

MTDTPY·TCNQ 及 MTDTPY·CHL 电荷转移复合物晶体的电子能带结构及其与导电性能关系的研究

张启元* 严继民

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

用紧束缚近似的 EHMO 方法对 α -MTDTPY·TCNQ(1)、 β -MTDTPY·TCNQ(2) 及 MTDTPY·CHL(3) 三种电荷转移复合物晶体的电子能带进行了计算。在 1 中, 电子施体(D)分子 MTDTPY 及受体(A)分子 TCNQ 形成交替重叠的一维分子柱(M), 柱间无净电荷转移。能隙 $E_g=0.15$ eV, 载流子的产生主要来自热激发。在 2 及 3 中, 电子施体(D)MTDTPY 及受体(A)TCNQ 及 CHL 分子分别形成相对独立的 D 及 A 一维分子柱, 载流子的产生主要来自柱间的电荷转移。由电子能带结构及关于载流子迁移的 Fröhlich-Sewell 公式, 得出上述三种晶体的室温电导率之比为 $\sigma_1:\sigma_2:\sigma_3=3.75\times 10^{-10}:1:1.15$, 与实验事实基本一致。关于各分子柱对 σ 的贡献, 2 中 D 柱:A 柱 $\sim 10^3:1$; 3 中 D 柱:A 柱 $\sim 2:1$ 。根据计算结果, 本文还对载流子的迁移机理进行了讨论。

电荷转移复合物分子晶体有许多特殊的物性, 它可以成为绝缘体、半导体、导体甚至超导体。人们一直希望合成出新的此类晶体, 并对其导电机理深入研究。MTDTPY[2, 7-bis(methylthio)-1, 6-dithiapyrene]是一种新出现的电子施体分子, 它与受体分子 TCNQ(tetracyanoquinodimethane)形成的电荷转移复合物晶体有两种堆砌。 α 型 1 是两种分子交替堆砌, 形成相对独立的准一维混合分子柱(M); β 型 2 则是两种分子分别形成相对独立的 MTDTPY 及 TCNQ 准一维分子柱。相应的室温电导率 $\sigma_1=3.4\times 10^{-6}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $\sigma_2=110\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1[1]}$ 。MTDTPY 与电子受体分子 CHL(Chloranil)形成的电荷转移复合物晶体 3 是不含 TTF 及 TCNQ 的具有高室温电导率的体系, $\sigma_3=140\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1[1]}$, 晶体中也形成相对独立的 MTDTPY 及 CHL 准一维分子柱。本文对上述三种晶体的电子能带结构进行了研究, 并对其导电机理进行了探讨。

模型及计算方法

晶体的结构数据来自文献[1], 堆砌情况如图 1。

由晶体结构知, 上述诸分子柱内各分子平面近于相互平行, 柱内分子轨道间的重叠远远大于柱间的。作为第一步近似, 在计算能带时, 将各分子柱视为相互独立的一维分子柱, 而将柱间的分子轨道间的相互作用的研究放到第二步。由于 1 的 M 柱是两种分子交替堆砌的, 故选取的重复单元含 MTDTPY 及 TCNQ 分子各一个。为便于比较, 在 2 及 3 的各分子柱中, 也取两个分子为一重复单元。能带计算采用紧束缚近似的 EHMO 法^[2, 3], New Band 1 及 2 程序及该程序推荐的相关系数、轨道指数及价态电离势; 采用 VAX-11/780 计算机。由于非相邻单元间重叠甚少, 重复单元邻居数取 1, 2 或 3 时所得计算结果均相同, 故大量计算中取邻居数为 1。

