

通过对光学双稳性的研究有助于人们加深对突变现象的认识；突变理论也可用来分析研究在光学双稳态中各物理量的定量关系。

综上所述光学双稳态的研究涉及激光和现代光学理论和技术的各个方面，是一个边缘性的研究课题，必须引起足够重视。研究光学双稳态的历史很短，目前尚处于基础理论研究阶段，下一步除了发现新原理、探索新器件之外，尚须在研究器件的稳态特性基础上进一步研究器件的动态特性，如开关时间，“临界延迟”效应等，特别是要研究集成的双稳器件，解决制造工艺问题，探索光学双稳态的各种可能的应用。

参 考 文 献

- [1] A. Szöke et al., *Appl. Phys. Lett.*, **15**(1969), 376; E. Spiller, *J. Appl. Phys.*, **43** (1972), 1673.
- [2] S. L. McCall et al., *J. Opt. Soc. Am.*, **65**(1975), 1184; H. M. Gibbs et al., *Phys. Rev. Lett.*, **36** (1976), 1135.
- [3] F. S. Pellber et al., *Appl. Phys. Lett.*, **28**(1976), 731; J. H. Marburger et al., *Phys. Rev. A*, **17** (1978), 335.
- [4] T. Bischofberger et al., *Appl. Phys. Lett.*, **32** (1978), 156; T. Bischofborgor et al., *Phys. Rev. A*, **19**(1979), 1169.
- [5] P. W. Smith et al., *Appl. Phys. Lett.*, **30**(1977), 280; P. W. Smith et al., *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-14** (1978), 207.
- [6] E. Garmire, *Appl. Phys. Lett.*, **32**(1978), 320.
- [7] P. W. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, **34**(1979), 62.
- [8] E. Garmire et al., *Opt. Lett.*, **3**(1978), 69.
- [9] P. S. Cross, et al., *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-14** (1979), 577.
- [10] A. Schnapper et al., *Opt. Commun.*, **29**(1979), 364.
- [11] W. Sohler, *Appl. Phys. Lett.*, **36**(1980), 351.
- [12] J. Albert et al., *J. Opt. Soc. Am.*, **70**(1980), 1561.
- [13] H. M. Gibbs et al., *Appl. Phys. Lett.*, **30**(1977), 282.
- [14] D. A. B. Miller et al., *Appl. Phys. Lett.*, **35**(1979), 658; D. A. B. Miller et al., *Opt. Commun.*, **31** (1979), 101.
- [15] P. W. Smith et al., *Appl. Phys. Lett.*, **35**(1979), 846; P. W. Smith et al., *J. Opt. Soc. Am.*, **70** (1980), 658.
- [16] 李淳飞等, 哈尔滨工业大学学报, **1**(1981), 57.
- [17] 李淳飞等, 光学学报, **1**(1981), 167.
- [18] 李淳飞, 物理, **9**(1980), 99.
- [19] 李淳飞等, 光学学报, **1**(1981), 336.
- [20] J. H. Marburger et al., *Phys. Rev. A*, **17**(1978), 335; L. A. Ungiatio et al., *Phys. Rev. A*, **18**(1978), 238; S. T. Dembinski et al., *Phys. Rev. A*, **18** (1978), 1145; R. Bonifacio et al., *Phys. Rev. A*, **18**(1978), 2266.
- [21] Stuart A., *Optical Engineering*, **19**(1980), 478.

过渡族金属化合物中的电荷密度波

F. J. Di Salvo T. M. Rice

绝大部分化合物都可以结晶成规则形状的晶体。在这些晶体里，除了缺陷、杂质和晶界以外，晶胞无限循环重复。但是，在足够低的温度下，一些化合物晶胞之间的电子-离子相互作用，使这种规则排列产生小小的畸变，变得不稳定起来。在稳定的状态中，电荷密度^[1,2]、自旋密度^[3]或离子位置^[4]为长周期调制，这些调制的周期可能与基本晶格的周期是无公度的。结果，晶体有了两个独立的周期，不再是真正周期性的了。本文将集中讨论电子密度以及离子位置都出现周期变化的电荷密度波。

一、一维电荷密度波

大约二十年前，R. Peierls^[5]和H. Fröhlich^[6]首先提出，电荷密度波能降低金属的电子能量。他们考虑的是一维金属的特殊情况，这种金属的电子被限制在线性原子链上，仅能在一维范围里运动。这样，费米面由两个平行的平面组成。通过电子-离子相互作用，一种特定周期性的晶格调制（它的波矢正好等于这两个平面之间的间隔）将使费米面两端的电子态耦合起来。由于动量满足布喇格条件的电子被调制的晶格

所散射, 这个附加的周期性势能在费米面上产生了一个能隙, 费米面以下的电子态能量下降, 而费米面以上的电子态能量上升. 于是, 在低温下几乎所有能量下降的状态都被填满, 而能量上升的状态则是空的. R. Peierls 和 H. Fröhlich 用这种方法证明, 对于电荷密度波, 一维金属注定是不稳定的. 后来的工作表明, 这种不稳定并非仅仅限定在一维金属里. A. Overhauser 认为, 电子之间的库仑作用也能产生电荷密度波. 不过, 在我们要研究的材料里, 这是一个不重要的机理.

