

---

## 講義ノート

---

# 擬一次元導体の物性

北大・理 三本木 孝

(1988年6月8日受理)

## 目 次

- § 1 序
- § 2 低次元物質の特徴
- § 3 コーン異常
- § 4 パイエルス転移
- § 5 CDW状態の特徴
  - 5-1 電気伝導
  - 5-2 パイエルス転移における構造の変化
- § 6 電荷密度波の並進運動
- § 7 剛体モデル
- § 8 Narrow band noise
- § 9 CDWの準安定状態

## § 1 序

現実には存在する物質はすべて3次元の物質であり、1次元あるいは2次元といった物質は理論上考えられるだけである。しかし、実在する物質の中には、鎖状または層状の構造をもつものがある。鎖あるいは層平面に垂直な方向の相互作用が弱い場合には、このような物質が1次元または2次元の系をなしていると考えられることもできる。この講義では、電気伝導性のある低次元物質、すなわち低次元伝導体を取り上げる。

低次元物質の研究は、1964年に Little が、また 1968 年に Ginzburg が、高い転移温度を持つ低次元超伝導体のモデルを提出してからさかんになった。1969年ハワイで開催された高温

---

SAMBONGI Takashi, 1988.1.28~30 at Department of Physics, Kyoto Univ.

講義ノート作成者：京都大学理学部物理学第一教室 丸山健二

超伝導体に関する国際会議では多くの“低次元”物質が紹介されている。低次元伝導体に存在することが予想されていた電荷密度波(CDW)は、1972年にKCPがモデル物質としてとり上げられたあと、1974年に実験的に発見された後本格的に研究されるようになった。その後この分野はCDWの並進運動、スピン密度波の発見、研究に発展している。

現在研究されている1次元物質には、高温超伝導の可能性が注目された、TTF・TCNQのような有機錯体、高伝導性の白金錯体、 $(\text{SN})_x$ あるいは、ポリアセチレンに代表される無機、有機のポリマー、そして、 $\text{NbSe}_3$ のような遷移金属トリカルコゲナイドなどがある。また2次元物質には、単体として黒鉛および黒りんなどがあるほか、黒鉛層間化合物、遷移金属ダイカルコゲナイドなどが知られている。この講義では、これらの物質のうち、CDWがよく研究されている1次元物質である遷移金属トリカルコゲナイドおよび2次元物質の遷移金属ダイカルコゲナイドを主にとり扱い、その他の物質はとり上げない。表1-1は、ここで取り扱う1次元物質をまとめたものである。表の中で $\text{NbSe}_3$ は特にきれいな結晶を得ることができ、1次元伝導体の典型とされている。その構造は図1-1に示すようにNbとSeからなる三角柱が $b$ 軸に平行に束ねられたようになっていて、この三角柱が電気伝導を担っている。また2次元物質は図1-2にCDW転移温度とともにまとめておく。

これらの物質に関する実験結果は、必ずしも信頼性が高いとはいえないことに注意しなければ

表1-1 1次元電気伝導体

Structural and electronic parameters characterizing the CDW materials discussed in section 3. Relevant references are given in the text