1989 年 5 月 12 日收到。本工作是国家自然科学基金资助的项目。
本文中 $1\text{ \AA}=0.1\text{ nm}$ 。

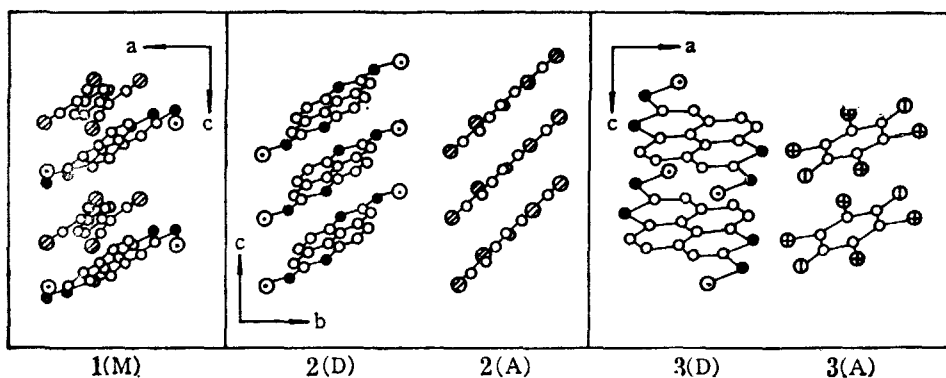


图1 晶体1, 2, 及3中各分子柱的堆砌情况

1(M): MTDTTPY 及 TONQ 混合分子柱; 2(D): MTDTTPY 分子柱;
2(A): TONQ 分子柱; 3(D): MTDTTPY 分子柱, 3(A): OHL 分子柱
○—C, ⊗—N, ●—S, ⊕—O, ⊕—Cl, ⊙—CH₃

电子能带结构及态密度

由于晶体的物性主要由 Fermi 面附近的能带及态密度决定, 故仅将各分子柱在 Fermi 面附近的能带及态密度(以 $|dk/dE|$ 表示)示于图 2.

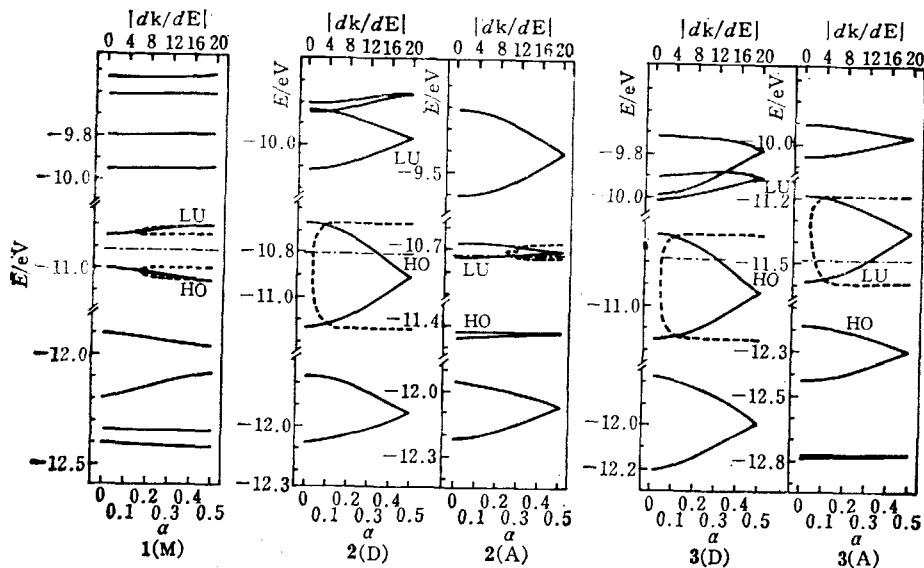


图2 晶体1, 2, 及3的电子能带及态密度

1(M): MTDTTPY·TONQ 混合分子柱; 2(D): MTDTTPY 分子柱, 2(A): TONQ 分子柱;
3(D): MTDTTPY 分子柱, 3(A): OHL 分子柱
--- Fermi 面, ——— 态密度

晶体1 由图2可见, 价带宽度 ΔE_{HO} 及导带宽度 ΔE_{LO} 均为 0.053eV , 能隙 $E_G = 0.15\text{eV}$. Fermi 面从能隙中部通过. 柱间无净电荷转移. 类似本征半导体的情况, 载流子应来自 HO 能带的部分电子因热激发而跃迁至 LU 能带, 并在 HO 能带形成部分空穴, 所以晶体

具有相同浓度的电子和空穴两种载流子。由晶体轨道组合系数知, HO 轨道的组成, 65—70% 来自 MTDTYPY 分子轨道的贡献, 而 LU 轨道的组成, 65—70% 来自 TONQ 分子轨道的贡献。

晶体 2 柱内各分子呈等间隔排列。由于取柱内两个分子为一重复单元, 即晶格基矢增大一倍, 而倒易空间基矢缩至原长度的 1/2, 所以能带均表现出“双折”(two-fold)现象, 所有能带都成对出现, 并在 Brillouin 区边沿($\alpha=0.5$)处相联结(图 2)。当取一个分子为一重复单元时, 得到的能带位置及宽度与相应的双折能带的位置及总宽度一致。在电导率计算中, 能带宽度应为相联结的一对能带的总宽度。

