

低维混合金属卤化物中的电荷转移机理*

魏建华 解士杰 梅良模

(山东大学物理系, 济南 250100)

(1999 年 12 月 28 日收到, 2000 年 2 月 16 日收到修改稿)

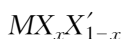
在混合卤素金属卤化物中, 两种单体内的电子-声子和电子-电子相互作用的差异会导致电荷从一种单体转移到另一种单体内, 进而影响到这种混合结构的电荷密度波(CDW)性质. 计算发现电荷的自发转移是两单体能带发生相互作用的结果, 这种电荷转移是导致混合系统稳定性的主要物理因素, 简单的单体长短并不是决定电荷转移数量的主要因素, 两种单体的相对配比 x 起着关键性的作用.

关键词: 电荷转移, 电荷密度波

PACC: 7145, 7138, 7130

1 引 言

金属卤化物 (MX 化合物) 作为一种可调节的准一维单晶系统, 具有特殊的物理和化学特性, 因而近年来得到了广泛的重视和研究^[1-18]. 它是由金属 M ($=Ni, Pd, Pt$) 和卤族元素 X ($=Cl, Br, I$) 交替排列形成一维的主链, 主链在三维空间平行排列, 并由不同形式的配位基相互连接而成, 典型材料如 $[Pt(en)_2][Pt(en)_2X_2][ClO_4]_4$ ($X = Cl, Br, I; en = C_2H_2N_2$). 这类材料具有低维、混价、强的电子-声子和电子-电子相互作用等性质. 除此以外, 易调节是其突出特点之一, 由两种金属卤化物形成混合金属卤化物是其中很有意义的一种调节方法^[19-22]. 混合金属卤化物主要有三种: $MMX, M_xM'_{1-x}X$ 和 $MX_xX'_{1-x}$. 混合卤素金属卤化物的基本构型如下:



两种 MX 单体材料形成混合卤素金属卤化物后, 其界面处发生相互作用, 导致体系性质发生变化, 这种变化可能既不同于 MX 也不同于单体 MX' , 一般有两种情况, 一是两单体保持各自的性质

$$H_i = \sum_{n,s} [-t_{0,i,n} + \alpha_{i,n}(u_{i,n+1} - u_{i,n})] [C_{i,n,s}^+ C_{i,n+1,s} + H.c.] + \sum_{n,s} [(-1)^n e_{0,i,n} - \beta_{i,n}(u_{i,n+1} - u_{i,n-1})] C_{i,n,s}^+ C_{i,n,s} + \frac{1}{2} \sum_n k_{i,n}(u_{i,n+1} - u_{i,n})^2 + \frac{1}{2} \sum_{n,s} U_{i,n} C_{i,n,s}^+ C_{i,n,s} C_{i,n-r,s}^+ C_{i,n-r,s} \quad (2)$$

不变, 只在耦合界面处出现了一些过渡性特征; 另一种更有意义的情况是组成混合卤素金属卤化物两种单体发生“化学反应”, 出现电荷在两种单体之间的自发转移现象^[23], 这种不需要光激发而自发产生的电荷转移十分类似于半导体中的 p-n 结, 所以在理论和实用上都具有十分重要的意义. 但电荷自发转移的机理和转移电荷同材料内部性质的关系等问题目前尚不清楚, 而这些问题却直接影响到对这种特殊材料的实际应用, 理论上有必要给出正确的结果.

本文对 Pt 系混合卤化物 $PtX_xX'_{1-x}$ ($X = Cl, Br; X' = Br, I$) 的电荷转移现象进行了系统的研究, 通过分析电荷发生转移的各种可能情况, 给出电荷转移与内部相互作用的关系和转移电荷数与两种单体材料的配比 x 的关系.

