$$

其中

$$G^0(m, m') = \begin{cases} \frac{1}{N} \sum_k \frac{2E_k e^{ika(m-m')}}{(E + i\delta)^2 - E_k^2} & (m - m' \text{ 为偶数}) \\ -\frac{1}{N} \sum_k \frac{2E_k [\alpha_k + i\beta_k (-1)^m] e^{ika(m-m')}}{(E + i\delta)^2 - E_k^2} & (m - m' \text{ 为奇数}) \end{cases} \quad (6)$$

我们此处假定, (0-1)为短键, (1-2)为长键, 对应的格林函数为 G_{10}^0 与 G_{21}^0 ,

$$\left. \begin{matrix} G_{10}^0 \\ G_{21}^0 \end{matrix} \right\} = \frac{1}{2(J_0^2 - J_1^2)} \left[(J_0 \mp J_1) - J_0 \left(\frac{4J_1^2 - E^2}{4J_0^2 - E^2} \right)^{\frac{1}{2}} \pm J_1 \left(\frac{4J_0^2 - E^2}{4J_1^2 - E^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (7)$$

(7)式中上号与下号分别对应 G_{10}^0 与 G_{21}^0 . 其它格林函数表示式在文献^[6,8]中已经算出.

下面考虑半无限长链的表面态. 为了得到表面态的格林函数, 考虑到断链后体系的哈密顿量表示为

$$H = H_0 + V_0 + V = \tilde{H}_0 + V \quad (8)$$

断链过程相当于有一作用势 V 作用于断链处附近的原子上, 使0位上原子与1位上原子分开而无相互作用, 即

$$\langle 0 | V | 1 \rangle = -T = (J_0 \pm J_1) \quad (9)$$

若用 G 表示相应于 H 的格林函数, 则描述断链系统的Dyson方程为

$$G = \tilde{G}_0 + \tilde{G}_0 V G \quad (10)$$

相应的矩阵元为

$$G(m, m') = \tilde{G}_0(m, m') + \tilde{G}_0(m, 0) \langle 0 | V | 1 \rangle G(1, m') \quad (11)$$

$$G(1, m') = \tilde{G}_0(1, m') + \tilde{G}_0(1, 0) \langle 0 | V | 1 \rangle G(1, m') \quad (12)$$

由(11), (12)两式求得

$$G(m, m) = \tilde{G}_0(m, m) + \frac{\langle 0 | V | 1 \rangle \tilde{G}_0(m, 0) \tilde{G}_0(1, m)}{1 - \langle 0 | V | 1 \rangle \tilde{G}_0(1, 0)} \quad (13)$$

将前面杂质格林函数 \tilde{G}_0 的相应矩阵元素代入(13)式, 化简整理得

$$G(m, m) = G^0(m, m)$$

$$\frac{[T(1 - UG_{21}^0) G_{m0}^0 G_{1m}^0 - U(1 + TG_{10}^0) G_{m1}^0 G_{2m}^0] + TU(G_{m0}^0 G_{11}^0 G_{2m}^0 + G_{m1}^0 G_{20}^0 G_{1m}^0)}{(1 - UG_{21}^0)(1 + TG_{10}^0) + TUG_{11}^0 G_{20}^0} \quad (14)$$

(14)式正是我们所求得的一维掺杂半无限长链晶体表面态的格林函数。

若杂质位于短键 (0 - 1) 之间时, 只需将 V_0 的定义略加修改为在 (1 - 2) 之间 $V_0 = U$, 并且相应断长键 (1 - 2), 则有

$$G(m, m) = G^0(m, m)$$

$$\frac{[T(1 - UG_{10}^0) G_{m1}^0 G_{2m}^0 - U(1 + TG_{21}^0) G_{m0}^0 G_{1m}^0] + TU(G_{m1}^0 G_{20}^0 G_{1m}^0 + G_{m0}^0 G_{11}^0 G_{2m}^0)}{(1 - UG_{10}^0)(1 + TG_{21}^0) + TUG_{11}^0 G_{20}^0} \quad (15)$$

2 结果与讨论

2.1 零能表面态 由于 $E \rightarrow 0$ 时,

$$1 + TG^0(1, 0) = \begin{cases} -\frac{(J_0 + J_1)^2}{16J_0^2 J_1^2} (E + i\delta)^2 & (\text{对应短键}) \\ \frac{2J_0}{J_0 + J_1} & (\text{对应长键}) \end{cases} \quad (16)$$

