

电荷密度波与准一维导体

郭 儒

(南开大学物理系)

近年来,人们对准一维导体产生了浓厚的研究兴趣.由于实验上新材料的不断出现和理论上一些概念的逐步形成,准一维导体已成为固体物理学中的一个重要研究领域.七十年代人们较多地研究的电荷转移有机盐 TTF-TCNQ,以及最近发现的过渡金属三硫化合物例如 NbSe₃ 和 TaS₃,都具有十分特殊的导电性能.它的深入研究具有很大的应用价值^[1].从结构上看,这种材料是由平行的原子或分子链组成的,导带中的电子被局域在各自的链条上,而链之间的相互作用比较弱.这样的结构使沿链方向的电导率比沿垂直方向的电导率高得多,因而表现出强烈的各向异性导电性,故称为准一维导体.具体地说,如果用 l_{\parallel} 和 l_{\perp} 分别表示平行于和垂直于链方向的电子自由程,准一维导体应满足如下要求:

$$l_{\parallel} \geq d_{\parallel}, l_{\perp} \ll d_{\perp},$$

其中 d_{\parallel} 是沿链原子间的距离, d_{\perp} 是链之间的原子间距.第一个条件意味着存在着相重叠的带,沿链方向有较高的电导率;第二个条件说明电子是局域在链上的.

准一维导体的导电特性,除了因结构引起的各向异性外,还表现出强烈的非线性.在这些材料中,存在着所谓佩尔斯(Peierls)转变温度,在该温度以上,其导电性与普通金属相似;在该温度以下,当外加直流电场超过某个阈值时,电导率随外场呈非线性变化,而当电场很强时,电导率又趋于饱和.此外,在 NbSe₃ 和 TaS₃ 材料中还发现,伴随着非线性电导现象还存在着周期性电流噪音,称窄带噪音(Narrow-band noise),如图 1 所示.实验上还发现,周期电流噪音中的基频率正比于平均电流密度.

准一维导体的这些导电特性,目前被广泛

物理

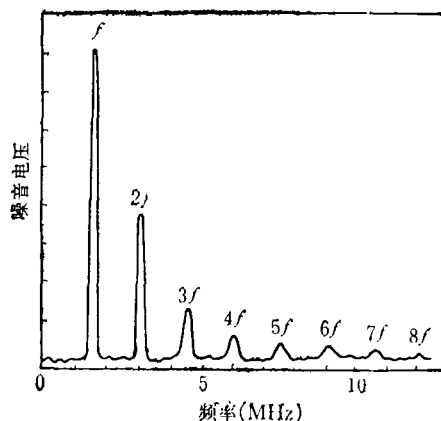


图 1 NbSe₃ 的窄带噪音谱

地认为是由于电荷密度波(CDW)参与导电的结果(有关这方面的最近评述见文献[2]).在一维材料中,由于佩尔斯失稳^[3],形成电荷的周期分布,即所谓电荷密度波.电荷密度波可通过 Fröhlich 滑动机制形成集体化的电荷运输^[4],从而引起非线性电导.阈值外场被认为是解钉(pinning)电荷密度波所必需的.窄带噪音是由于电荷密度波在周期势场中运动的结果.

一、佩尔斯失稳和电荷密度波形成

尽管很少有人把金属定义为“具有费米面的固体”,但是这仍然可能是给金属所下的定义中最有意义的定义,因为它表明了金属的主要特征.理由很简单,费米面的存在,意味着存在着未被占据的态,施加外电场会引起费米面附近占据态的变化,产生净向电流.这说明了金属的主要行为.如果把金属中的电子看作费米气体,基态则是由电子顺序填充到最高费米面上的状态.问题是这样的基态是否是最稳定的状态呢?在实际晶体中,由于存在电声相互作