2 模型与计算

对每种单体链, 采用 3/4 占据的双能带模型^[6,7]对 $PtX_xX'_{1-x}$ ($X = Cl, Br; X' = Br, I$) 混合卤化物进行计算, 系统的哈密顿量如下:

$$H = \sum_i H_i + H_{1-2} \quad (1)$$

其中 H_i 为单体 i ($i = 1, 2$) 的哈密顿量

* 国家自然科学基金(批准号: 59871024)资助的课题.

其中 t_0 表示均匀晶格结构最近邻格点的电子跃迁积分; M, X 原子分别占据偶、奇格点, 其基团的在位能相差 $2e_0$; α, β ($\alpha = \beta_M, \beta_X$) 分别为格点上和格点间的电子-声子耦合参量; u_n 为格点相对于均匀结构的偏离; $C_{n, s}^+, C_{n, s}$ 为自旋 s 的电子在格点 n 上的产生和湮没算符; k_{MX} 为 M, X 原子基团间弹性力常

量; U_n ($= U_M, U_X$) 为同一格点上相反自旋的电子之间的相互作用强度.

H_{1-2} 反映了两单体之间的耦合. 我们认为, 这种耦合主要发生在两单体的衔接的最近邻原子之间, 即第一种单体链端 M_c 原子与第二种单体的链端 X'_c 原子之间. 在紧束缚近似下, 这种耦合可写为

$$H_{1-2} = \sum_s [-t_{0,c} + \alpha_c (u_{X'_c} - u_{M_c})] [C_{M_c, s}^+ C_{X'_c, s}] + \text{H. c.} + \sum_s [e_{0,1} - \beta_{M_c} (u_{X'_c} - u_{X_c})] C_{M_c, s}^+ C_{M_c, s} - \sum_s e_{0,2} C_{X'_c, s}^+ C_{X'_c, s} + \frac{1}{2} k_c (u_{X'_c} - u_{X_c})^2, \tag{3}$$

其中各符号的物理意义与单体中类似. 计算中对每一单体, 取各自所对应的参数值, 如表 1 所示; 对于两单体的界面耦合参量取为两种单体对应参量的平均值, 即

表 1 PtX 各参量值

	T_0/eV	$\alpha/eV/mm$	e_0/eV	$\beta_M/eV/mm$	$k_{MX}/eV/nm^2$
PtCl	1.54	23.8	0.924	1.60	391
PtBr	1.30	21.7	0.520	1.52	503
PtI	1.99	26.5	0.398	2.12	719

$$t_{0,c} = \frac{(t_{0,1} + t_{0,2})}{2}, \alpha_c = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)}{2}, k_c = \frac{(k_{MX,1} + k_{MX,2})}{2}. \tag{4}$$

在 Wannier 轨道 $|n\rangle$ 下, 电子波函数可写为

$$\psi_{\mu, s} = \sum_n Z_{n, \mu, s} |n\rangle.$$

哈密顿量(1)式的本征方程为

$$[-t_{0,n} + \alpha_n (u_{n+1} - u_n)] Z_{n+1, \mu, s} + [-t_{0,n} + \alpha_n (u_n - u_{n-1})] Z_{n-1, \mu, s} + [(-1)^n e_{0,n} - \beta_n (u_{n+1} - u_{n-1})] Z_{n, \mu, s} + U_n \langle C_{n, -s}^+ C_{n, -s} \rangle Z_{n, \mu, s} = \epsilon_{\mu} Z_{n, \mu, s}. \tag{5}$$

由系统的总能量最小, 得平衡条件,

$$u_n = \frac{1}{2} (u_{n+1} + u_{n-1}) - \frac{\alpha_n}{k_{MX, n}} \sum_{\mu, s} Z_{n, \mu, s} (Z_{n-1, \mu, s} - Z_{n+1, \mu, s}) + \frac{\beta_{n+1}}{2k_{MX, n}} \sum_{\mu, s} (Z_{n+1, \mu, s} Z_{n+1, \mu, s} + Z_{n-1, \mu, s} Z_{n-1, \mu, s}). \tag{6}$$

推导中运用了周期边界条件, $\epsilon_{\mu, s}$ 为电子本征能量, $\sum_{\mu, s}$ 表示电子占据态求和.

