

第二章 研究背景

在平均場理論中，為了描述基態電荷密度波的傳輸性質，考慮一維自由電子氣體在基本線性鏈的離子系統。首先，我們知道一維電子氣體由於受到週期性離子位能的微弱擾動，發生電子與聲子的耦合，使得在波數 $q = 2k_F$ 處的電子因不穩定性而集體重新分配，系統的 Hamilton 量^[17]可以寫為

$$H = - \sum_{n,s} t_{n+1,n} C_{n+1,s}^+ C_{n,s} + C_{n,s}^+ C_{n+1,s} + \sum_n \frac{1}{2} K (u_{n+1} - u_n)^2 + \sum_n \frac{1}{2} M u_n^2 \quad (2.1)$$

其中 $C_{n,s}^+$ 和 $C_{n,s}$ 分別為晶格點 n 處自旋為 s 電子的產生與消滅算符， u_n 為原子離平衡位置的位移， M 為原子質量， $t_{n+1,n}$ 為交疊積分，可取一級近似

$$t_{n+1,n} = t_0 - \alpha (u_{n+1} - u_n),$$

並隨著溫度的降低，到達某溫度 T_{CDW}^{MF} （平均場電荷密度波相變溫度）時結構上發生凍結扭曲，因此在此溫度之上的聲頻聲子色散分布為

$$\omega_{ren, 2k_F} = \omega_{2k_F} \left(\frac{T - T_{CDW}^{MF}}{T_{CDW}^{MF}} \right)^{1/2}, \quad (2-1)$$

其中 $\omega_{ren, 2k_F}$ 為重新正規化聲子頻率， ω_{2k_F} 為非重新正規化聲子頻率，圖 2.1 為一維金屬在平均場電荷密度波相變溫度以上的聲頻聲子色散關係圖，當 $T = T_{CDW}^{MF}$ 時，聲子軟化引起晶格扭曲的變化最大^[2]。

一維的線性金屬系統中，半填滿電子能帶的正常金屬態，其原子以晶格常數為 a 等距分配，如此排列下的庫倫位能影響最小，系統總能量達最低，最穩定態，因此電子填滿至費米面，如圖 2.2 (a) 所示。皮爾斯 (Peierls) 於 1954 年就首先預測提出一維的線性金屬系統基態，在溫度為絕對零度時，由於電子與聲子的交互作用，導致系統不穩定，晶格發生扭曲後，原子不再正常的等距排列，變成遠-近-遠-近的交替排列，庫倫位能升高^[18]，其中的電荷呈現週期性的疏密排列，形成電荷密度波，

$$\rho(x) = \bar{\rho} + \rho_0 \cos(2k_F x + \phi) \quad , \quad (2-2)$$

(其中 $\bar{\rho}$ 為未受聲子擾動的電荷密度， ρ_0 和 ϕ 分別為電荷密度波的振幅和相位角， x 為鏈方向的位置)^[19]，導致費米面產生形變，在此 $k_F = \pm \pi/2a$ 打開了一個能隙，如圖 2.3，價帶電子因此必須要有更高的能量才能躍遷成為導帶電子，造成系統的電阻率提高，由金屬變成了絕緣體^[18]。

由上可知，電荷密度波形成時，因為晶格的形變 (疏密排列) 提高了一維線性金屬系統的庫倫位能，同時在費米面附近出現了一個 2Δ 的能隙，使得系統的電子能量降低，若此降低的能量比提高的庫倫位能要大的話，可使系統趨於穩定，所以系統可以藉由電荷密度波的形成來降低總能量，也因此相變成為電荷密度波的態了，這樣的相

變稱為皮爾斯相變 (Peierls transition)。同時可知，晶格形變所提高的庫倫位能不能太大，不然電荷密度波的形成也無法降低電子的總能量^[18]，考慮 (2-2) 式，在 $T=T_{\text{CDW}}^{\text{MF}}$ ($\omega_{\text{ren}, 2k_F} \rightarrow 0$) 的情況下，考慮不同維度的電子氣體，如圖 2.4，顯示一維的變化仍是最大^[2]，所以可見皮爾斯相變經常發生在一維的金屬系統中。因為一維的線性材料受到鄰近一兩個原子的影響，遠比二維和三維的影響為少，所以發生晶格形變時，一維材料所提高的庫倫位能總比二維和三維為少，故很容易發生電荷密度波的形成^[18]。