因此只有断短键才存在零能表面态, 且此时 $T = -(J_0 + J_1)$ 。考虑到 $G_{20}^0 = G_{00}^0 Z^2$ 以及

$$G_{m0}^0 G_{1m}^0 = \begin{cases} G_{00}^0 G_{10}^0 Z^{2(m-1)} & (m \text{ 为奇数}) \\ G_{00}^0 G_{21}^0 Z^{2(m-1)} & (m \text{ 为偶数}) \end{cases} \quad (17)$$

$$G_{m0}^0 G_{2m}^0 = \begin{cases} G_{10}^0 G_{10}^0 Z^{2(m-2)} & (m \text{ 为奇数}) \\ G_{00}^0 G_{00}^0 Z^{2(m-1)} & (m \text{ 为偶数}) \end{cases} \quad (18)$$

$$G_{m1}^0 G_{1m}^0 = \begin{cases} G_{00}^0 G_{00}^0 Z^{2(m-1)} & (m \text{ 为奇数}) \\ G_{21}^0 G_{21}^0 Z^{2(m-2)} & (m \text{ 为偶数}) \end{cases} \quad (19)$$

其中

$$Z = \begin{cases} i \left[\left(\frac{4J_0^2 - E^2}{4J_0^2 - 4J_1^2} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{4J_1^2 - E^2}{4J_0^2 - 4J_1^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] & (E \text{ 处于禁带}) \\ - \left[\left(\frac{E^2 - 4J_1^2}{4J_0^2 - 4J_1^2} \right)^{\frac{1}{2}} + i \left(\frac{4J_0^2 - E^2}{4J_0^2 - 4J_1^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] & (E \text{ 处于导带}) \end{cases} \quad (20)$$

应用上述关系式,并在 $E \rightarrow 0$ 时作泰勒展开近似代入(14)式,并注意此时 $G^0(m, m) \rightarrow 0$,最后得到

$$G(m, m) \approx \begin{cases} \frac{4J_0J_1(J_0 - J_1 - U)}{(J_0 - J_1)[(J_0 + J_1)^2 - (J_0 - J_1)U]} \left(\frac{J_0 - J_1}{J_0 + J_1}\right)^{m-1} \frac{1}{E + i\delta} & (m \text{ 为奇数}) \\ \frac{4J_0J_1U}{(J_0 - J_1)[(J_0 + J_1)^2 - (J_0 - J_1)U]} \left(\frac{J_0 + J_1}{J_0 + J_1}\right)^{m-2} \frac{1}{E + i\delta} & (m \text{ 为偶数}) \end{cases} \quad (21)$$

由于传导电子的状态密度 $\rho_m(E)$ 与格林函数 $G(m, m)$ 有如下关系

$$\rho_m(E) = -\frac{1}{\pi} \text{sgn} EI_m G(m, m) \quad (22)$$

将(21)式代入(22)式即得出对应的状态密度

$$\rho_m(E) = \begin{cases} \frac{4J_0J_1(J_0 - J_1 - U)}{(J_0 - J_1)[(J_0 + J_1)^2 - (J_0 - J_1)U]} \left(\frac{J_0 - J_1}{J_0 + J_1}\right)^{m-1} \delta(E) & (m \text{ 为奇数}) \\ \frac{4J_0J_1U}{(J_0 - J_1)[(J_0 + J_1)^2 - (J_0 - J_1)U]} \left(\frac{J_0 - J_1}{J_0 + J_1}\right)^m \delta(E) & (m \text{ 为偶数}) \end{cases} \quad (23)$$

与无掺杂情况的表面态不同,由于杂质势与价电子作用结果,此时偶数原子的零能状态密度也不为零,并且,当 $U > (J_0 - J_1)$ 时,奇数原子可以发生负状态密度。整个状态密度 ρ 为各格点贡献之和,即

$$\rho = \sum_m \rho_m = \frac{(J_0 + J_1)^2}{(J_0 + J_1)^2 - (J_0 - J_1)U} \delta(E) \quad (24)$$

它刚好是一个状态。这表明在 $(0 - 1)$ 之间断链后的半无限掺杂长链固体可存在零能表面态。该表面态处于能隙 $(-2J_1, 2J_1)$ 的中心,并且较之无掺杂时的状态密度要大。

2.2 非零能表面态 从上述研究可知,只要 $G(m, m)$ 出现奇异性,对于断短键情况,即

$$(1 - UG_{10}^0)[1 - (J_0 + J_1)G_{10}^0] - (J_0 + J_1)UG_{11}^0 G_{20}^0 = 0 \quad (25)$$