由于晶体表现为相对独立的电子施体及受体分子柱, 载流子应来自柱间电荷转移, 即部分电子由 MTDTYPY 分子柱的 HO 能带转移到 TONQ 分子柱的 LU 能带。此时在相应的 LU 带及 HO 带中分别形成电子及空穴载流子。随着电荷转移, 二分子柱的能带随之整体移动, 直到两柱的化学势相等, 形成公共的 Fermi 面。在每一对 MTDTYPY 及 TONQ 分子间的电荷转移量为 0.71^[1], 故 Fermi 面在 $\alpha=0.355$ 处通过 MTDTYPY 分子柱的 HO 能带及 TONQ 柱的 LU 能带。在 Fermi 面附近, 对于 MTDTYPY 柱的 HO 能带有 $(d^2E/dk^2)_{k_F} < 0$, 故应为空穴导电, 而对于 TONQ 柱的 LU 能带有 $(d^2E/dk^2)_{k_F} > 0$, 故应为电子导电。此处 k 为波矢, $k = (2\pi/L)\alpha$, L 为分子柱方向晶胞基矢长度。

晶体 3 类似 2 的情况, 3 的柱内分子也呈等间隔排列。取柱内两分子为一单元, 所以能带也表现出上述双折现象。由晶体轨道的组合系数知, 碳环上 p_z 轨道对晶体轨道的贡献占 65% 以上, 可见 3 是一个较好的 π 电子体系。

载流子来自部分电子由 MTDTYPY 分子柱的 HO 能带转移到 CHL 柱的 LU 能带, 一对 MTDTYPY 与 CHL 分子间的电荷转移量为 0.60^[1], 故 Fermi 面在 $\alpha=0.30$ 处分别通过 MTDTYPY 及 CHL 分子柱的 HO 及 LU 能带。对此二能带的前者有 $(d^2E/dk^2)_{k_F} < 0$, 故应为空穴导电; 对于后者有 $(d^2E/dk^2)_{k_F} > 0$, 故应为电子导电。

能带结构的其它方面可由图 2 得知, 由于篇幅所限, 此处不作更详细讨论。

电导率的比较与讨论

下面, 由计算所得电子能带结构的信息, 对前述三种晶体的电导率进行估算和比较, 对 $\sigma_1 \cdot 10^8 \sim \sigma_2 \sim \sigma_3$ 的现象作出合理的解释, 并对其导电机理进行讨论。

电荷转移复合物晶体的电导率可表示为

$$\sigma = \sigma_D + \sigma_A = n_D e \mu_D + n_A e \mu_A \quad (1)$$

而对于本征半导体类型的晶体则有

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = n_n e \mu_n + n_p e \mu_p \quad (2)$$

n , e 及 μ 各为载流子的浓度、荷电量及迁移率。下标 D 及 A 表示电子施体及受体, n 及 p 表示半导体类型。

载流子浓度 2 及 3 是电荷转移复合物晶体, 如前述。载流子浓度则等于相应的电荷转移量。若以每 cm^3 内载流子数表示, 则 2 的电子施体及受体分子柱内载流子浓度均为 $1.19 \times 10^{21} \text{ carr/cm}^3$, 而 3 两分子柱中载流子浓度均为 $1.12 \times 10^{21} \text{ carr/cm}^3$ 。

1 无柱间净电荷转移, 载流子来自电子由价带至导带的热激发, 类似本征半导体的情况, 其浓度可表示为^[4]

$$n_n \approx n_p = \sqrt{N_- N_+} e^{-E_g/2k_B T} \quad (3)$$

$$N_- = \frac{2(2\pi m_-^* k_B T)^{3/2}}{h^3}; \quad N_+ = \frac{2(2\pi m_+^* k_B T)^{3/2}}{h^3}$$

E_G 为能隙, k_B 为 Boltzmann 常数, m_-^* 及 m_+^* 各为电子及空穴的有效质量, h 为 Planck 常数, T 为绝对温度. 为估算载流子浓度, 将电子及空穴的有效质量近似地用电子质量来代替不会导致结果有数量级的差别. 对于 **1**, $E_G = 0.15 \text{ eV}$. 在 $T = 300 \text{ K}$ 时, 得到 $n_n = n_p = 2.4 \times 10^{13} \text{ carr/cm}^3$.

载流子迁移率 Fröhlich 与 Sewell 由能带理论得到^[5]

$$\mu = \frac{e\tau(E_F)L^2(\Delta E)^2}{\hbar k_B T} \quad (4)$$

τ 为弛豫时间, L 为导电方向晶胞长度, ΔE 为能带宽度, $\hbar = h/2\pi$, 其余符号意义同前. 由固体物理学^[4]知 τ 与 (dE/dk) 有如下关系

$$\tau = \frac{A}{B} \left(\frac{dE}{dk} \right) \quad (5)$$

A 与各原子量及平均弹性波速等参数有关, B 与包含总跃迁几率的加和项有关, 对于准一维晶体其具体形式见文献[6].