联立方程(5)和(6), 使系统的总能量达到极小, 即可获得对应某一静态位形的电子能谱、电子波函数和系统总能量, 每一单体的电子总数由 $N_{e, i} =$

$$\sum_n \sum_{\mu, s} \langle C_{i, m, s}^+ C_{i, m, s} \rangle \text{ 求出.}$$

3 结果与讨论

对 $PtX_x X'_{1-x}$ ($X = Cl, Br; X' = Br, I$) 混合卤化物链, 取 PtX 的长度 $N_1 = 80$, PtX' 的 $N_2 = 80$, 对应 $x = 0.5$. 采用表 1 所示的参量, 在 $PtBr_x I_{1-x}$ 中发现了电荷转移现象, 电子从 PtI 单体中自发地转移到 $PtBr$ 单体中; 而在 $PtCl_x Br_{1-x}$ 和 $PtCl_x I_{1-x}$ 中却没有发现电荷的自发转移. 在上述参量里, 发现 $Pt-$

$Br_x I_{1-x}$ 中电荷转移量为 $3.62e$, 这些转移的电荷不是扩展在整个链内, 而是定域在链内某些位置. X (X') 次晶格的位形形成了如图 1(a) 所示的缺陷态, 而图 1(b) 则给出了净电荷密度分布, 可以明显地看到这种电荷转移现象.

双带模型下, MX 单体能带是四带结构. 在上述参量下, 混合卤素 MX 化合物的能带由 160 条能级组成, 由于耦合后系统仍为 $3/4$ 占据, 所以费密面位于第 120 条能级处. 我们发现在耦合前后, 两种单体和混合卤化物的能级结构有如图 2(a)—图 2(c) 所示的三种情况.

混合卤素 MX 化合物虽然只是两种单体在界面处发生耦合, 但却出现了很多有意义的特征, 正如图 2 所示的那样:

(a) 一种单体各次能带均落于另一种单体能带内 (如图 2(a)), 这时两种单体耦合不会导致电荷的

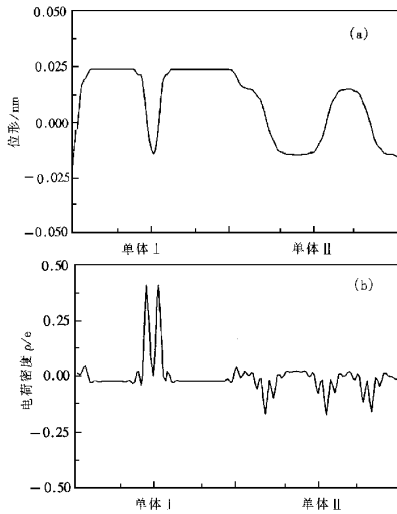


图1 混合卤化物中有电荷转移时 X 次晶格的位形 (a) 和 M 次晶格的电荷 (b) 分布

转移,耦合后的带隙等于原来两种单体中最小的带隙,能谱仍由四条次带组成。

(b)一种单体的导带落入另一种单体的带隙之内(如图 2(b)),而且其导带底比较靠近另一种单体的价带顶,这时两种单体的能带之间会发生强烈的相互作用,导致电荷转移。耦合后的能带出现较为复杂的情况,有六条次带,图象上可看作原来两种单电子能带的叠加,其中下面的四条为占满的价带,上面两条为空着的导带,能隙减小。

(c)一种单体的导带底低于另一种单体的价带顶(如图 2(c)),此时耦合后电荷的转移是明显的。值得注意的是耦合后的能带结构从图 2(c)可看出,它不再是两单体能带的简单叠加,而是由于能带之间的相互作用导致了一种“连续”能谱,价带与导带已不再清晰可见,能隙消失。如果单从能隙的角度去推断,此时的混合卤素 MX 化合物应是导体,但对混合后电子态的研究发现:此时费密面附近的电子态局域于某一单体内,不能在整个链上运动,因此,这种混合 MX 化合物仍属于半导体。