此时便会出现表面态,它所对应的状态密度是 δ -函数。从(25)式除了前面讨论的零能表面态外,还存在非零能解。若令 $Y = [(4J_0^2 - E^2)/(4J_1^2 - E^2)]^{\frac{1}{2}}$,展开(25)式,可得出确定非零能解的方程

$$J_1[(J_0^2 - J_1^2) - (J_0 - J_1)U]Y^2 - (J_0^2 - J_1^2)(J_0 - J_1 - U)Y - J_0[(J_0^2 - J_1^2) + (J_0 - J_1)U] = 0 \quad (26)$$

令由方程式(26)所确定的根为 C_{\pm} ,则可求得局域表面态的非零能量

$$E = \pm \left[(4J_0^2 - 4J_1^2 C_{\pm}^2) / (1 + C_{\pm}^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (27)$$

对于无掺杂表面态而言,由于此时 $C_{\pm} = (J_0/J_1, -1)$,无论 J_0 与 J_1 取任何参数值,均不存在非零能表面态。而在有掺杂的一维长链晶体,由于存在杂质原子与价电子的相互作用,可以存在非零能表面态。在断短键情况,分析表明,当 $U < 0$ 时, $1 < |C_{\pm}| < J_0/J_1$,

而 $|C_-| < 1$, 此时由 C_- 可确定存在两个非零能表面态; 当 $U > 0$ 时, 只有在 $(J_0 - J_1) < U < 1.72(J_0 - J_1)$ 时, $|C_+| > J_0/J_1$, 此时可存在4个非零能表面态, 其它 U 值不满足非零能态条件.

对于断长键情况, 此时由 $G(m, m)$ 奇异性所确定的方程为

$$(1 - UG_{10}^0) [1 - (J_0 - J_1)G_{21}^0] - (J_0 - J_1)UG_{11}^0 G_{20}^0 = 0 \quad (28)$$

而相应对 Y 的方程为

$$J_1 [(J_0^2 - J_1^2) - (J_0 + J_1)U] Y^2 + (J_0^2 - J_1^2) (J_0 + J_1 - U) Y + J_0 [(J_0^2 - J_1^2) + (J_0 + J_1)U] = 0 \quad (29)$$

令方程式(29)的根为 D_{\pm} , 此时的局域表面态的非零能量为 $E = \pm(4J_0^2 - 4J_1^2 D_{\pm}^2 / 1 - D_{\pm}^2)^{1/2}$. 类似分析表明: 在断长键情况下, 当 $U < 0$ 时, $|D_+| < 1$, $1 < |D_-| < \frac{J_0}{J_1}$, 此时只存在两个非零能表面态, 而当 $0 < U < (J_0 + J_1)$ 时, $|D_-| > J_0/J_1$, $1 < |D_+| < J_0/J_1$, 此时存在两个非零能表面态, 其余情况不满足非零能态条件.

从上述结果可知, 在切断二聚化后的一维掺杂长链晶体可以存在非零能局域表面态, 这一点与无掺杂一维晶体是完全不同的. 并且这些局域非零能表面态性质不仅与一维晶体的晶体结构和电子结构有关, 即与这种材料本身的特性有关 (J_0 与 J_1 值), 而且与杂质原子势 U 有关. 若仅存在两个非零能表面态 ($\pm E_1$), 它们对称分布于能隙 $-2J_1 < E < 2J_1$ 中. 若存在4个非零能表面态 ($\pm E_1, \pm E_2$), 它们也对称分布于能隙中. 另外, 所出现的这些表面态也可以“移植”到相邻的上、下能隙之中, 对称地分布着. 得到这种分布的条件要求 $|E_1|$ 和 $|E_2|$ 大于 $|2J_1|$ 和 $|2J_0|$, 因此它依赖材料的晶体结构和电子结构.

2.3 杂质表面局域束缚态 为了决定杂质的表面局域束缚态, 可以由格林函数 $G(m, m)$ 的(15)式的奇异性来确定, 即

$$(1 - UG_{10}^0)(1 + TG_{21}^0) + TUG_{11}^0 G_{20}^0 = 0 \quad (30)$$

对于断短键时,

$$U = \frac{1 - (J_0 + J_1)G_{10}^0}{[1 - (J_0 + J_1)G_{10}^0]G_{21}^0 + (J_0 + J_1)G_{11}^0 G_{20}^0} \quad (31)$$

对于断长键时,

$$U = \frac{1 - (J_0 - J_1)G_{21}^0}{[1 - (J_0 - J_1)G_{21}^0]G_{10}^0 + (J_0 - J_1)G_{11}^0 G_{20}^0} \quad (31)$$