考慮電荷密度波的波長 $\lambda_0 = \pi/k_F$ ，皮爾斯提出的理論中能與晶格常數相匹配，但是在真實的情況下，因為晶格的缺陷與材料的不純造成兩者不一定會互相匹配，若兩者互相匹配時稱為相稱的電荷密度波 (commensurate CDW)，若兩者不匹配時稱為非相稱的電荷密度波 (incommensurate CDW)，通常材料中都是單純的相稱或是非相稱，也有材料在高溫時是非相稱，經由降溫之後，因為晶格常數相匹配變成相稱^[19]。

1974 年科學家首先合成出 $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3} \cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$ 的一維線性金屬系統^[15]，也直接證明了皮爾斯所預測的電荷密度波理論。典型的材料如混價鏈型白金化合物 KCP、過渡金屬硫屬化合物 $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ 、過渡金屬氧化合物 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 和有機線性鏈化合物 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ，它們的最大共

通特性就是具有一維的線性結構或鏈狀結構，如圖 2.5 ~ 2.7 所示。因為結構上的高度異向性，當溫度降低，到達電荷密度波相變時，在此方向上的電阻率突然增加變成絕緣體，如圖 2.9 ~ 2.10 所示。而圖 2.8 及 2.11 為室溫下的反射光譜數據，也顯示出在鏈軸方向有較高的反射率。同時其他的物理量（比熱）也在電荷密度波相變時產生一些變化，如圖 2.12 所示。我們可以經由測量比熱、熱膨脹係數和彈性係數來得知電荷密度波的相變為二階相變，這樣的相變導致費米面產生能隙，伴隨著發生金屬-絕緣相變，因此可藉由測量傳導係數來清楚了解相變的發生，甚至獲知能隙的大小；同時也可經由測量 X 光繞射和掃描穿隧顯微鏡得知相變時結構的改變。如此一來，可得到晶格扭曲的週期和振幅了^[2]。