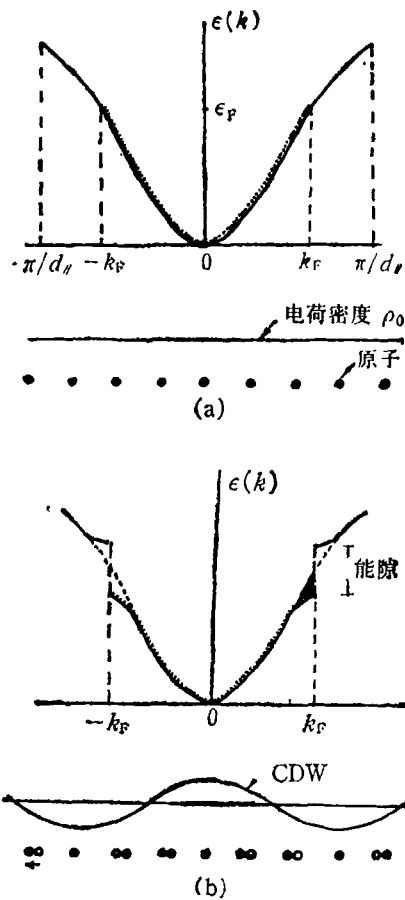


图2 一维电子气的佩尔斯失稳
(a) 未形变的点阵; (b) 具有能隙的形变点阵和 CDW

用, 原来这样的基态并不是最稳定的. 佩尔斯失稳就是这种基态不稳定的例子.

如果把一维导体中沿链方向的电子看成自由电子, 其能级如图 2 (a) 所示. 电子填充至费米能级 ϵ_F . 如果一维晶格获得了附加的周期波长为 $\lambda = \pi/k_F$ 的形变, 相应地会出现新的倒易矢 $2k_F$. 众所周知, 自由电子平面波在晶格中传播会发生布喇格反射, 使电子波形成驻波. 两种形式的驻波使电子聚积在不同的势区, 因而具有不同的势能值, 导致能隙的形成. 对于新的倒易矢 $2k_F$, $k = k_F$ 的电子波也会发生布喇格反射, 形成驻波分布, 导致新的能隙的产生, 如图 2(b) 所示. 新的布里渊区边界与费米面完全重合, 这将会降低占据态电子的能量, 提高未被占据的电子能量. 其结果是使电子系统的总

能量降低了. 当形变很小时, 电子系统下降的能量大于因佩尔斯失稳的形变能, 因此一维晶格因电声相互作用而出现的佩尔斯形变 (即以 $2k_F$ 波矢调制的形变) 在能量上是有利的. 当然, 所有这些讨论都是对零温度而言的.

关于佩尔斯失稳, 可以简单作理论上的说明^[5]. 假定一维晶格出现了以波矢 $2k_F$ 调制的形变扰动:

$$u(x) = \Delta \cdot \cos(2k_F x),$$

其中 $u(x)$ 是原子位移, 则电子所感受到的点阵位势应正比于该形变:

$$V(x) = A\Delta e^{i2k_F x}. \quad (1)$$

晶格中电子的波动方程在单电子近似下为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right)\psi = \epsilon\psi. \quad (2)$$

对于佩尔斯失稳现象, 只需考虑波函数中的两个主要分量(二分量子近似):

$$\psi(x) = a(k)e^{ikx} + a(k-2k_F)e^{i(k-2k_F)x}. \quad (3)$$

将(3)式代入(2)式后, 得

$$\left. \begin{aligned} (\lambda_k - \epsilon)a(k) + A\Delta a(k-2k_F) &= 0, \\ (\lambda_{k-2k_F} - \epsilon)a(k-2k_F) + A\Delta a(k) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

其中 $\lambda_k = \hbar^2 k^2 / 2m$. 如果 ϵ 满足

$$\epsilon^2 - \epsilon(\lambda_{k-2k_F} + \lambda_k) + \lambda_{k-2k_F}\lambda_k - (A\Delta)^2 = 0, \quad (5)$$

则(4)式有解.

当 $k = k_F$ 时, (5)式化为

$$(\epsilon - \lambda_{k_F})^2 = (A\Delta)^2,$$

从而有

$$\epsilon = \lambda_{k_F} \pm A\Delta, \quad (6)$$

能隙的宽度为 $2A\Delta$.

对于靠近新布里渊区边界的电子波矢 k ,

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{1}{2}(\lambda_{k-2k_F} + \lambda_k) \\ &\pm \left[\frac{1}{4}(\lambda_{k-2k_F} - \lambda_k)^2 + (A\Delta)^2 \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (7)$$

与形变有关的电子系统的能量是

$$\begin{aligned}
E(\Delta)_\pm &= 2 \sum_{-k_F}^{k_F} \varepsilon_k \approx -\frac{L}{\pi} \int_{-k_F}^{k_F} [v_F^2(k_F - k)^2 \\
&\quad + (A\Delta)^2]^{1/2} dk \\
&= -\frac{LE_F^2}{\pi \cdot v_F} \left\{ 1 + \frac{(A\Delta)^2}{E_F^2} \right. \\
&\quad \left. \times \ln \left(\frac{2E_F}{A\Delta} \right) + 0 \left[\left(\frac{A\Delta}{E_F} \right)^2 \right] \right\}, \quad (8)
\end{aligned}$$