对应于上面三种混合卤素 MX 化合物能谱的一些代表性电子态绘于图 3(a)—图 3(c),图 3 中同时给出了该电子态所对应能级。可以看到三种情况下都有分别局域于第一种或第二种单体上的电子态和由于耦合引起的杂化态。但对应于不同的情况,又有一些不同特征态:1)费密面处的能级是局域于耦合界面处的定域态;2)发现了一些局域于一种单体上的定域态;3)费密面附近的电子态也只局域于一

种单体上。

基于上述分析,电荷转移同两单体的能谱结构密切相关,而电子-电子相互作用是影响能谱的主要因素之一,为此我们研究了电子-电子相互作用对电荷转移的影响,对 $PtX_xX'_{1-x}$ ($X = Cl, Br; X' = Br, I$) 混合卤化物链,取 PtX 的长度 $N_1 = 96$, PtX' 的 $N_2 = 16$,对应 $x = 6/7$,固定基体材料的电子-电子相互作用(这里 $U_{M1} = U_{X1} = 0$),由小到大改变掺杂混合材料的电子-电子相互作用(保持 $U_{X2} = U_{M2}/2$)结果如图 4 所示。

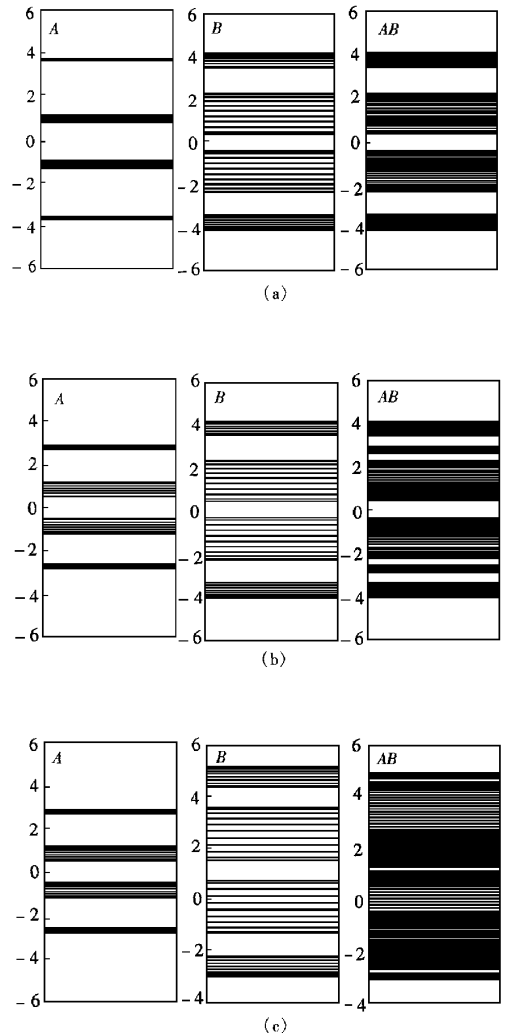


图2 三种可能情况下混合卤化物与其单体材料的能谱

对于 $PtCl_{6/7}I_{1/7}$ 而言,当不计 $PtCl$ 和 PtI 内的电子-电子相互作用时,没有电荷转移。但当 PtI 部分的电子-电子相互作用增大到一定程度(图 4 中为 1.0 eV)时,会发现电荷自发地由 PtI 部分转移到 $PtCl$ 部分中去,转移电荷的数量随另一单体 PtI 的