在过去一段时间里, 这些理论一直是些未经实验证明的谜. 然而, 在最近十多年里, 人们从许多化合物上观察到了电荷密度波, 重新对这一领域产生了兴趣. 有几种化合物实际上是一维结构, 例如铂氰酸钾, 简称 KCP. 而其它的一些化合物 (TaSe_2 , NbSe_2 , TaS_2) 则近似为二维结构. 大量的有机化合物在低温下也有电荷密度波. 不过, 我们就不在这里讨论了.

我们暂时将产生这种不稳定性的微观起源撇开, 先来详细地讨论电荷密度波的现象. 假定有一串均匀排列的原子, 其间距为 a , 设下列方程给出晶体的电荷密度

$$\rho(\mathbf{x}) = \rho_0(\mathbf{x})[1 + \rho_1 \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x} + \varphi)], \quad (1)$$

即每一离子上的电荷密度按正弦调制, 如图 1 所示. 参数 ρ_1 为电荷调制的振幅, \mathbf{Q} 是它的波矢量, 位相 φ 表示电荷密度波相对于基本晶格的离子位置. 例如, 将电荷密度波移动距离 \mathbf{u} , 完全等于从 φ 相到 $\varphi + \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}$ 相的变化.

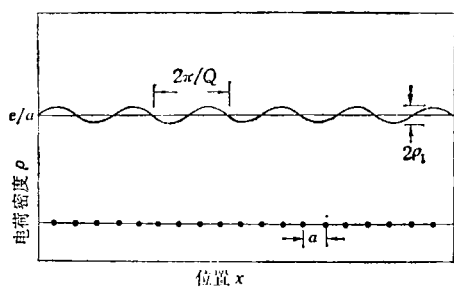


图 1 在一种一维金属中的一个电荷密度波(曲线表示传导电子的正弦调制密度; 轴上的点表示离子, 不均匀电子密度引起的力使晶格产生微小的畸变)

电荷调制使每一个离子经受一个不同的位

势, 这些位势的合力又将每一个离子移动到一个新的平衡位置上去. 离子位移调制的形式为

$$u_n = u_0 \sin(nQa + \varphi), \quad (2)$$

这里 n 是整数, 用来确定离子位置. 如果晶体不破裂, 振幅 u_0 就必须比 a 小. 离子位移与电子密度是异相的. 要想知道为什么会这样, 就必须注意: 离子两边的电荷差使离子受力, 因此也导致了离子的位移(例如, 当离子位于电荷密度波极大值的时候, 其电荷调制左右对称, 这个离子不受力, 也不运动).

有可能用电子衍射、X 射线衍射或者中子衍射来检测晶格格点的调制. 出现与基本晶格的每一个布喇格矢量 \mathbf{G} 相隔 $m\mathbf{Q}$ 的新衍射斑点. 这里 m 是整数. 这些新的衍射斑点的位置可以用来测定电荷密度波的周期 $2\pi/Q$. 对小 u_0 来说, 衍射斑的强度与 $[(\mathbf{G} + m\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{u}_0]^{2m}$ 成正比. 贝尔实验室的 J. Wilson, F. J. Di Salvo 和 S. Mahaja, 以及伦敦帝国学院的 C. R. Scruby, P. M. Williams 和 G. S. Parry 用电子显微镜首先在层状化合物上观察到了衍射斑点, 并将这些衍射斑点的出现与低温下出现的各种电子特性反常联系起来. 图 2 为这些新的电子衍射斑点. R. Comes, M. Lambert, H. Launois 和 H. R. Zeller 用 X 射线衍射法在一维化合物 KCP 里观察到了类似的衍射斑点.

从这些最初的电子衍射实验来看, 当温度下降, 这些材料就发生相变, 同时低温相出现电荷密度波. 然而, 电子的多次散射使人们难以根据散射强度来测定电荷密度波的振幅, 即使电子衍射本身对极小的位移非常灵敏也无济于事. 相反, 中子和 X 射线从原子上的散射是微弱的, 所以它们的多次散射问题不大. 因此, 可以很容易地利用中子散射振幅和 X 射线散射振幅来测定晶格调制的振幅 u_0 . D. Moncton, J. Axe 和 Di Salvo^[8] 用中子散射研究了 2H-TaSe_2 . 他们的研究表明, 在起始温度以上(这里的 $T_0 = 122\text{K}$), 衍射图上没有出现衍射斑点. 低于这个起始温度, 随着温度的降低, 衍射斑点的强度开始急剧增加, 然后变平, 如图 3 所示. 其它化合物也有类似的行为, 只是 T_0 值不同, 层