|                                        | Symmetry         | Space group  | Chain axis | Room temp. conductivity ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )                 | Room temp. character                                                     | Low temp. character            | CDW transition temp. (K) | CDW wavevector          | Commensurability         |               |
|----------------------------------------|------------------|--------------|------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------|
| NbSe <sub>3</sub>                      | monoclinic       | $p2_{1/m}$   | $b$        | $\sigma_{\parallel} = 4000$<br>$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 10$ | metallic                                                                 | “metallic” resistive anomalies | $T_1 = 144$              | $(0, 0.243, 0)$         | 4.12                     |               |
|                                        |                  |              |            |                                                                         |                                                                          |                                | $T_2 = 59$               | $(0.5, 0.259, 0.5)$     | 3.86                     |               |
| TaS <sub>3</sub>                       | Type I           | orthorhombic | $C222_1$   | $c$                                                                     | $\sigma_{\parallel} = 2600$<br>$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 100$ | metallic                       | Peierls semiconductor    | $T_p = 220$             | $(0.5, \pm 0.125, 0.25)$ | 4.0(?)        |
|                                        | Type II          | monoclinic   | $p2_{1/m}$ | $b$                                                                     | $\sigma_{\parallel} = 100$<br>$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 200$  | metallic                       | Peierls semiconductor    | $T_1 = 240$             | $(0, 0.253, 0)$          | 3.95          |
|                                        |                  |              |            |                                                                         |                                                                          |                                |                          | $T_2 = 160$             | $(0.5, 0.245, 0.5)$      | 4.08          |
|                                        | NbS <sub>3</sub> | Type I       | triclinic  | $p\bar{1}$                                                              | $b$                                                                      | $\sigma_{\parallel} = 10$      | Peierls semiconductor    | Peierls semiconductor   | $T_p > 300$              | $(0, 0.5, 0)$ |
| Type II                                |                  |              |            | $b$                                                                     | semiconductor                                                            | Peierls semiconductor          | $T_p < 300$              | $(0.5, 0.297, 0)$       | 3.37                     |               |
|                                        |                  |              |            |                                                                         |                                                                          |                                |                          | $(0.5, 0.353, 0)$       | 2.83                     |               |
|                                        | Type III         |              |            |                                                                         | $\sigma_{\parallel} = 80$                                                | semi-metallic                  | Peierls semiconductor    | $T_p = 155$             |                          |               |
| (TaSe <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> I    | tetragonal       |              | $c$        | $\sigma_{\parallel} = 350$                                              | semi-metallic                                                            | Peierls semiconductor          | $T_p = 265$              | $(0.5, 0.5, \pm 0.085)$ | 11.76                    |               |
| (NbSe <sub>4</sub> ) <sub>3.33</sub> I | tetragonal       | $p4/mmc$     | $c$        | $\sigma_{\parallel} = 67$                                               | semi-metallic                                                            | Peierls semiconductor          | $T_p = 285$              |                         |                          |               |
| K <sub>0.3</sub> MoO <sub>3</sub>      | monoclinic       | $c2/m$       | $b$        | $\sigma_{\parallel} = 7000$<br>$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 10$ | metallic                                                                 | Peierls semiconductor          | $T_p = 180$              | $(0, 0.74, 0.5)$        | 1.35                     |               |

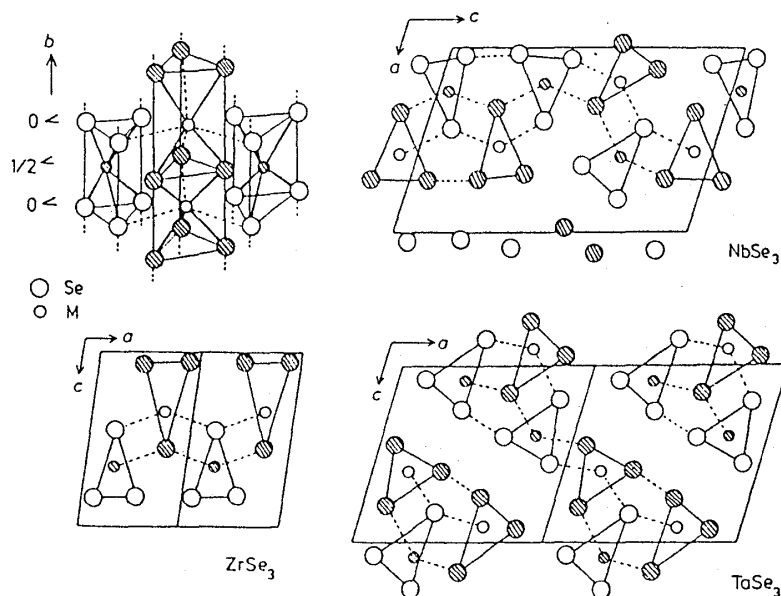


図 1-1 1次元伝導体の構造

ばならない。その理由はまず、得られる結晶が小さいことである。例えば  $\text{TaS}_3$  で得られるのは  $1\text{ cm} \times 10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  程度である。このため、伝導度を決めるために必要な断面積の測定が難しいほか、組成の分析も困難であり、きちんとした物質を測っているのか確かめるのが難しい。また表 1-1 を見るとわかるように、 $\text{TaS}_3$  には 2 つ、 $\text{NbS}_3$  には 3 つのポリタイプがあり、結晶構造が決っていないものもある。これらの物質を作成するときには、数種のポリタイプが混って得られていることがあり、測定の信頼性を低くしている。このように、これまでになされた研究には、まだ多くの不確かさが伴っており、結晶構造の決定や、その他の追試が行われる必要がある。