当能带很窄时 ($\Delta E \sim 10^{-2} \text{ eV}$), 如 **1** 以及 **2** 的 TCNQ 分子柱的情况, 能带机理 (Bloch-type condition) 将不能反应实际情况, 而载流子的迁移主要服从跳跃 (hopping) 机理^[7]. 与能带机理及跳跃机理相应的载流子迁移率 μ_B 如式(4)所述; 而 $\mu_H = (eL^2/k_B T) \nu_0 e^{-s/k_B T}$ ^[4]. 此二机理虽不同, 但通过 Heisenberg 测不准原理的基本关系式, 可得 $(\Delta E)^2 \tau / \hbar^2 \simeq 1/\tau = \nu_0 e^{-s/k_B T}$, 因而 μ_B 及 μ_H 可以通维象的数学表达式等效地相互转换^[8]. 此处, 我们将 **1** 的 M 柱以及 **2** 的 TCNQ 分子柱的载流子迁移率也维象地用能带理论的相应表达式来处理.

对于 **2** 及 **3**, Fermi 面在 k_F 处通过各有关分子柱的前线能带, τ 中的因子 $(dE/dk)_{k_F}$ 可以直接求出. **1** 则不同, Fermi 面从能隙中间通过. 我们近似地将载流子的有效质量 m_+^* 及 m_-^* 视为电子质量 m , 并将它们视为准自由电子以对 $(dE/dk)_{k_F}$ 进行估算. 此时有

$$\left(\frac{dE}{dk} \right)_{k_F} = \left(\frac{\hbar^2 k}{m} \right)_{k_F} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{m}} \hbar \sqrt{E_F} \quad (6)$$

E_F 为 Fermi 能值. 由此得到的 $(dE/dk)_{k_F} = 8.68 \times 10^{-1} \text{ eV} \cdot \text{\AA}$.

综合前面所述, 晶体电导率可表示为

$$\sigma = \frac{Ae^2}{B\hbar^2 k_B T} n \left(\frac{dE}{dk} \right)_{k_F} L^2 (\Delta E)^2 \quad (7)$$

若近似认为本文讨论的三种晶体的 A 以及 B 都分别相等, 并将 A , B 等参量合并于常数 C 中, 则有

$$\sigma = C n \left(\frac{dE}{dk} \right)_{k_F} L^2 (\Delta E)^2 \quad (8)$$

$$\sigma' = \sigma / C = n \left(\frac{dE}{dk} \right)_{k_F} L^2 (\Delta E)^2 \quad (8')$$

实际计算得到的 σ' 及有关各量示于表 1.

由表 1 看出:

(1) 由实验测定的 $\sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3 = 3.4 \times 10^{-8} : 1 : 1.40$; 由计算得到的 $\sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3 = 3.75 \times 10^{-10} : 1 : 1.15$. 考虑到计算模型的简化, 例如未考虑分子柱间相互作用, 以及计算中采取的各种近似, 再考虑到 EOMO 方法的近似程度; 从实验测定方面, 考虑到晶体缺陷的影响及电导率测定中的困难, 通常各实验室的报道都有一定差别, 上述三种晶体电导率的计算值与测定值的相符程度可以认为是满意的.

表 1 晶体 1, 2 及 3 与电导率有关诸量的比较

晶 体	α -MTDTPY·TCNQ		β -MTDTPY·TCNQ		MTDTPY·CHL	
分子柱	混合分子柱		MTDTPY	TCNQ	MTDTPY	CHL
能 带	HO	LU	HO	LU	HO	LU
$n(D)$ (carr/cm ³)	2.4×10^{13}		1.2×10^{21}		1.1×10^{21}	
$n(A)$ (carr/cm ³)		2.4×10^{13}		1.2×10^{21}		1.1×10^{21}
ΔE (eV)	5.3×10^{-2}	5.3×10^{-2}	4.8×10^{-1}	6.9×10^{-2}	4.9×10^{-1}	4.2×10^{-1}
$(\Delta E)^2$ (eV) ²	2.8×10^{-3}	2.8×10^{-3}	2.3×10^{-1}	4.8×10^{-3}	2.9×10^{-1}	1.7×10^{-1}
L (Å)	7.9	7.9	8.7	8.7	7.5	7.5
α_F			3.5×10^{-1}	3.5×10^{-1}	3.0×10^{-1}	3.0×10^{-1}
$(dE/dk)_{k_F}$ (eV·Å)	8.7×10^{-1}	8.7×10^{-1}	9.6×10^{-1}	1.1×10^{-1}	8.4×10^{-1}	7.2×10^{-1}
σ/C (eV ³ ·Å ³ /cm ³)	3.8×10^{12}	3.8×10^{12}	2.0×10^{22}	4.9×10^{19}	1.5×10^{22}	7.9×10^{21}
σ/C (eV ³ ·Å ³ /cm ³)	7.5×10^{12}		2.0×10^{22}		2.3×10^{22}	

$$\sigma = C \cdot n \cdot (dE/dk)_{k_F} \cdot L^2 \cdot (\Delta E)^2; (dE/dk)_{k_F} = (L/2\pi) (dE/d\alpha)_{\alpha_F}.$$