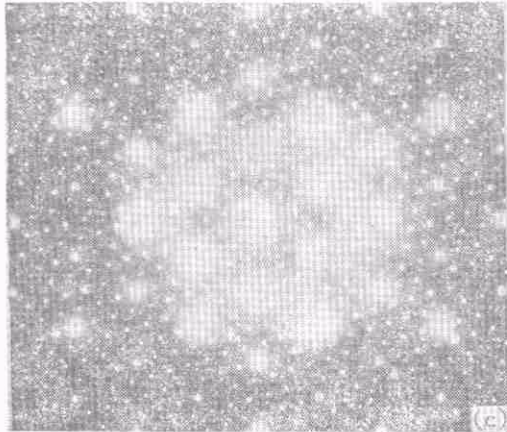
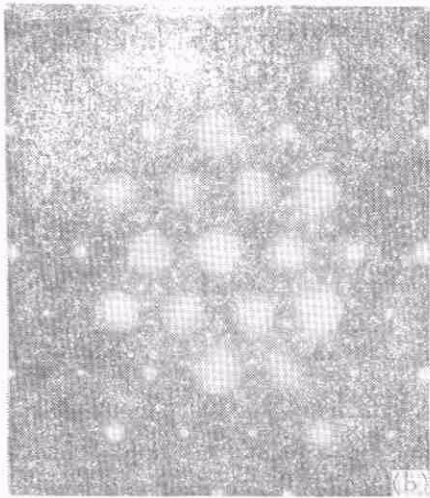
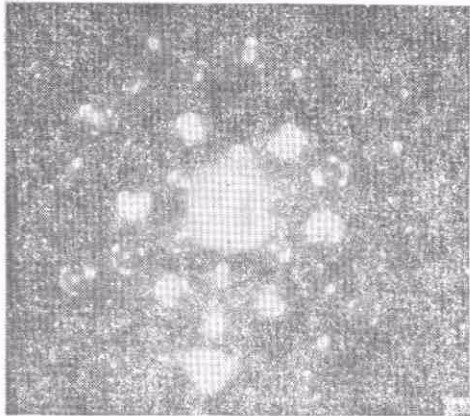


图2 各种晶体多形体的电子衍射图
(a) $1T-(Ta_{0.4}Nb_{0.4})S_2$; (b) $4Hb-TaS_2$; (c) $1T-TaSe_2$
[每个图的中心亮点都是由布拉格散射造成的,图(a)连接的条纹和点是由一个无公度波引起的,其它图中的衍射卫星小斑点是由有公度电荷密度波引起的]

状化合物的 T_0 值从 30K 到 600K 不等。

图 3 里的数据反映了 $2H-TaSe_2$ 电荷密度波

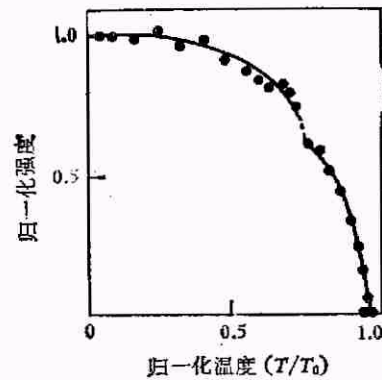


图3 在相变温度以下,用中子衍射在 $2H-TaSe_2$ 上观察到的一级衍射卫星斑点的强度

(虚线表示从无公度波到有公度波的转变)

的另一个有意思的现象。在低温下,电荷畸变的波矢量 Q 与晶格波矢量是有公度的,为倒格矢量 α^* 的三分之一。在 90K 时, Q 值急剧变化,在图上表现为衍射强度下降, Q 值突然由 $\alpha^*/3$ 变为 $\alpha^*/3 + q$ 。在 T_0 时, q 为 $-0.02\alpha^*/3$,随着温度的下降, q 变小,到 90K 时 q 值突变到零。

当电荷密度波与晶格波矢量是有公度的时候,电荷和原子位移的畸变仅仅使晶体的晶格变得更大。具体地说,如果 $Q = \alpha^*/3$ 时,则新晶胞是旧晶胞的三倍,晶体仍然是周期性的。当 Q 与晶格波矢量是无公度的时候,那么任何晶胞都不可能同时包含电荷密度波和基本晶体结构的准确周期,材料也就不再是周期性的了,整个样品就是一个晶胞。

尽管这些实验能够指出离子的运动,它们却无法直接指出每个离子上局部电荷被调制。要测定这个局部电荷,需要一种对传导电子分布灵敏的探测器。X 射线光谱就是这样一种探测器,因为通过测量一个离子实的能级的绝对能量,它能取样给出离子的局部电子环境。贝尔实验室和 IBM 的一些研究组用这种技术证明,在室温条件下, $1T-TaSe_2$ ($T_0 = 600K$) 里存在着大约为每个原子一个电子电荷的调制,好象不同的钽离子具有从 Ta^{2+} 到 Ta^{3+} 不同的价。在同样的温度下,离子的最大位移为 0.23 埃 ($Ta-Ta$ 层内间距为 3.3 埃)。核磁共振是另一种能够提供电子密度信息的探测器。核磁共