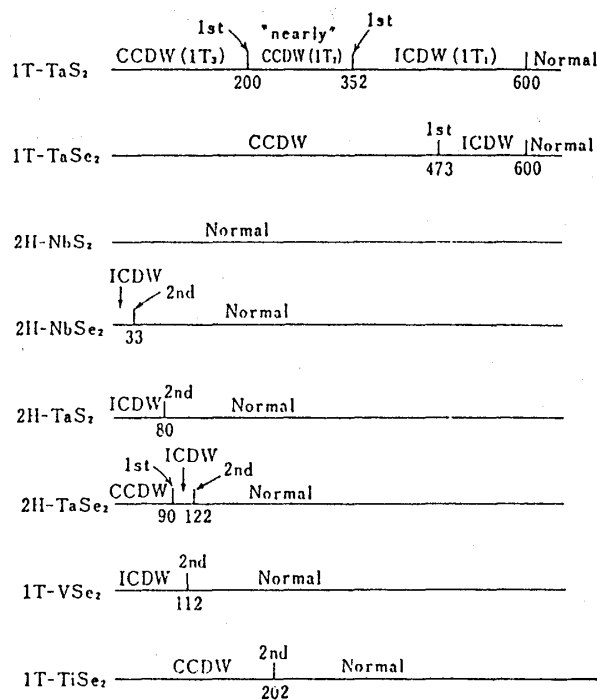


図 1-2 2次元物質

## §2 低次元物質の特徴

では、低次元物質のどのような性質が興味を持たれているのだろうか。1 つは、特異性をもつ電子構造である。まず自由電子を考えると、エネルギー  $\varepsilon$  は波数  $k$  と

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (2-1)$$

の関係がある。三次元系では、電子の状態密度  $N(\epsilon)$  は  $N(\epsilon) \propto \sqrt{\epsilon}$  であらわされ、発散などの特異性を示さない。しかし、一次元系では  $N(\epsilon) \propto \epsilon^{-1/2}$  となるため、状態密度は  $\epsilon = 0$  で発散してしまう (図 2-1(a))。また自由電子の代りに tight binding 近似を用いても、バンド端で状態密度が発散する (図 2-1(b))。現実の 1 次元物質では、三次元の相互作用が存在し、状態密度が発散することはないが、状態密度の大き