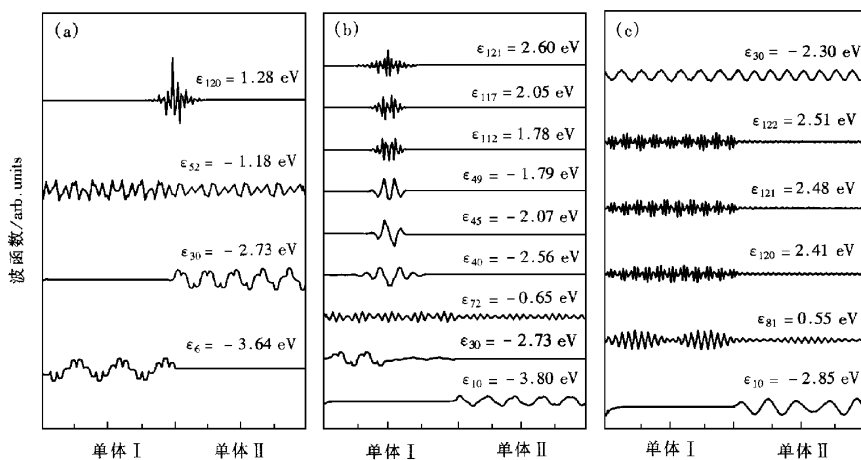
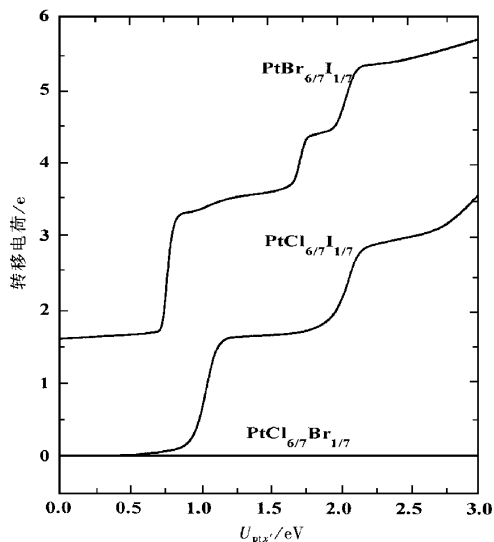


图3 对应于图2各种情况下的一系列特征电子态

图4 转移电荷 e 随施主单体中电子-电子相互作用 U_{PtX} 的变化

电子-电子相互作用的增大而呈阶跃式增加. 在 $1.0 \text{ eV} < U_{PtI} < 2.0 \text{ eV}$ 区间内, 转移电荷保持 $1.6e$, $U_{PtI} = 2.0 \text{ eV}$ 时跃迁到 $2.8e$, 并再次出现一个平台. 随后重复上述阶跃过程. 台阶的出现主要是由于电子的量子效应, 当两种单体足够长时, 计算发现电荷转移的阶跃式变化会变得不再明显. 另外还可以看到转移电荷是一个分数值, 而不是确定的整数. 这是由于对于准一维的混合卤化物链而言, 参与转移的电子是 Pt 的 d_x^2 电子, 它们可以沿主链的方向转移. 如上所述, 这时的电子波函数除了确定属于 Pt-Cl 和 PtI 的电子态外, 还存在一些强烈杂化的电子态, 正是由于这些杂化态的出现, 使得电荷转移出现了分数值.

对 $\text{PtBr}_{6/7}\text{I}_{1/7}$ 的计算也得到了类似规律, 如图 4 所示. 在不考虑电子-电子相互作用的时候, $\text{PtBr}_{6/7}\text{I}_{1/7}$ 中也存在电荷的自发转移, 并且 $\text{PtBr}_{6/7}\text{I}_{1/7}$ 的电荷转移比 $\text{PtCl}_{6/7}\text{I}_{1/7}$ 更为容易, 同一条件下转移的电荷要比 $\text{PtCl}_{6/7}\text{I}_{1/7}$ 的多. $\text{PtBr}_{6/7}\text{I}_{1/7}$ 中电荷转移也随 U_{M2} 的增加而阶跃式增加, 其阶跃范围在 $0.5\text{--}1.5 \text{ eV}$ 之间. 但在对 $\text{PtCl}_{6/7}\text{Br}_{1/7}$ 的计算中发现, 即使 U_{M2} 增加到很大的数值, 也没有电荷的自发转移.