振频率不仅取决于外加磁场,而且还取决于传导电子的自旋和轨道矩所引起的内磁场.这些磁场使每个核子的共振频率都产生了小小的移动,称为“奈特位移”.这种位移与每个核子的传导电子密度成正比.另外,如果核自旋大于二分之一,那么,由于局部电场引起的核四极矩的分裂,卫星斑可能在主共振附近出现.贝尔实验室的 E. Ehrenfreund 和 A. Gossard 以及 Synyar 的 F. Gamble 利用奈特位移和电子数据,估计 2H-NbSe 的电荷调制 $2\rho_1/\rho_0$ 为百分之十左右. 2H-NbSe 的起始温度为 33K,因而看起来 ρ_1 是以 T_0 来量度的.

二、朗道理论

朗道理论可以有效地(尽管只是根据经验)描述二级相变或者弱一级(小潜热)相变^[9].其主要思想是存在着一个序参数.高于相变温度 T_0 ,序参数为零.在二级相变里,当温度低于 T_0 ,序参数就会从零平稳地增大.在本文讨论的情况里,序参数可能就是传导电子的电荷密度本身,或者说就是晶格畸变.描述电荷密度波,除了必须用它的振幅以外,还要用它的位相.因此,我们根据电荷密度引进一个复数序参数 ψ .

$$\rho_1(\mathbf{r}) \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} + \varphi) = \text{Re}[\psi(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{r}/3)]. \quad (3)$$

我们所研究的材料, \mathbf{Q} 约为 $\mathbf{a}^*/3$, 所以 $\psi(\mathbf{r})$ 只是在空间缓慢变化.

朗道认为,正常态(未畸变态)与畸变态之间自由能的差可以写成序参数的幂级数.由于随温度上升接近转变温度,序参数的量接近零,所以 T 接近 T_0 时,只须保留级数的前面几项.另外,只有在未畸变晶体对称操作中不变量的项才不为零.根据这些规律,在 2H-TaSe₂ 中,电荷密度波的正常态与畸变态之间自由能的差 ΔF 为

$$\Delta F = \int d^3\mathbf{r} [a(T - T_0)|\psi(\mathbf{r})|^2 + b|\psi(\mathbf{r})|^4 + c|(\nabla - i\mathbf{q})\psi(\mathbf{r})|^2$$

$$+ d\text{Re}|\psi^3(\mathbf{r})|],$$

系数 a 到 d 都是唯象常数.如果 $\psi \neq 0$, a 和 b 为正数,且 $T < T_0$,这个展开式的前两项就能产生一个比未畸变态能量更低的基态($\Delta F < 0$).当波矢量无公度($\mathbf{Q} = \mathbf{a}^*/3 + \mathbf{q}$)时,第三项为极小,而最后一项表示使波矢量有公度($\mathbf{Q} = \mathbf{a}^*/3$)所得到的能量.最后两项的相互关系决定了有公度-无公度相变的出现及其性质.假定有两个最简单的选择:

▶ $\psi(\mathbf{r}) = \psi_0 \exp(i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} + \varphi))$, 它相当于一个 $\mathbf{Q} = \mathbf{a}^*/3 + \mathbf{q}$ 的简单无公度波;

▶ $\psi(\mathbf{r}) = \psi_c e^{i\varphi}$ 它表示有公度波.

在这两种情况下,对于波的振幅 ψ_0 或 ψ_c 以及波的位相 φ , ΔF 都为极小.在前一种情况下,当 $T < T_0$ 时,自由能密度为

$$\Delta F/V = a^2(T - T_0)^2/4b.$$

注意最后两项对 ΔF 的贡献为零,所以自由能与位相 φ 的选择无关.当电荷密度波周期与晶格周期无公度时,电荷密度波位于晶格的任何地方都一样.

在有公度的情况下,最后一项强制地选择为 $\cos 3\varphi = \pm 1$,我们说位相被“钉扎”住了.这时,自由能的差采取比无公度的波更为复杂的形式.将其自由能加以比较,就能决定哪个相是稳定的.在这个模型里,相变是一级相变.

Moncton, Axe 和 Di Salvo 在研究 2H-TaSe₂ 中子散射时注意到:接近有公度态时,谐波的出现能修改无公度态.他们指出,如果序参数的形式是

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0 \exp(i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} + \varphi)) + \psi_1 \exp[-2i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} + \varphi)],$$

即使是无公度态,晶体也能从锁定项获得能量,而向有公度态的转变仍然是一级相变. W. L. McMillan^[9] 意识到,考虑一个位相变量 $\varphi(\mathbf{r})$,从而导致大量谐波,就可以得到一个更低的自由能.实际上,这个仅仅有位相变化的问题是能够得到准确的解决的.三十年前, F. C. Frank 和 J. H. van der Merwe^[10] 在另一种形式上找到了一个用不完全椭圆函数表示的解.这个解的主要特点是有一个连续朝有公度态的相变;

而在接近相变时,存在着一些被位相经过 $2\pi/3$ 急剧变化的区域隔开的有公度区. McMillan 用“非公度”来形容位相上的这些“纽折”. 最后的图相是一个连续相变过程, 是随着非公度数的连续减少而进行的. 把振幅调制和动力学效应包括进去也不会改变这个图相^[11,12]. 在 2H-TaSe_2 里, 有三个其 Q 矢量彼此相差 120° 的电荷密度波共存. 这样, 在几个方向上都呈周期性的结构, 很象是晶体里原子的三维周期性. 在这个模型里包含了这三个波矢量就恢复了一级相变^[13].