其中 $v_F = \hbar^2 k_F / m$, $E_F = v_F \cdot k_F$. (8) 式表示了因在 $\pm k_F$ 处出现能隙, 电子系统减少的能量. 如果形变很小(即 Δ 很小), 那么电子系统下降的能量大于以 $2k_F$ 波矢调制的点阵形变能:

$$E(\Delta)_\pm = \frac{1}{2} c \Delta^2 \langle \cos(2k_F x) \rangle = \frac{1}{4} c \Delta^2. \quad (9)$$

由极小总能量(电子系统的能量加上弹性能), 可给出能隙的大小:

$$A\Delta = 2E_F \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right), \quad (10)$$

其中 $\lambda = 4AL/c\pi v_F$. 若令 $c = 2L\omega_{2k_F}^2/g^2$, 则

$$\lambda = \frac{2g^2}{\pi v_F \omega_{2k_F}^2}. \quad (11)$$

从上面计算不难得出结论, 在平均场近似下, 由于系统的电声相互作用, 一维晶格相对于以 $2k_F$ 为波矢的调制形变是不稳定的, 也就是说晶格出现以 $2k_F$ 为波矢的调制形变——佩尔斯形变, 这从能量上看是有利的. 调制形变的弹性能由电子系统能量的降低得到补偿, 于是晶格出现了永久性的周期性位移:

$$u(x) = \Delta \cos(2k_F x + \phi'). \quad (12)$$

形变后的周期 π/k_F 仅取决于电子的费米波矢 k_F , 与原晶格周期无关. 这两个周期之比为无理数时, 称为非公度 (incommensurate); 为有理数时, 则称为可公度 (commensurate). 相对于形变后的晶格正电荷背景和电子密度, 也出现同样的周期分布, 即形成以 $2k_F$ 为波矢的电荷密度波[图 2(b)]

$$\rho = \rho_0 \cos(2k_F x + \phi), \quad (13)$$

以保持晶格内的电中性, 其中 ϕ 是位相. 电荷密度波的形成也可以作这样的理解: $k = k_F$

的电子波在 $2k_F$ 调制的晶格中传播, 发生布拉格反射, 结果形成如 (13) 式所描述的驻波分布.

似乎佩尔斯失稳破坏了一维导体的金属导电性, 使其转变成半导体. 其实不然, 正如 Fröhlich 指出的那样, 由于系统的总能量仅仅依赖于调制的振幅 Δ , 而与调制的位相 ϕ 无关, 因此电荷密度波的位相相对于实验室坐标系具有平移不变性, 其结果电荷密度波可以自由地通过晶体, 使凝聚在上面的电荷作集体化的运动, 形成直流电流. 电子的这种集体化运动, 称为 Fröhlich 滑动. 不过在实际晶体中, 电荷密度波因受杂质或系统的可公度束缚而被钉扎, 从而处于某种有利的位形, 这就抑制了它的自由滑动. 为使电荷密度波参与导电, 必须先解除这种约束(解钉). 此外, 讨论电荷密度波在晶体中运动时, 还应当考虑阻尼作用.

二、电荷密度波运动和准一维导体导电特性

关于电荷密度波的输运过程, 近年来出现了各种模型, 大致可分为刚性的经典模型^[6], 考虑了内部自由度的修正经典模型^[7]和量子隧道模型^[8]. 其中最简单的模型是 Grüner 等人提出的刚性经典模型. 把电荷密度波视为刚性的经典带电粒子, 在钉扎的周期势场中, 其运动方程是

$$\ddot{x} + \frac{1}{\tau} \dot{x} + \frac{\omega_0^2}{Q} \sin Qx = \frac{cE}{m^*}, \quad (14)$$

其中 $1/\tau = \eta/M$, η 是阻尼系数; $\omega_0^2 = K/M$, K 是恢复力常数, $M = Nm^*$ 是凝聚电子的总有效质量, 凝聚的总电荷是 $\bar{e} = Ne$; $\lambda = 2\pi/Q$ 是周期钉扎势的周期. (14) 式描述了粒子在如图 3 所示的势场中运动.