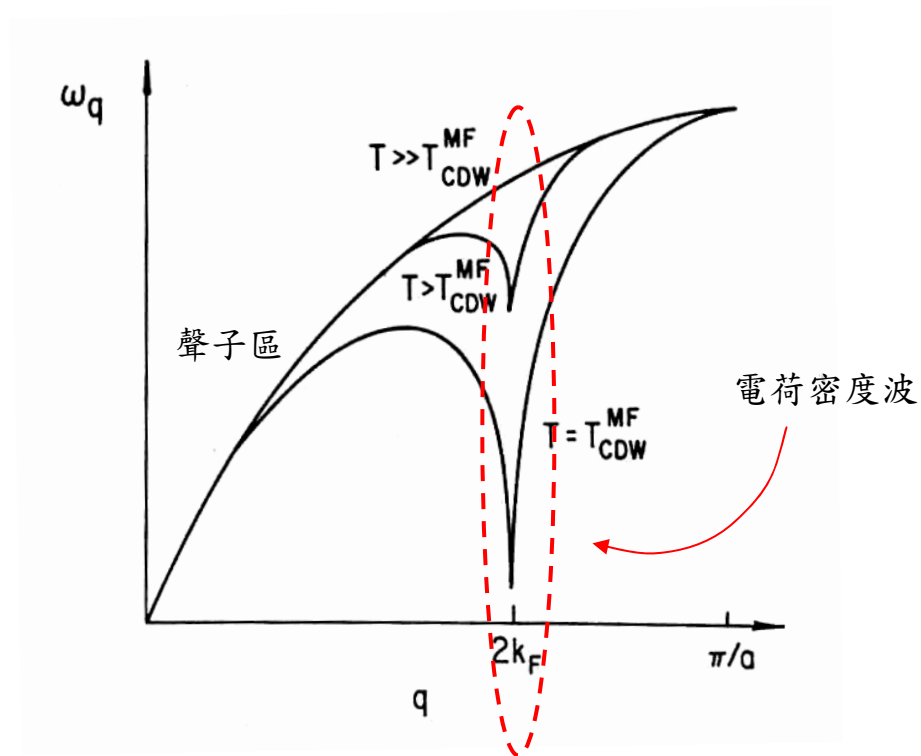


圖 2.1 在平均場相變溫度之上，一維金屬系統的聲頻聲子分佈隨著不同溫度變化的情形。取材於文獻^[2]。

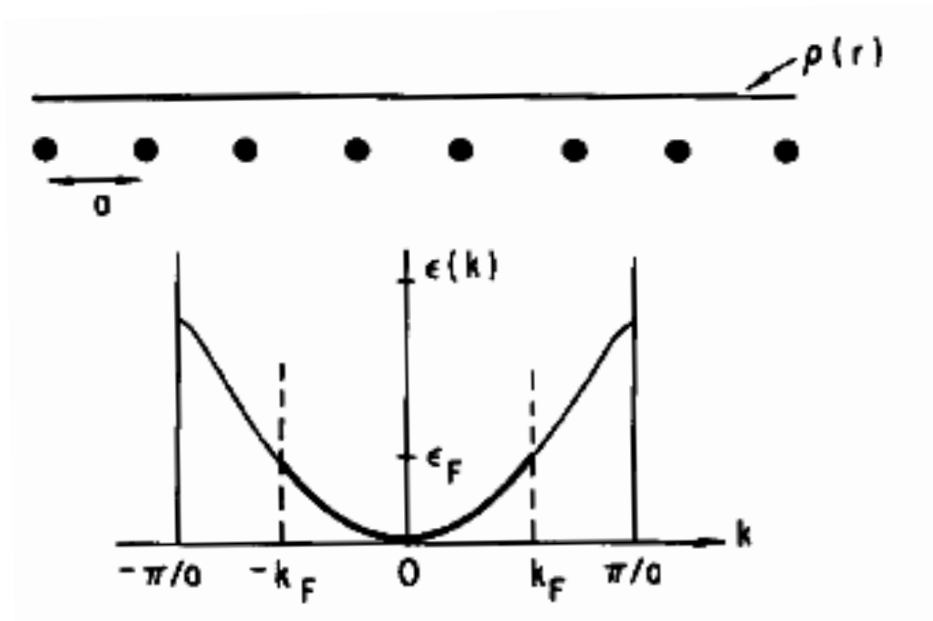


圖 2.2 晶格未扭曲的一維線性金屬系統，原子等距排列與其電子的能態。取材於文獻^[2]。

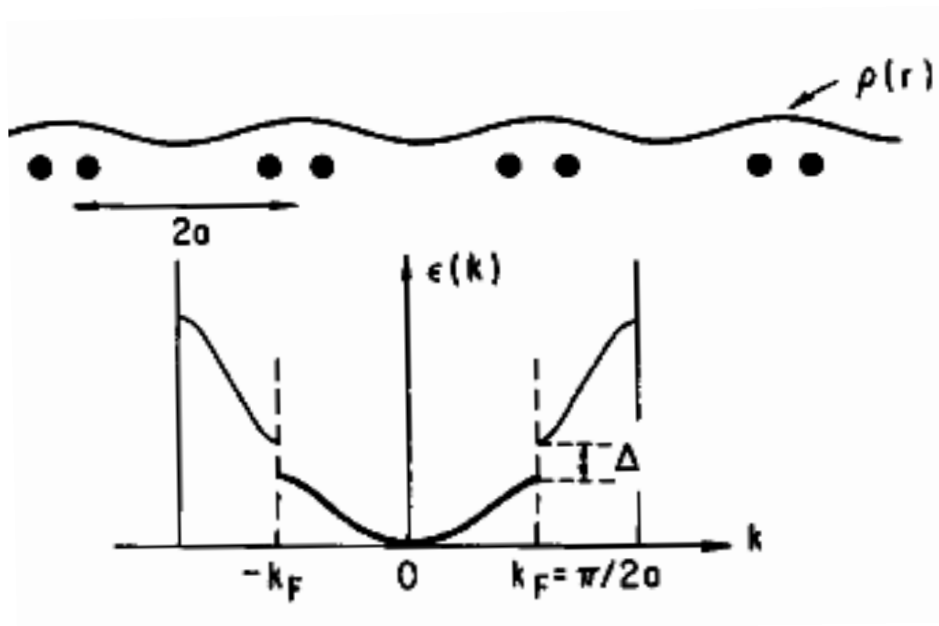


圖 2.3 皮爾斯所預測的一維線性金屬系統，晶格扭曲後，原子與電荷密度呈現週期性分佈，於費米面打開一個能隙，價電子恰好為半填滿狀態。取材於文獻^[2]。