(2) 2 中 MTDTPY 分子柱对电导率的贡献比 TCNQ 分子柱的贡献大 3 个数量级, 这是因为 TCNQ 柱的 LU 能带很窄, $\Delta E = 6.9 \times 10^{-2}$ eV, 使得相应的 $(dE/dk)_{k_F}$ 及 ΔE 都比 MTDTPY 柱的有关量小得多, 并且跳跃机理在载流子迁移中起主要作用. 在有 TCNQ 分子柱的晶体中, TCNQ 对电导率贡献不起重要作用的情况尚不多见. 在 3 中, 分子柱 MTDTPY 与 CHL 对电导率贡献之比为 2:1, 两个分子柱的贡献都重要. 在不含 TTF 及 TCNQ 类型的电荷转移复合物晶体中, 室温电导率达到导体程度的还较少见. MTDTPY·TCNQ 及 MTDTPY·CHL 两种有机分子晶体导体的发现, 对寻找新的有机导体开拓了又一途径.

志谢: 在推算晶胞立体构型时, 得到竺迺珏教授和郭芳同志的热情帮助. 在此深表谢意.

参 考 文 献

- [1] Nakasuj, K.; Sasaki, M.; Kotani, T.; Murata, I.; Enoki, T.; Imaeda, K.; Inokuchi, H.; Kawatomo, A.; Tanaka, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 6970.
- [2] Whangbo, M.-H.; Hoffmann, R.; Woodward, R. B.; *Proc. Roy. Soc. (London)*, **1979**, *A 366*, 23.
- [3] Hoffmann, R., *J. Chem. Phys.*, **1963**, *39*, 1397.
- [4] 黄 昆, 韩汝琦, “固体物理学”, 高等教育出版社, 北京, **1988**, 第 275, 325 页.
- [5] Frohlich, H.; Sewell, G. L., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **1959**, *74*, 643.
- [6] 张启元, 严继民, 中国科学, (B), **1990**, 123; Zhang Q.-Y.; Yan J.-M., *Science in China*, B, **1990**, *33*, 1163.
- [7] Ladik, J. J., “*Quantum Theory of Polymers as Solids*”. Plenum Press, New York **1988**, Chap. 9.
- [8] Yan, J. -M., *Solid State Comm.*, **1989**, *71*, 135.

Electronic Energy Band Structure of Charge Transfer Complex Crystals MTDTPY·TCNQ and MTDTPY·CHL and the Relations Between the Band Structure and the Electrical Conductivity

Zhang, Qi-Yuan* Yan, Ji-Min

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080)

Abstract

The electronic energy bands of charge transfer complexes α -MTDTPY·TCNQ (**1**), β -MTDTPY·TCNQ (**2**) and MTDTPY·CHL (**3**) were calculated by tight binding EHMO. In **1**, the electron donor, molecule MTDTPY, and the electron acceptor, molecule TCNQ, form a quasi one-dimensional mixed molecular column with alternative packing, and there is no net intercolumn charge transfer. The energy gap $E=0.15$ eV. The charge carriers are created by thermo-exciting from band E_{H0} to E_{LV} . As for **2** and **3**, the electron donor, molecule MTDTPY and electron acceptor, molecules TCNQ and CHL appear in relatively separated quasi one-dimensional molecular columns respectively. Charge carriers mainly come from inter-column charge transfer. Based on the calculated structure of energy bands and according to the equation of the migration of charge carriers of Frohlich-Sewell, the proportion of the room temperature electrical conductivities for these crystals is $\sigma_1:\sigma_2:\sigma_3=3.75\times10^{-10}:1:1.15$, and it is fundamentally coincide with the relevant experimental results. In **2**, the ratio of contributions of molecular column MTDTPY (D) and TCNQ (A) to electrical conductivity is $\sigma_D:\sigma_A=10^3:1$, and for **3**, the corresponding ratio of MTDTPY (D) and CHL (A) is $\sigma_D:\sigma_A=2:1$. Besides, the migration mechanisms of charge carriers of these crystals have been discussed.