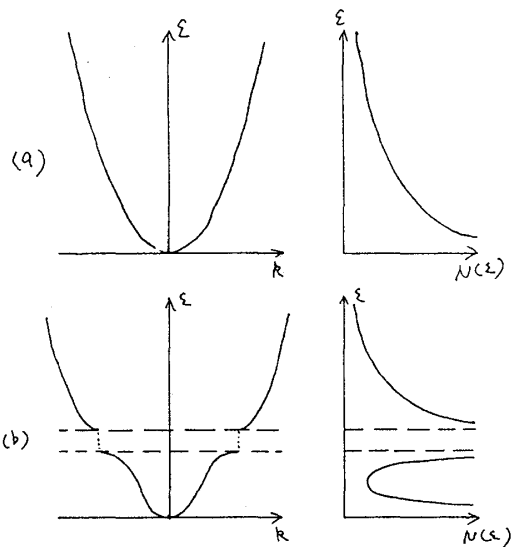


図 2-1 1 次元系における状態密度の発散  
(a) 自由電子  
(b) tight binding 近似

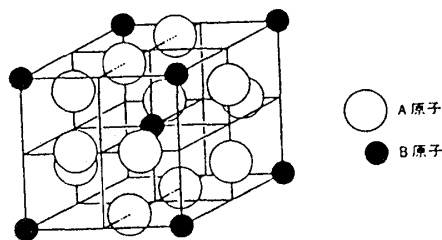


図 2-2 A15 化合物  $A_3B$  の構造

な極大を持つことは考えられる。このような電子構造の特異性が、通常の金属では見られないような性質の原因となることが期待される。

ここで、1 次元物質の例として A15 型化合物をとり上げる。このタイプに属する化合物には  $V_3Si$ ,  $Nb_3Sn$  などがあり、その結晶構造から A15 化合物と呼ばれている。これらの物質では図 2-2 に示すように bcc に配位した Si あるいは Sn の間を金属原子からなる鎖が互いに垂直な 3 方向に通っている。これらの物質の格子定数を調べると、図 2-3 のようにある温度以下で格子が cubic から tetragonal に変形し、結晶の対称性が落ちる。この現象を Labbe-Friedel は電子系の 1 次元性を考慮して次のように説明した。すなわち、これらの鎖の間には相互作用がなく 1 次元的なバンドが形成されているとすると、この物質の価電子帯を成す d バンドの状態密度は、その 1 次元性のために図 2-4(a) のように大きな極大を持ち、その 1 つはフェルミ準位の直下にある。もし、結晶の対称性を下げて、この極大を分裂させることができれば、図 2-4(b) のように電子の満ちた極大は低エネルギー側へ移動し、全体としてのエネルギーを下げるができる、というものである。このモデルは現在では必ずしも支持されていないが、電子系の状態によって結晶格子の形が変えられるという考えは、その後の発展のも

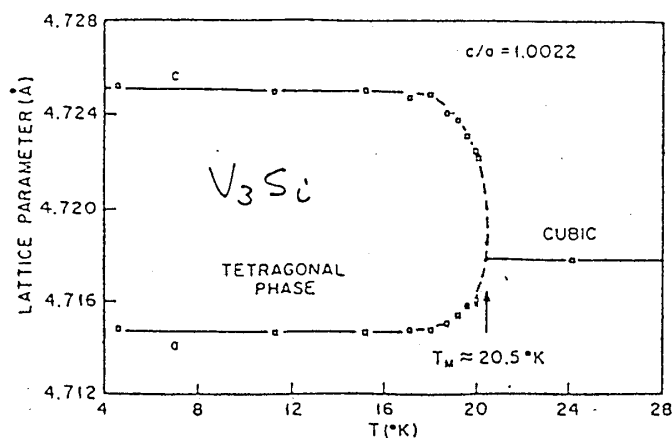
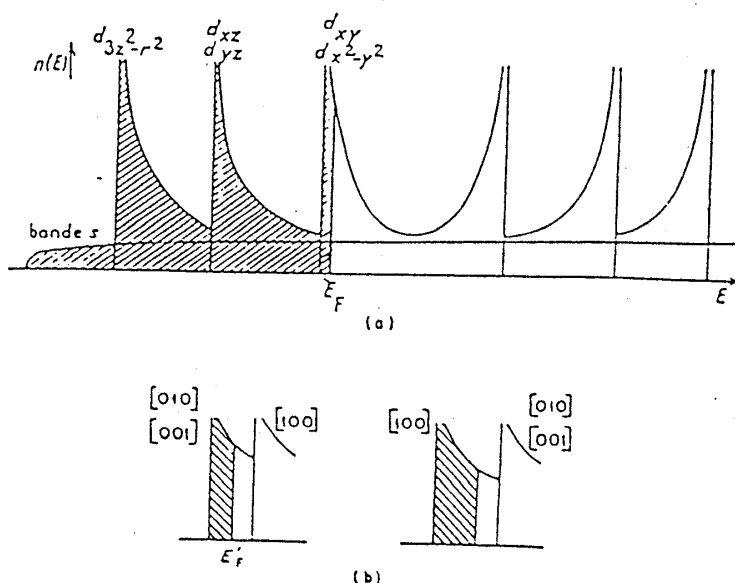
図 2-3  $V_3Si$  の格子定数の温度変化

図 2-4 Labbe-FriedelによるA15化合物の状態密度

- (a) 立方晶  
(b) 正方晶

となった。

この、電子系のエネルギーを低下させるために結晶構造が変化するという現象は、低次元系に限ることではない。その例として、金属間化合物におけるHume-Rothery則がある。これは、CuあるいはAgに2価または3価の金属を固溶させていくと、ある濃度のところで構造が変化するが、そのときの1原子当りの平均電子数は添加する金属によらず一定であるという経験則である。この現象も電子数の増加とともにフェルミ球が大きくなりBrillouin zoneの境界に近づいたときに、Brillouin zoneをフェルミ面に接触させて電子系のエネルギーを低下させるために、結晶の構造が変化するとして理解できる。なぜなら、フェルミ面がBrillouin zoneに接するときの電子密度は、結晶構造が同じならば物質によらず一定であるからである。また、別の例として、AB型あるいは $A_3B$ 型の化合物が長周期の超格子を形成するとき、その超格子の1周期の、格子定数に対する比が平均電子数に反比例するという現象もある。