上述结果表明,

(1) 当掺杂吸收于短键, 此时存在两个束缚态, 如图1所示. 若 $U > 0$, 且 $0 > (J_0 - J_1)$, 这两个束缚态出现于能隙 $-2J_1 < E < 2J_1$ 之中; 若 $U < 0$, 且 $U < -(J_0 - J_1)$, 它们出现于价带和导带之外 ($|E| > 2J_0$). 当 U 从 $(J_0 - J_1)$ 开始增加, 束缚态趋向能隙

中心, U 达到 2.9498eV 后, 该短键断裂, 中间隙态出现。

(2) 当掺杂吸收于长键, 此时存在 4 个束缚态, 如图 2 所示。其中两个当 $U > (J_0 + J_1)$ 时存在于能隙 $-2J_1 < E < 2J_1$ 之中, 另两个出现于导带和价带之外部, 并且此时仅当 $U < -(J_0 + J_1)$ 时束缚态才可以被形成。当 U 从 $(J_0 + J_1)$ 增加, 达到 5.064eV 以后, 长键因断裂而形成中间隙破缺态, 这一特点是无限长链一维晶体的杂质束缚态没有的。

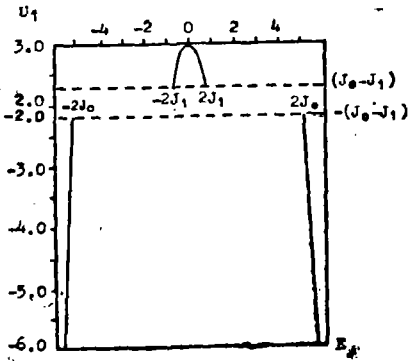


图1 杂质位于短键, 断长键情形束缚态
Fig.1 The bound states are shown, when the dopant sits near the double bond, the single bond is cut off

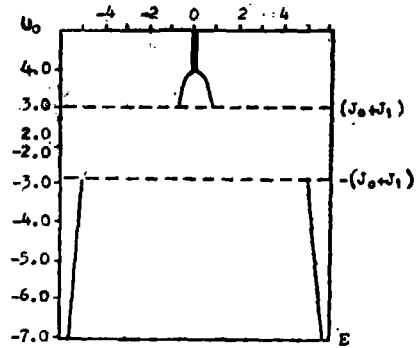


图2 杂质位于长键, 断短键情形束缚态,
Fig.2 The bound states are shown when the dopant sits near the single bond, the double bond is cut off

(3) 与无限长链的杂质束缚态不同, 当 $E = \pm J_1$ 与 $\pm 2J_0$ 时, U_0 和 U_1 出现不连续间断。对于杂质位于短键, 断长键的束缚态情形, U_0 存在大小为 $2(J_0 + J_1)$ 的间断。而对于杂质位于长键, 断短键的束缚态情形, U_1 存在大小为 $2(J_0 - J_1)$ 的间断。

参 考 文 献

- 1 Davison S G, Koutecky J. Proc Phys Soc, 1966, 89: 237
- 2 Levine J D, Davison S G. Phys Rev 1968, 174: 911
- 3 Davison S G, Grindly J. Surf Sci, 1968, 11: 99
- 4 Fairbairn W M. Surf Sci, 1968, 9, 439
- 5 庞小峰, 半导体学报, 1985, 6, 90
- 6 庞小峰, 半导体学报, 1987, 8, 175
- 7 Yan Ming, Li Qin, Sun Zin. Commun in Theor, Phys Beijing 1989, 7: 381
- 8 Su W P, Schrieffer J R, Heeger A J. Phys Rev 1980, B22: 2099

Surface State Characteristics of One-Dimension Dopant Crystal

Yu Chaofan Zhou Yichang*

Abstract

The electron surface states caused by dopants in polyacetylene for dimerized one-dimension crystal are investigated by means of Green's function. It is shown that, when the dopant sits near the double bond (single bond cut-off), two bound states are in the gap for $U > (J_0 - J_1)$ or outside the bands for $U < -(J_0 - J_1)$. Furthermore a mid-gap state emerges for $U = 2.948 \text{ eV}$. If the dopant is absorbed at the single bond (double bond cut-off), two of the four formed bound states are in the gap for $U > (J_0 + J_1)$ with a midgap broken state emerging in the gap center, while the other two are outside the bands for $U < -(J_0 + J_1)$.

Keywords dimerization, electron surface state

* Department of Physics, Guangdong Educational College, Guangzhou