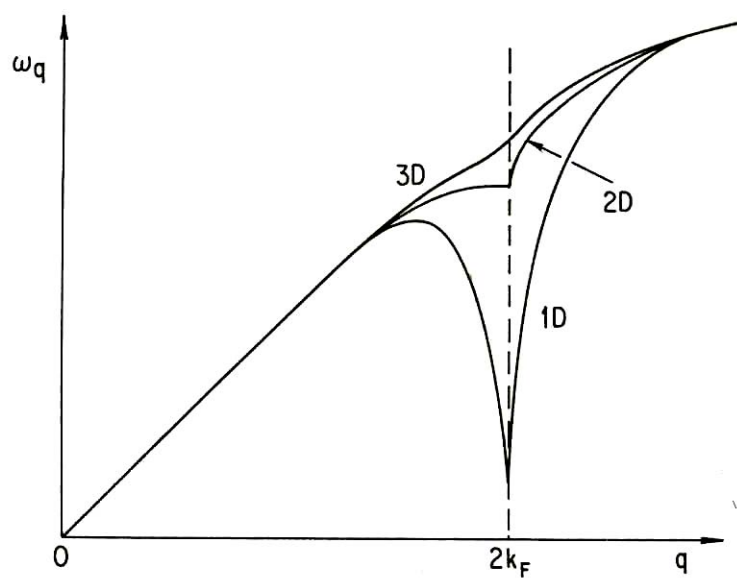


圖 2.4 在平均場相變溫度時，不同維度金屬系統的聲頻聲子分布情形。取材於文獻^[2]。

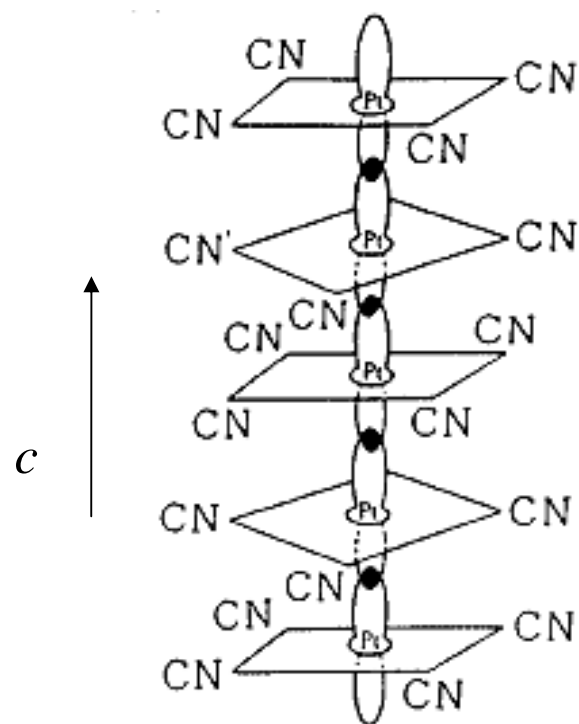


圖 2.5 $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3}\cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$ 的晶體結構。取材於文獻^[20]。