可以证明, 当低阶的有公度电荷密度波的位相很容易地固定在晶体晶格上, 锁定项的强度随超晶格晶胞的不断增大而指数下降. 那么, 究竟是什么决定了无公度电荷密度波的位相呢? 杂质与电荷分布的畸变有密切的联系. 以一个有吸引势的杂质为例, 电荷密度波的一个极大值与这个杂质重合是有利的, 它会使杂质和位相 φ 产生线性耦合. 这种现象与晶体外来杂质原子的情形大不相同. 外来杂质原子仅与形变或者应变产生耦合, 而形变和应变又是由位相的导数所决定的. 这两种情况的相似之处是晶格相当于衬底, 人们所要处理的是在由杂质决定的不完善衬底上的结晶过程. Brookhaven 实验室的 Y. Imry 和 Sheng-Teng Ma 以及 La Jolla 的 L. Sham 和 B. Patton 指出, 这种线性耦合实际上能破坏与电荷密度波有关的三维长程有序. 有一种量纲理论说明了这种情况是怎样产生的. 假设位相变量的范围标度为 L , 那么一个体积为 L^3 的自由能就有两个项: 一是与 L 成正比的正梯度项引起的排斥项; 二是杂质贡献的一个吸引项. 由于杂质是随机分布的, 由于无法控制位相以利用所有的杂质, 平均耦合能与杂质数目的平方根成正比, 或者与 $L^{1.5}$ 成正比. 显然, 当这两个项平衡, 使平均耦合能为极小时, 也就决定了短程有序的范围标度. 上述理论用于一维和二维晶体, 结果也一样. 所有这些理论都表明位相的局部值受到杂质的钉扎.

能否使电荷密度波运动并且传导电流? 这

种想法可以追溯到有关电荷密度波的一些最早期的工作. 在 Fröhlich 早期的文章中, 他就曾经试图根据电荷密度波建立一套超导理论. 他的论点是: 一维金属在零度出现的周期性畸变完全截断了费米面. 这样, 简单的粒子态消失了. 然而, 如果移动所有的电子, 也就移动了电荷密度波本身, 而且还不损失形成电荷密度波时所得到的能量. 移动无公度的电荷密度波不存在阻碍, 所以 Fröhlich 期待有电荷密度波的情况将会是高导电性的. 换句话说, 就是把这种传导率理解成是由位相的集体模式“相位子”引起的. 这些相位子就是电荷畸变分布的振动模, 即电荷密度波本身的振动模. 纵声频声子模的长波极限描述了电荷密度波的平动自由度. 不过, 正如我们所见, 位相是被电荷密度波与晶格的有公度性或者杂质钉扎住的. 也就是说, 对于振动, 有一个局部恢复力, 或者是一个阻碍电荷密度波运动的势垒. 因此, 我们得出如下结论: 一维晶体的畸变是绝缘的, 而不是传导的. 位相的振动应当是红外激活低频模式. Brown-Boveri 的 P. Bruesch, S. Strassler 和 H. R. Zeller 对 KCP 红外反射率的研究都确切无疑地证明了这一点.

实际上我们所做的论述并不完全, 因为一个电荷密度波传输电流时, 相关的位相调制就会产生局部电荷积累, 而在 KCP 之类的晶体中产生一些长程力. 虽然这些力会对结果有些影响, 但是它们却并不改变杂质对畸变态的传导性有很大影响这一基本结论. 几个研究组用中子散射的方法研究了 KCP, 都观察到了长程力和杂质的影响.

目前人们正在积极探索的另一个问题是电场使电荷密度波不再钉扎在晶格上, 有使其位相自由的可能性. 这种“脱钉”会产生一个反应外场的非线性电流. Nai-Phuan Ong 和 P. Monceau 在 0.1 伏厘米的低电场下从 NbSe_3 晶体上观察到电流严重偏离欧姆定律的现象, 可能就是由于这种机理造成的. 贝尔实验室的 Patrick Lee 和 Maurice Rice 估计了从杂质位置上脱钉的无公度电荷密度波所需要的电场, 并

且发现脱钉场可能就是这样低。

三、微观理论

讨论了无公度晶格畸变的唯象理论和实验结果以后，我们来研究一下形成电荷密度波的微观机理。Peierls^[5]和Fröhlich^[6]最初提出的模型是最简单的模型。在一维金属中，他们考虑了由于离子使无相互作用的电子在势场中运动，这样用平均场近似，可以很容易地解决这个问题。尽管这种方法忽视了对一维金属相当重要的涨落效应，但是它却抓住了多维金属的物理本质。