电子-电子相互作用会使得能带整体上移, 以 $\text{PtCl}_{1-x}\text{I}_x$ 为例, 一开始没有电荷转移, 但随电子-电子相互作用的增加, PtI 单体的能带上移, 在 $U_{PtI} \geq 1.0 \text{ eV}$ 后, 两单体的能带发生相互作用, 出现了电荷的自发转移, 电子-电子相互作用继续增加, 电荷就会继续转移.

以前的研究认为在 $\text{PtCl}_{1-x}\text{I}_x$ 中只要 PtI 单体的长度比 PtCl 单体的短, 几乎所有的 PtI 的电子会转移到 PtCl 单体中^[22]. 我们认为这个结论并没有实验和理论根据, 各组分的配比在电荷转移过程中反而应该起着更为重要的作用, 因此我们进一步研究了混合卤化物组分的配比对电荷转移的影响. 以 $\text{PtBr}_x\text{I}_{1-x}$ 为例, 在一定的电子-电子相互作用 ($U_{M2} = 2.0$) 下, 改变 x , 观察 x 对电荷转移的影响, 结果如图 5 所示.

可以看到, x 由 0 (纯 PtI) 到 0.3 变化的时候, 转移电荷数增加, 在 0.35 附近达到极大值, 之后随 x 的增加而减小, 直到 $x = 1$ (纯 PtBr). 增大总链长 $N = 160$ 和 $N = 240$, 发现转移电荷随 x 的变化规律不变, 而且极值点仍在 0.35 附近, 但同一配比下转移电荷随总链长的增大而增加. 由此可以认为, PtI

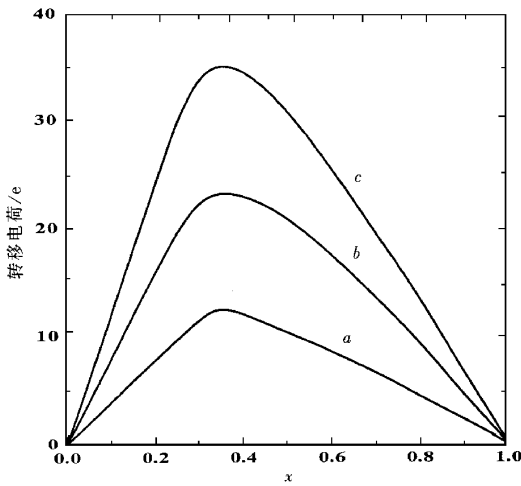


图 5 $\text{PtBr}_x\text{I}_{1-x}$ 中转移电荷随组分 x 的变化 曲线 a, b 和 c 分别对应于 $N = 80, 160$ 和 240

部分的链长决定输送电荷的能力,可称之为施主材料,而 PtBr 部分的链长决定接受电荷的能力,可称之为受主材料,二者应该保持合适的比例,才能有最多的电荷转移(在上述参量下, $x = 0.35$). 所以决定电荷转移的是两种组分的比例 x ,而不是简单的相对长短. 为了进一步说明这一问题,我们固定施主材料的链长,逐渐改变受主材料的链长,观察在此过程中转移电荷的变化,结果示于图 6. 图 7 给出的是在受主材料的链长固定的时候,转移电荷随施主链长的变化. 由图 6 可以看到,开始的时候,转移电荷随受主材料的链长增加而增加,但当增加到一个极值后,转移电荷就不再随链长增加了,表示已经达到了施主材料输送电荷的最大能力;图 7 的结果同图 6 类似,在受主材料得到接受电荷的最大能力之后,转