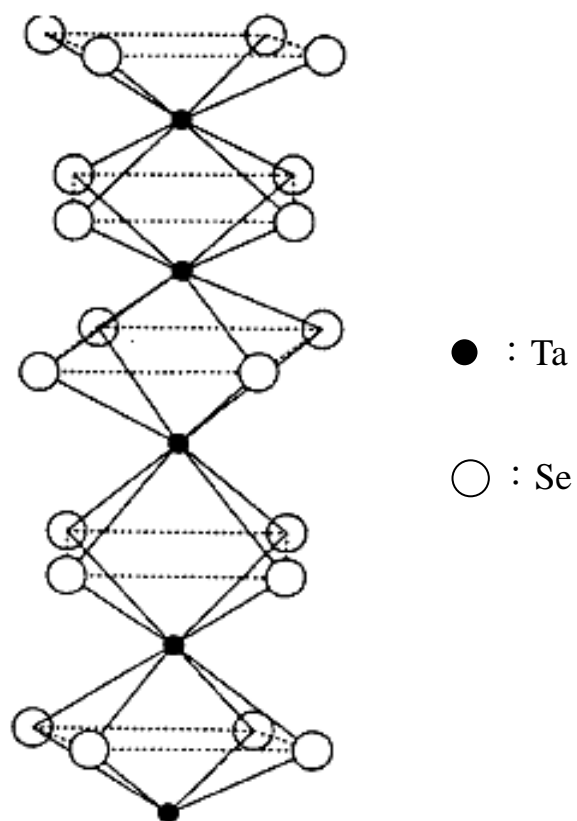


圖 2.6 $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ 的晶體結構。取材於文獻^[21]。

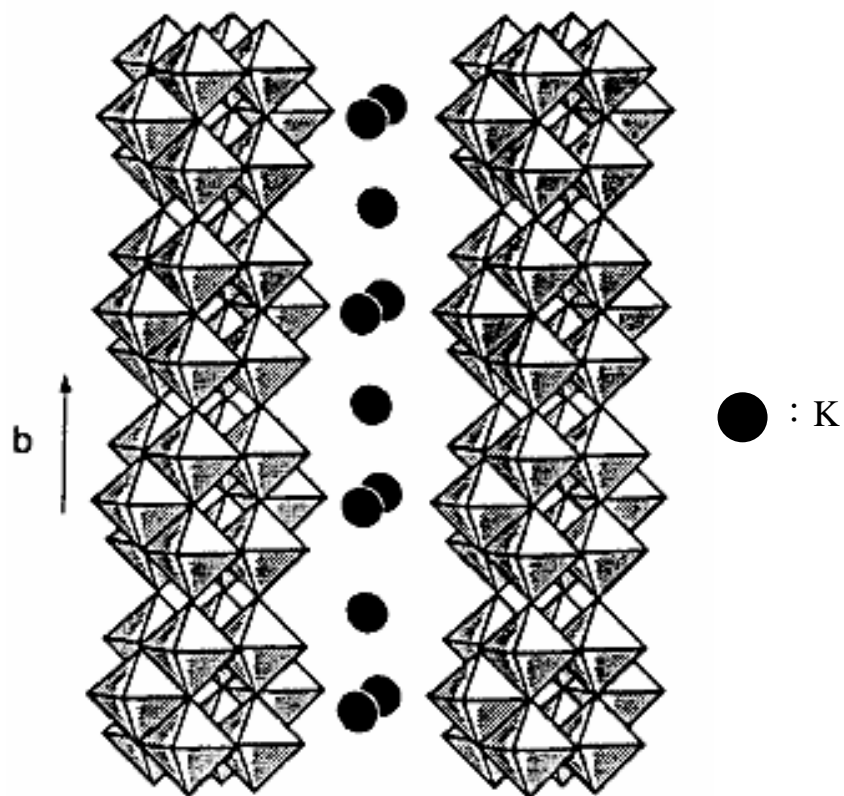


圖 2.7 $K_{0.3}MoO_3$ 的晶體結構。取材於文獻^[22]。

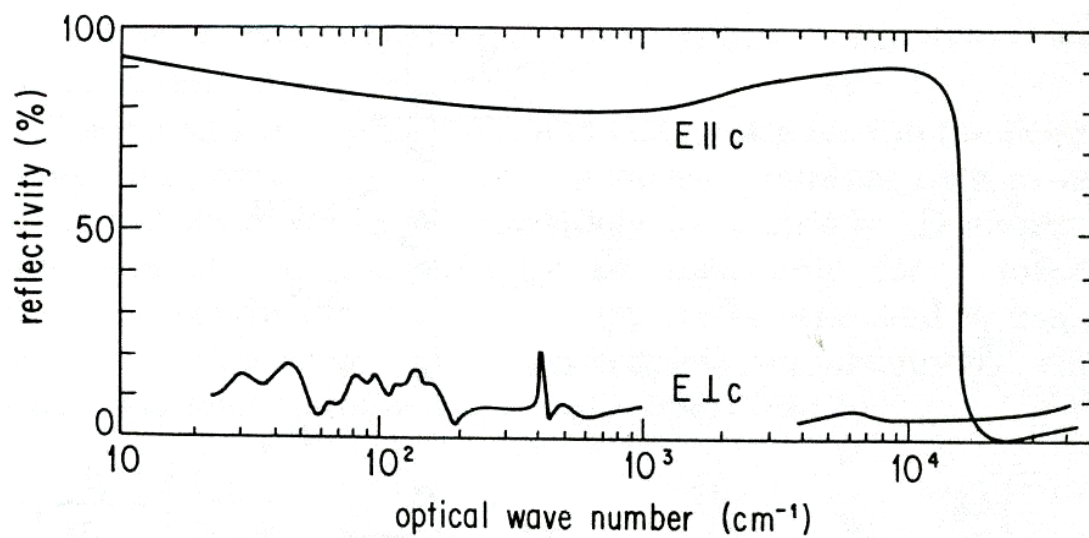


圖 2.8 在室溫下，測量平行及垂直鏈方向（ c 軸）的