沿着一个等原子间距的链运动的、波数为 k 的电子，它的能量为 $\epsilon(k)$ 。在零度 K 时，费米能 $\epsilon_F = \epsilon(k_F)$ 以下的状态是充满的，费米能以上的状态是空的。加上一个波矢量为 $Q = 2k_F$ 的周期势，在一级近似下，它与电子态在 $+k_F$ 和 $-k_F$ 处相耦合，所以在 ϵ_F 处的能谱上产生了一个能隙，如图4(a)所示。产生这种势的一个可能是晶体周期性畸变，如(2)式所示。电子总密度被调制，如(1)式。 ϵ_F 以下能隙附近的能态能量下降，能态被填满；而能量上升的能态变空，电子总能量下降。如果电子能量的改变大于晶格畸变的势能消耗，就会自发地出现一个电荷密度波。当温度为零时，不管电子-离子耦合多么微弱，在一维金属里总是出现这种畸变。随着温度的上升，一些电子将被热激发越过 ϵ_F 处的能隙。这样就降低了产生畸变态时

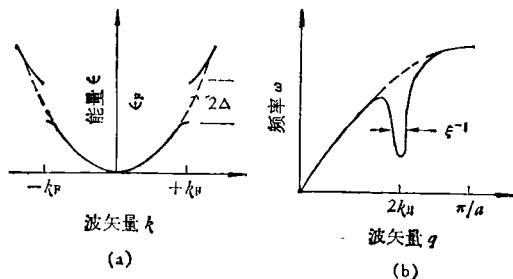


图4 在有电荷密度波存在的情况下的能量关系 (a) 在波矢量为 $2k_F$ 的晶格畸变情况下，能带在费米能 ϵ_F 上产生了一个能隙；(b) 在相变温度 T_0 以上，声频声子频谱 ω 靠近 $2k_F$ 明显下降 [在一个简单模型里，能量 $h\omega$ 在 T_0 降到零；能隙与产生的静态晶格畸变同时产生，见图(a)]

电子能量的变化。最后，达到了转变温度 T_0 ，能隙完全消失了。这种理论的数学结构与人们熟悉的巴丁-库珀-施里弗超导理论相同，但是比巴丁-库珀-施里弗理论早几年，是由Fröhlich和G. C. Kuper^[12]计算出来的。对于弱耦合，能隙符合巴丁-库珀-施里弗关系 $2\Delta = 3.5k_B T_0$ 。

超过相变温度，形成晶体和电荷畸变的过程仍然十分活跃。尽管这些过程不再引起晶格的稳定畸变，但是它们却使纵波声子出现反常行为，称为“巨科恩反常”。在这种反常里，随着波数的上升，通过 $2k_F$ ，声子能量下降。上述的简单模型预示，温度降到 T_0 ， $2k_F$ 处的声子能则降为零。低于 T_0 ，在 $2k_F$ 处声子能仍为零，这个声子被冻结成为一个静态畸变。然而实验发现，在大多数晶体里， $2k_F$ 处的声子能还未完全降到零，就出现了静态畸变（这种现象叫做“中心模问题”）。

迄今为止，人们所研究的所有材料都不是真正的一维结构，而是块状的三维晶体。然而有许多晶体的分子是直线或者平面排列的。这些分子引起了一些特征(如导电率)的强烈各向异性行为。在“准一维”系统里，一个方向上的导电率一般比其垂直方向的导电率大 10^3-10^5 倍。在“准二维”金属层状化合物里，各向异性比准一维系统的要小得多，与层平行的导电率一般是垂直方向上的三十倍。这些化合物都有一个反映晶体一维或二维特性的费米面。当费米面成一种可以使它上面的许多能态被同一个波矢量 Q 连接的形状的时候，最容易产生电荷密度波。图5(a)和(b)就是这类“套叠”表面。这样，波矢量为 Q 的周期畸变就将在费米面上 Q 连接的部分产生能隙。如果 Q 连接许多能态，那么在费米面上形成能隙所改变的能量可能会超过晶格畸变所需要的势能，晶格畸变就将是稳定的。

引起晶格畸变的稳定套叠费米面也影响电极化率 $\chi(q)$ 对波矢量的依赖关系。在一维物体里， $\chi(q)$ 在 $q = Q$ 点上呈对数发散。如果费米面套叠不完善，如图5(c)，电极化率就不会发散，并且只有在电子-离子相互作用足够大