次に、一次元の鎖構造をもつ物質の電子構造を調べよう。理想的な一次元系であれば、電子のエネルギーは一次元方向の波数  $k_{\parallel}$  のみによって決まり、

$$\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(k_{\parallel}) \quad (2-2)$$

となるはずである。しかし、現実の物質には三次元の相互作用がある為  $\mathbf{k}$  の他の成分からの寄与も含まれる。この一次元性からのずれがどの程度のものか、バンド計算の結果からみてみよう。図2-5はNbSe<sub>3</sub>のエネルギーの  $b^*$  軸方向の変化を  $a^*-c^*$  の異なる点で較べたものである。フェルミレベルを横切っているいくつかのバンドのうち、最もエネルギーの高いバンドの波数依存性は大きいが、他のバンドはほぼ一定であることがわかる。また図2-6は別の計算例によるNbSe<sub>3</sub>のフェルミ面を描いたものである。2, 3のようにほぼ平らで一次元性のよいフェルミ面もあるが、5のように三次元性の強いわん曲したフェルミ面もある。

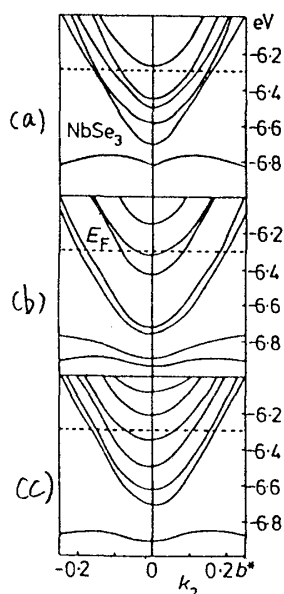


図2-5 NbSe<sub>3</sub>の  $b^*$  方向の電子エネルギーの分散。横軸は上から

- (a)  $(0, k_2, 0)$  (b)  $(\frac{\pi}{a}, k_2, 0)$   
(c)  $(0, k_2, \frac{\pi}{c})$  にとっている。

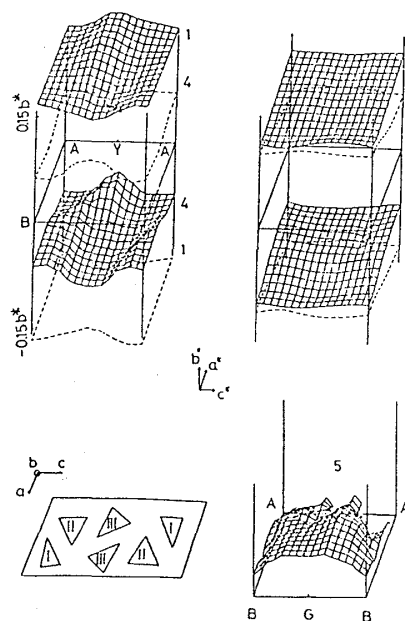


図2-6 NbSe<sub>3</sub>のフェルミ面

二次元の場合にも同様の考察をすることができる。理想的な二次元系の電子のエネルギーは波数  $\mathbf{k}$  の2成分のみにより、第3成分にはよらないはずである。つまり、自由電子を考える場合、

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) \quad (2-3)$$

となる。2次元物質としてTaS<sub>2</sub>のフェルミ面を図2-7に示す。 $k_z$  にあまり依存しないほぼ二

次元的なフェルミ面を持っていることがわかる。

このように、個々の物質に対するバンド計算はその物質の次元性を推定する有力な手段の1つである。しかしながら、異方性の強い物質についてのバンド計算は現在でもかなり難しく、誰がどのような方法を用いて計算を行なうかによって得られる結果がいくらか異なることは、しばしばである。このため、バンドの計算の結果だけに基づいて結論を下すのは危険である。