$\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3}\cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$ 反射率。取材於文獻^[4]。

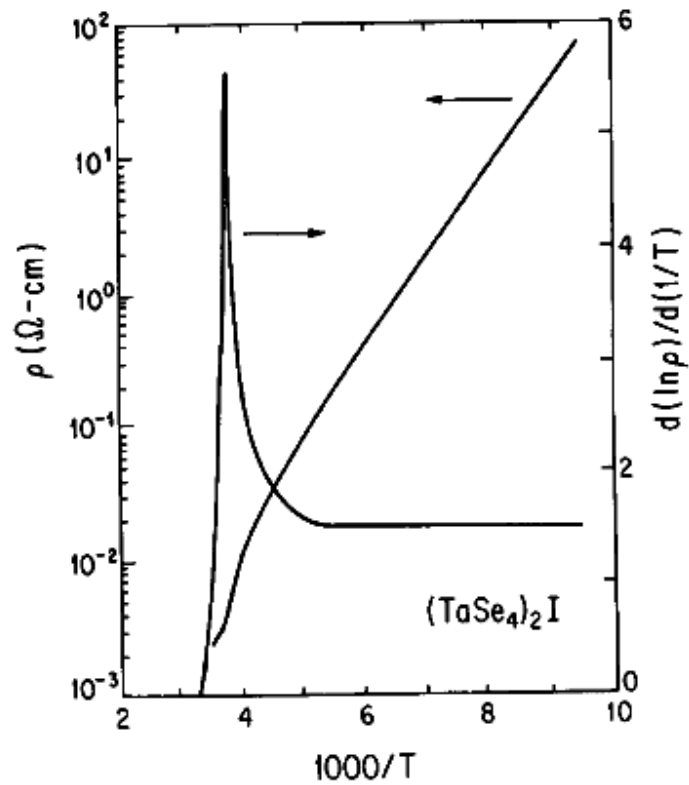


圖 2.9 沿著 $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ 的鏈軸方向，電阻率隨溫度變化的情形。電阻率對溫度的倒數出現極值峰的溫度即為電荷密度波相變溫度 263 K。取材於文獻^[2]。