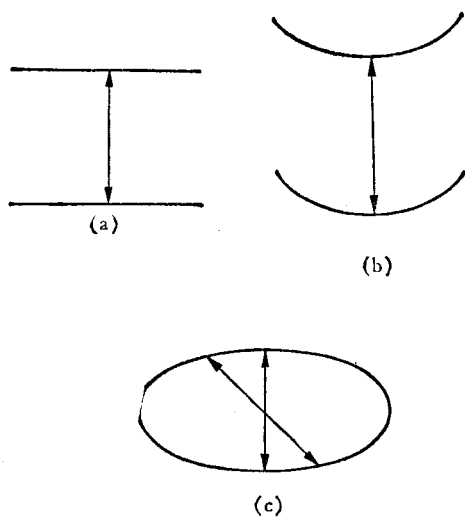


图5 费米面套叠[图(a),(b)为完全套叠的费米面部分区域,由代表波矢量的箭头连接起来,这种面引起了一个发散的极化率 $\chi(q)$; (c)为产生很大但又不发散的 $\chi(q)$ 的费米面]的情况下,电荷密度波才稳定. W. M. Lomer在研究铬金属时,首先证明了费米面的形状对于决定不稳定条件是很重要的. 在他研究的铬金属里,交换相互作用支配着电子-离子的相互作用,并且引起了一个自旋密度波.

在 T_0 和 T_0 以下产生电荷密度波的能隙也将改变晶体的所有热力学特征和输运特征. 例如,我们可以预言,比热在 T_0 时有一个有限跃变;它的大小受晶格畸变涨落的影响. 在 T_0 以下,电阻率可能会上升或者下降. 一方面,能隙使有效载流子密度下降,另一方面,费米面某些区域被消除可能会大大改变散射率. 在 T_0 以下磁化率也将下降,这是因为能隙将减少顺磁泡利磁化率,而泡利磁化率与费米面上的传导电子态密度成正比.

电荷密度波的相干长度大约是电荷密度波振幅能够明显变化的最小长度. 我们可以根据测不准原理估计出电荷密度波的相干长度 ξ : 电荷密度波影响的动量态范围 (Δk) 受 $\epsilon_F \pm \Delta$ 的限制. 这里 Δ 是电荷密度波引起的能隙. 如果与费米面相比 Δ 很小的话,受影响的动量态范围就与能隙成正比,也就是说,我们用线性关系来近似非畸变 $\epsilon(k)$ 关系. 在这种情况下, $\Delta k/k_F \approx \Delta/\epsilon_F$, 所以,位置的测不准量为

$$\Delta x = \xi = 1/\Delta k = \left(\frac{\epsilon_F}{\Delta}\right) \cdot \frac{1}{k_F}.$$

可以把电荷密度波的相干长度即 Δk 看作是科恩反常的宽度或电极化率峰的宽度.

假如 Δ 象我们所想象的那样比 ϵ_F 小得多,相干长度就比 $1/k_F$ 大. 平均场理论也就足以解释传导电子三维自由运动的系统,同时可以忽略序参数的涨落. 当相干长度与 k_F 同数量级时,即使是在三维晶体里,涨落也不能被忽视,平均场理论也就变得更加困难.

四、金属层状化合物

现在我们来举例研究一些金属层状化合物. 正如我们早先指出的,所观察到的物理特征反常的大小随 T_0 的增加而增加,或者说高于转变温度区上外推所得到的行为的偏离值随 T_0 的增加而增加. $2H-NbSe_2$ 在同类化合物中转变温度最低 (33K), 这里发现的反常大小可以用来估计类似化合物可能出现的各种反常. $2H-NbSe_2$ 的电荷密度波总是无公度的,其波长^[9]比 Nb-Nb 层内间距 3.3 埃的三倍还大百分之三左右. 在 4.2K 时,铌金属晶格畸变的振幅仅为 0.05 埃. 正如前面所指出的,电荷密度波的振幅 $2\rho_1/\rho_0$ 约为百分之十. 该畸变对晶体物理性能的影响甚小. 电阻率比在 T_0 以上外推所得到的电阻率增加大约百分之五. 比热在 T_0 有一小峰,高度为百分之五. 积分焓约为 0.2 焦耳/克分子.

一些转变温度较高的层状化合物,其物理性能十分复杂,例如 1T 结构和 2H 结构的 $TaSe_2$ 和 TaS_2 . 图 6 为电流方向平行于金属层的电阻. 两种 2H 结构的化合物具有相同的行为,在转变温度以下,电阻迅速下降. 注意,超过 T_0 , 电阻率约为 10^{-4} 欧姆厘米数级. 这一点我们以后再讨论. 1T 结构的性能就与 2H 结构的性能大不相同. 1T 结构的转变温度为 600K 左右,朝有公度态的转变为一阶相变,电阻率也随之大大增加. 正如对高转变温度所估计的那样,在 300K 和 300K 以下,电荷密度波的振幅接近

每个原子一个电子。

这两种 1T 结构的化合物还有一些有意思的性质, 证明了我们早先讨论过的一些理论观点. 1T-TaS₂ 费米面的截面与图 5 (c) 所示的截面类似. 所以 $\chi(q)$ 很大却不发散. 用不同电子数的过渡族元素就能改变 Q 值的大小, 如 1T-Ta_{1-x}Ti_xS₂, 这是费米面决定波长的最后一个证据.