在过阻尼近似下, (14) 式可简化为

$$\frac{1}{\tau} \dot{x} + \frac{\omega_0^2}{Q} \sin Qx = \frac{cE}{m^*}. \quad (15)$$

运行一个周期 λ 的时间为

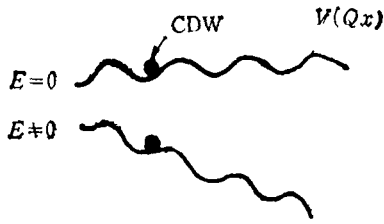


图3 刚性经典模型

$$\bar{T} = \frac{2\pi m^*}{Qc\tau} (E^2 - E_c^2)^{-1/2}, \quad (16)$$

电导率为

$$\sigma_{dc} = ne \frac{\lambda}{\bar{T}} / E = \begin{cases} 0 & E < E_c \\ \frac{ne^2\tau}{m^*} \left[1 - \left(\frac{E_c}{E} \right)^2 \right]^{1/2} & E \geq E_c, \end{cases} \quad (17)$$

其中 n 是沿链方向单位长凝聚电子的数目, $E_c = m^*\omega_0^2/Qc$. 上式说明, 仅当 $E \geq E_c$ 时, σ_{dc} 才不为零. 也不难看出电导率随外场 E 非线性变化. 将(15)式积分, 得

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{e\tau}{m^*} (\varepsilon E - E_c) / \\ &\left[\varepsilon + \varepsilon^{-1} \left(\cos^2 \frac{\omega t}{2} - \sin^2 \frac{\omega t}{2} \right) \right. \\ &\quad \left. + 2(1 - \varepsilon^{-2})^{1/2} \sin \frac{\omega t}{2} \cos \frac{\omega t}{2} \right] \\ &= \frac{\tau \left(\varepsilon \frac{eE}{m^*} - \frac{\omega_0^2}{Q} \right)}{\varepsilon + \varepsilon^{-1} \cos \omega t + 2(1 - \varepsilon^{-2})^{1/2} \sin \omega t}, \end{aligned} \quad (18)$$

其中 $\omega = \frac{\tau Qc}{m^*} \sqrt{E^2 - E_c^2}$, $\varepsilon = E/E_c$. (18)

式指出了基频频率是

$$f = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{\tau e Q}{2\pi m^*} \sqrt{E^2 - E_c^2}. \quad (19)$$

由(17)式和(19)式得

$$J_{dc}/f = ne\lambda, \quad (20)$$

电荷密度波直流电流密度 J_{dc} 正比于电流周期成分中的基频频率.

将 $x = \phi/Q$ 代入(14)式, 取时间单位为 $\frac{1}{\omega_0}$, 电荷密度波位相 ϕ 的无量纲运动方程为

$$\ddot{\phi} + \tau\dot{\phi} + \sin \phi = \varepsilon, \quad (21)$$

其中 $\tau = (\tau\omega_0)^{-1}$, $\varepsilon = QcE/m^*\omega_0^2 = E/E_c$. 当非线性方程(21)式满足周期条件

$$\int_0^{2\pi} \tau\dot{\phi} d\phi = \int_0^{2\pi} \varepsilon d\phi \quad (22)$$

时, 存在着唯一的第二类周期解^[9]. 不难想象, 周期解可描述电荷密度波导电的交流成分. 非线性方程(21)式的性质与在恒外力矩 τ 作用下的刚性摆方程

$$l \frac{d^2\theta}{dt^2} + \tau \frac{d\theta}{dt} + mgl \sin \theta = \tau \quad (23)$$

的性质十分相似(图4).

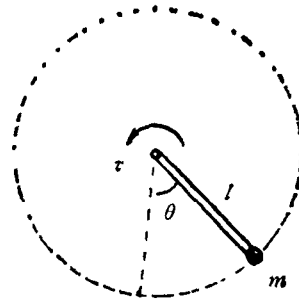


图4 刚性摆

当初始的外加力矩所提供的能量

$$E \geq 2mgl$$

($2mgl$ 是摆处于圆周顶部的势能)时, 刚性摆可以发生转动. 在无阻尼情况下, 持续的转动并不需要任何外力矩. 但在有阻尼情况下, 阻尼导致运动衰减, 若要维持转动, 必须施加持续的外力矩. 在一个周期转动中, 如果外力矩所提供的能量刚好能够补偿阻尼引起的损耗 [即满足周期条件(22)式], 系统最终达到稳定的状态. 在这种稳定的转动中, 尽管角速度并不恒定, 但是转动一周的时间(周期)及频率是一定的,

$$f = \frac{1}{2\pi} \left\langle \frac{d\vartheta}{dt} \right\rangle. \quad (24)$$

将这个结果类比到电荷密度波的导电问题中, 便可以得出结论: 电荷密度波的直流成分正比于交流成分中的基频频率, 即

$$J_{dc} = ne \langle \dot{\phi} \rangle / Q = ne\lambda f. \quad (25)$$

如上所述, 当初始外加力矩满足

(下转第 488 页)