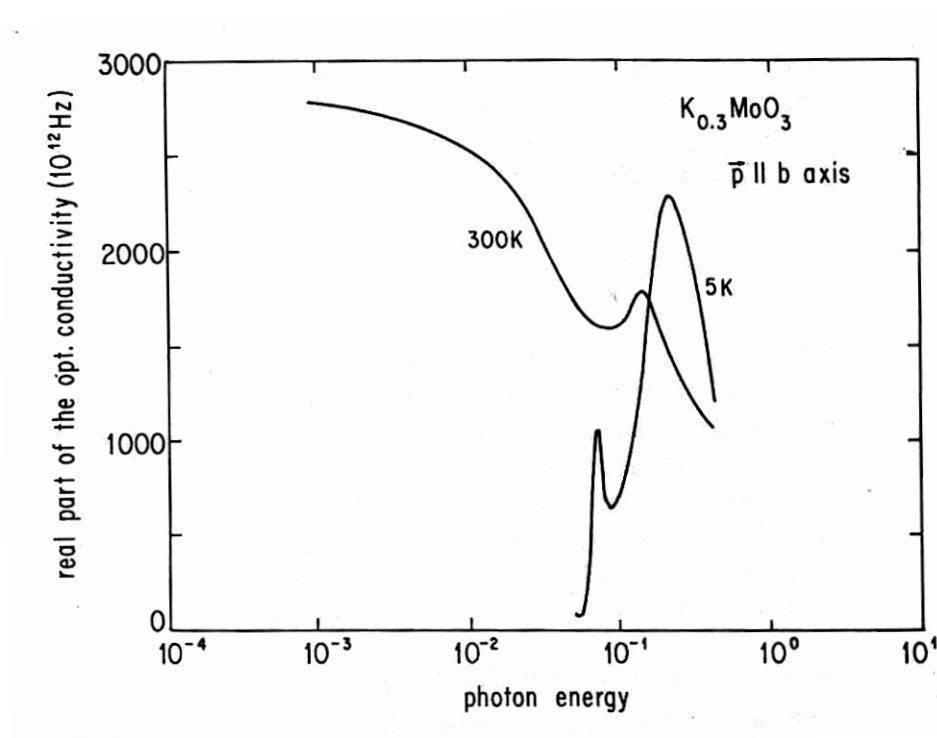


圖 2.10 沿著 $K_{0.3}MoO_3$ 的鏈軸方向 (b 軸)，分別測量在電荷密度波相變溫度之上 (300 K) 和之下 (5 K) 的光學電導率。取材於文獻^[7]。