それでは、実験からある物質の次元性を推定できないであろうか。すなわち、電子のバンド構造あるいはフェルミ面の形状に関する情報が得られる実験手段があるだろうか。

通常の金属では、サイクロトロン共鳴、または

de Haas van Alfen 効果などによる方法が有力である。しかし、ここで取り上げるような低次元物質の場合、低温では後に述べるように電荷密度波を形成し、通常の電子状態ではなくなってしまう。先にあげた2つの方法とも、低温で高磁場をかけて測定を行なうため低次元物質の通常の状態におけるフェルミ面の様子を知らない。ところで、一次元物質には一般に電子軌道が重なった伝導性のカラム又は鎖状の構造が存在し、この構造に沿った方向には比較的高い伝導度をもち、それと垂直の方向には伝導度が小さい、という特徴がある。この電気伝導度の異方性は次元性を反映した物性だから、物質の次元性を推定する1つの手段となるだろう。以下ではその測定手段について少し詳細に述べる。

伝導度の異方性の測定にはMontgomery法が用いられる。その原理は次のようなものである。試料の内部では電荷の流入はないので

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = 0 \quad \mathbf{j} : \text{電流密度} \quad (2-4)$$

が成り立つ。異方性の媒質中では伝導度  $\sigma$  はテンソルで表わされ、電流密度  $\mathbf{j}$  と電場  $\mathbf{E}$  の間の関係式は

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (2-5)$$

となる。 $\mathbf{E} = -\nabla V$  とかくと式(2-1)および(2-2)より変形されたラプラス方程式

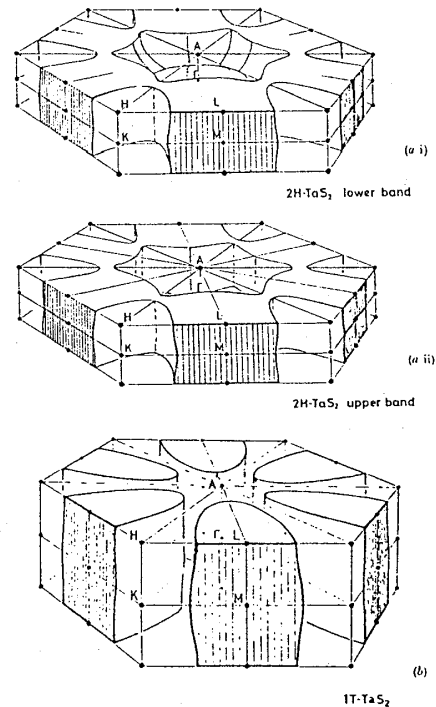


図2-7 (a) 六方晶TaS<sub>2</sub> 及び  
(b) 三方晶TaS<sub>2</sub> のフェルミ面

$$\Delta(\sigma V) = \sum_{i,j} \sigma_{ij} \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} = 0 \quad (2-6)$$

が導かれる。ここで  $\sigma_{ij}$  は対角化されているとして  $\sigma_i = \sigma_{ii}$  とおき、座標変換

$$x'_i = \frac{x_i}{\sqrt{\sigma_i}} \quad (2-7)$$

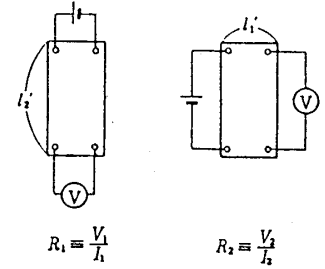
を行なうと式 (2-3) はラプラス方程式

$$\sum_i \frac{\partial^2 V}{\partial x_i'^2} = 0 \quad (2-6')$$

に変形できる。すなわち、伝導度が等方的な場合に帰着される。従って縦横の長さが  $l_1, l_2$  である試料は  $l'_1 = \frac{l_1}{\sqrt{\sigma_1}}, l'_2 = \frac{l_2}{\sqrt{\sigma_2}}$  の大きさの等方的な媒体と同じになる。このことから、試料と同じふるまいをする等方的な媒質の大きさを求めると、その縦横比を比較することにより試料の  $\sigma$  の異方性を知ることができる。実験では図 2-8 のように試料の 4 すみに電極端子をつけ、隣り合う 1 組に電流  $I$  を流し、残りの 1 組にあらわれる電圧  $V$  との比  $R_1$  と、辺をかえたときの比  $R_2$  を求める。