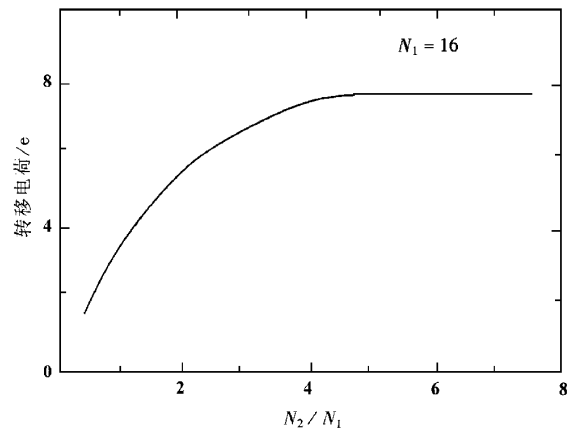


图 7 $\text{PtBr}_x\text{I}_{1-x}$ 中转移电荷随施主链长度的变化

移电荷就不再随链长增加了. 这说明无论施主材料还是受主材料的长度都不能简单地决定转移电荷的数量,在电荷转移过程中,施主和受主材料的配比 x 起着关键性的作用.

混合卤素金属卤化物在发生电荷转移的时候,必然伴随着能量的变化:电荷转移一方面使得电子的能量降低,另一方面由于形成缺陷态而使得系统的弹性能增加. 很明显,如果前者的改变量大于后者,就会发生电荷的自发转移,从而使得系统的总能量降低. 图 8 给出了系统能量的改变与电荷转移之间的关系. 其中能量的变化定义为

$$\Delta E = E_t - E_0, \tag{7}$$

其中 E_t 表示电荷自发转移后系统的总能量, E_0 表示电荷转移前系统为基态时的总能量,它等于两种单体的能量的简单之和再加上耦合界面处的能量.

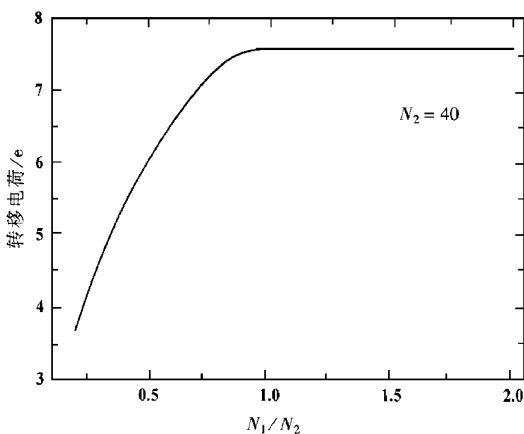


图 6 $\text{PtBr}_x\text{I}_{1-x}$ 中转移电荷随受主链长度的变化

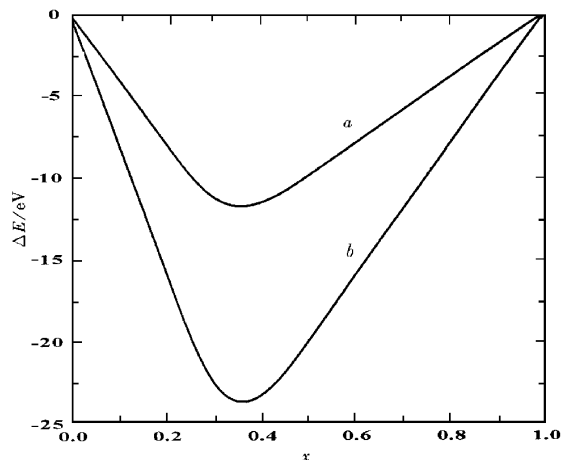


图 8 $\text{PtBr}_x\text{I}_{1-x}$ 中由于电荷转移引起的能量变化随组分 x 的变化 曲线 a 和 b 分别对应于 $N = 80$ 和 160

把图 8 与图 5 做一下比较就可以看出,系统总能量的降低与电荷转移基本上是同步的,电荷转移量越大,总能量的减少就越大,这说明电荷的自发转移使得混合系统更趋于稳定.