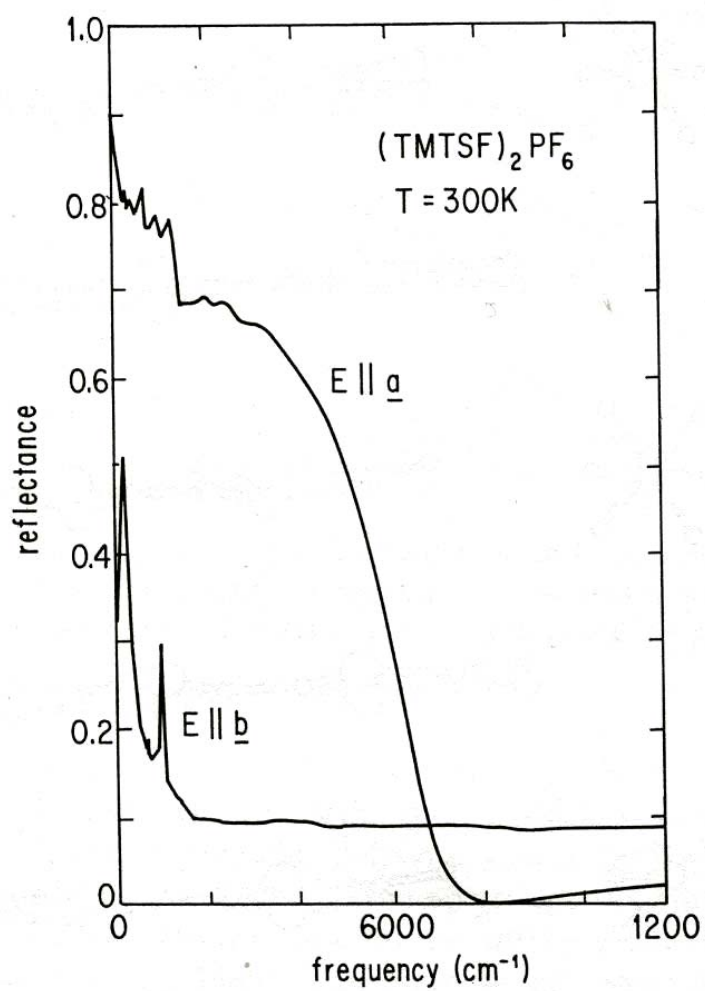


圖 2.11 在室溫下，測量平行及垂直鏈方向 (a 軸) 的 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ 光學電導率。取材於文獻^[8]。

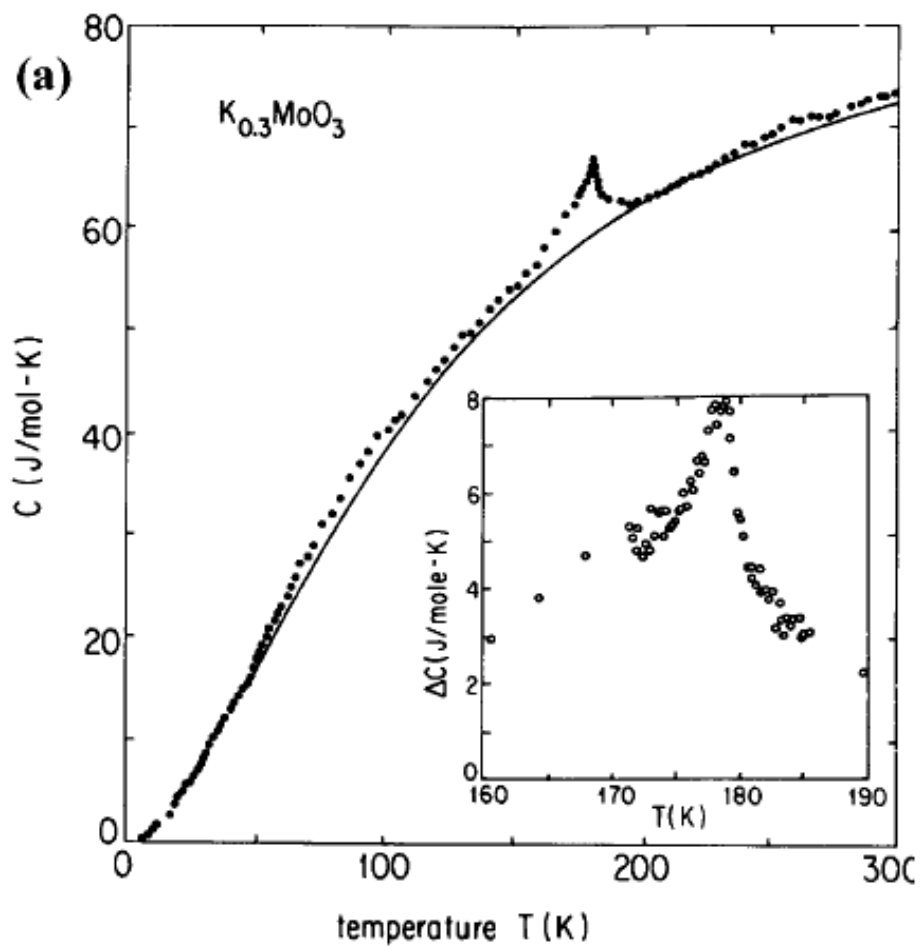


圖 2.12 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 的比熱隨著溫度變化的情形。小圖為在相變溫度附近，減去背景值之後比熱的變化情形。取材於文獻^[23]。