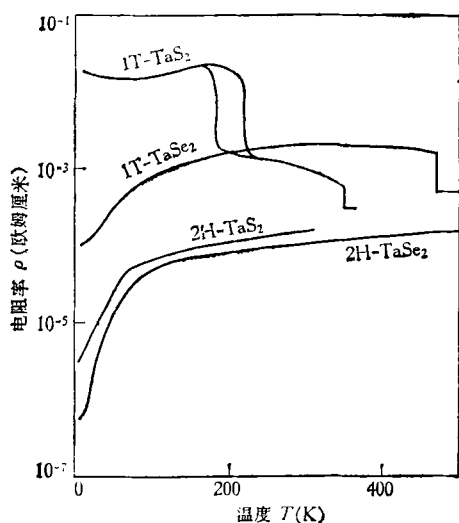


图 6 几种层状二硫属钽化合物的电阻率(它表示出了电荷密度波引起的反常现象, 注意两种多形体行为的差别)

测量到的 1T-TaSe₂ 的畸变波长为 12.2 埃, 非常接近 L. T. Mattheiss 的能态结构计算所预测到的值^[10]. 在 200K 以下达到有公度态以前, 1T-TaS₂ 有两个低于转变温度的相变, 这是一个有意思的特点. K. Nakanishi 和 H. Shiba 用朗道理论解释了这种双相变现象^[11].

在 T_0 以上, 所有出现电荷密度波的过渡族金属化合物, 其电阻率都是 10^{-4} 欧姆厘米或者更大些. 这比同样温度下铜金属的电阻率大两个数量级. 这样大的电阻率意味着, 传导电子的散射时间极短(大约为 20×10^{-15} 秒, 或者说其平均自由程只有几个原子距离. 这些值是电子-声子相互作用很大的过渡族金属所特有的. 它表明, 电子-声子的非相干散射率决定了这些金属的能量范围. 1T-TaS₂ 和 1T-TaSe₂ 之类材料的大畸变振幅还表明电子与声子之间的强烈耦合. 目前的理论只能解释具有弱耦合和特殊

费米面的金属里的电荷密度波, 完全强耦合的理论还有待以后的发展.

正如 W. McMillan 所指出的^[21], 层状化合物的相干长度很短, 即使是 2H-TaSe₂ 这类具有普遍转变温度的化合物也是如此. 人们进行过一系列的实验, 包括声频支声子的反常宽度以及接近 T_0 时晶格畸变的大涨落对比热的影响. 这些实验证明^[22], 2H-TaSe₂ 的 ξ 仅为 5 埃左右. 相干长度如此之短, 表明我们前面讨论过的简单模型不足以充分地解释所观察到的特性. 特别是转变温度和热动力学特征不能用电子激发越过能隙并伴随着电荷密度波而简单决定. 由于晶格畸变影响了很大一部分宽度约为 $1/\xi$ 的纵声频支声子, 所以声子熵的变化将对自由能产生重要作用.

电子晶格理论是一种古老的理论, 1934 年, E. Wigner 在他的电子气体经典论文中就曾经论述过. 尽管本文讨论的这些模型与 E. Wigner 的观点有几点不同之处, 实际上电荷密度波是在某些晶体内本身周期里形成的带电晶格, 是晶格里的晶格. 研究它们的动力学和运动对今后将是一个有意义的课题.

参 考 文 献

- [1] J. A. Wilson, F. J. Di Salvo, S. Mahajan, *Adv. Phys.* **24**(1975), 117; F. J. Di Salvo, in *Electron-Phonon Interactions and Phase Transitions*, T. Riste ed., Plenum, New York, (1977).
- [2] R. Comés, M. Lambert, H. Launois, H. R. Zeller, *Phys. Rev. B*, **8**(1973), 571.
- [3] A. W. Overhauser, *Phys. Rev.*, **128**(1962), 1437; A. Arrott, S. A. Werner, H. Kendrick, *Phys. Rev. Lett.*, **14**(1965), 1022.
- [4] M. Iizumi, J. D. Axe, G. Shirane, K. Shimaoka, *Phys. Rev. B*, **15**(1977), 4392.
- [5] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford Press (1955), 108.
- [6] H. Fröhlich, *Proc. Roy. Soc.*, **A223**(1954), 296.
- [7] A. W. Overhauser, *Phys. Rev.*, **167**(1963), 691.
- [8] D. E. Moncton, J. D. Axe, F. J. Di Salvo, *Phys. Rev. Lett.*, **34**(1975), 734; *Phys. Rev. B*, **16**(1977), 801.
- [9] W. L. McMillan, *Phys. Rev. B*, **12**(1975), 1187; **14**(1976), 1496.
- [10] F. C. Frank, J. H. Van der Merwe, *Proc. Roy. Soc.*, **A198**(1949), 205.
- [11] K. Nakanishi, H. Shiba, *J. Phys. Soc. Japan*, **43**

(下转 654 页)