4 结 论

本文对混合金属卤化物计算发现当两种金属卤化物通过一定的方式连结在一起形成混合金属卤化

物的时候,两种单体界面耦合以及单体尺度会直接影响混合金属卤化物的性质;两种单体内的电子-晶格和电子-电子相互作用的差异导致电荷从一种单体转移到另一种单体内,进而影响到这种混合结构的 CDW 性质.我们分析了电荷发生自发转移的各种情况;在电荷转移过程中,两种材料的配比 x 起着关键性的作用,并且这种电荷的自发转移是导致混合系统稳定的主要物理因素.

- [1] F. H. Long *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1993), 762.
 [2] G. S. Kanner *et al.*, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 18682.
 [3] H. Okamoto, T. Mitani, K. Toriumi, M. Yamashita, *Phys. Rev. Lett.*, **69**(1992), 2248.
 [4] H. Okamoto *et al.*, *Phys. Rev.*, **B54**(1996), 8438.
 [5] Q. F. Huang, C. Q. Wu, X. Sun, *Phys. Rev.*, **B52**(1995), 5637.
 [6] J. T. Gammel, A. Saxena, I. Batistic', A. R. Bishop, S. R. Phillpot, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 6408.
 [7] S. M. Weber-Milbrodt, J. T. Gammel, A. R. Bishop, E. Y. Loh, Jr., *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 6435.
 [8] Eiko Matsushita, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 17332.
 [9] K. Iwano, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66**(1997), 1088.
 [10] H. Okamoto, T. Mitani, K. Toriumi, M. Yamashita, *Phys. Rev. Lett.*, **69**(1992), 2248.
 [11] H. Okamoto, Y. Oka, T. Mitani, K. Toriumi, M. Yamashita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **256**(1994), 161.
 [12] H. Okamoto, T. Mitani, *Prog. Theor. Phys.*, **113**(1993), 191.
 [13] J. H. Wei, S. J. Xie, L. M. Mei, *Phys. Lett.*, **A252**(1999), 49.
 [14] A. Mishima, K. Nasu, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 5758; **B39**(1989), 5763.
 [15] Y. Tagawa, N. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59**(1990), A074.
 [16] K. Iwano, K. Nasu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61**(1992), 1380.
 [17] Y. Onedera, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56**(1987), 250.
 [18] S. Ichinose, *Solid State Commun.*, **50**(1984), 137.
 [19] S. C. Hockett, E. Garcia, J. R. Laia, D. Carroll, B. I. Swanson, *Synth. Metals*, **A1-43**(1991), 2777.
 [20] S. C. Hockett, C. A. Arrington, C. J. Burns, D. L. Clark, B. I. Swanson, *Synth. Metals*, **A1-43**(1991), 2769.
 [21] A. Bulou, R. J. Donohoe, B. I. Swanson, *J. Phys.*, **C3**(1991), 1709.
 [22] Y. Wada, T. Mitani, M. Yamashita, T. Koda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **58**(1989), 3013.
 [23] X. Z. Huang, A. Saxena, A. R. Bishop, B. L. Scott, B. I. Swanson, *Synth. Metals*, **55-57**(1993), 3449.

CHARGE TRANSFER IN MIXED HALIDE MX COMPOUNDS*

WEI JIAN-HUA XIE SHI-JIE MEI LIANG-MO

(Department of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China)

(Received 28 December 1999; revised manuscript received 16 February 2000)

ABSTRACT

Intrinsic charge transfer in mixed halide compounds $PtX_xX'_{1-x}$ was studied in the framework of the two-band extended Peierls-Hubbard model. It was found that the number of transferred charges can be a fraction times of the electronic charge. The maximum amount of transferred charges occurs at a certain x for a given mixed compound.

Keywords: charge transfer, charge density wave

PACC: 7145, 7138, 7130

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59871024).