このようにして得た値は NbSe<sub>3</sub> (室温) で

$$\begin{cases} \sigma_{\parallel} = 4 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm} \\ \sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} \cong 10 \end{cases}$$



モンゴメリー法

図 2-8

である。tight binding 近似を用いると、伝導度  $\sigma$  と電子の平均自由行程  $l$  の間には

$$l = \sigma \left( \frac{\pi \hbar}{2e^2} \right) \frac{1}{na} \quad (2-8)$$

の関係が成り立つ。ここで  $n$  は電子密度、 $a$  は格子間隔である。 $n$  の大きさを見積るのは困難であるが、 $n \sim 5.5 \times 10^{21} / \text{cm}^3$  とすると

$$l_{\parallel} \cong 96 \text{ \AA} \quad \sim 30 \times (\text{格子定数})$$

$$l_{\perp} \cong 9.6 \text{ \AA} \quad \sim 3 \times (\text{格子定数})$$

となり、鎖間方向に電子はほとんど進まないことがわかる。TaS<sub>3</sub> についても同様に  $\sigma_{\parallel} = 2.6 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}$ ,  $\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} \cong 100$  の値が得られ、

$$l_{\parallel} = 30 \text{ \AA} \quad \sim 8 \times (\text{格子定数})$$

$$l_{\perp} = 0.3 \text{ \AA} \quad \sim 1/5 \times (\text{格子定数})$$



である。すなわち  $\text{TaS}_3$  の方が  $\text{NbSe}_3$  よりも異方性が強いことが示され、他の実験結果と一致する。さらに、 $\text{TaS}_3$  の  $l_{\perp}$  が格子定数に比べて小さいことはバンド描像で  $\sigma_{\perp}$  を理解することの不適当さを示している。しかし、これらの物質で得られた  $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$  の値は、他の低次元物質の  $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$  の値、例えば KCP の  $10^3 \sim 10^5$  とか、TTF・TCNQ の  $10^3$  と比べると小さいように思われる。

最後に、この伝導度の異方性から次元性を推定する方法にも問題がないわけではないことを指摘しておく。それは、得られる試料が小さく、試料の大きさの測定が難しいこと、また測定のための電極が試料に対して相対的に大きいことなどのために、 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$  の測定値の信頼性が低いからである。これらのことは、通常の伝導度の測定の際にも問題となる。その例として、電極をつける位置により伝導度の測定値が変化することを図 2-9 に示した。その他抵抗測定のさい問題となることとして、直流電場の測定ではジュール熱により試料の温度が変化してしまうこと、また試料内にクラックなどがあると、伝導性の鎖が切断され、直流抵抗の値が変わってしまうことなどがあげられる。このため実験では、前者に対してはパルス法による測定が行なわれ、後者の場合には、交流伝導度の測定を利用することもある。

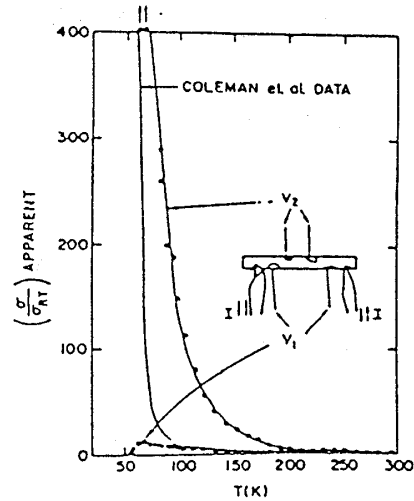


図 2-9 電極のつけ方により伝導度  
が変る例

次に一次元電子系の外場の下での安定性を調べる。外場のポテンシャル  $\phi(\mathbf{x})$  のもとでの電子のハミルトニアンを

$$H = H_e + H_a \quad (2-9)$$

$$H_e = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} \quad (2-10)$$

$$H_a = \sum_i e \phi(\mathbf{x}_i) = \int d\mathbf{x} e \phi(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}) \quad (2-11)$$

と書く。ここで  $a_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ ,  $a_{\mathbf{k}}$  は波数  $\mathbf{k}$  の電子の生成、消滅演算子、 $\mathbf{x}_i$  は  $i$  番目の電子の座標、 $\rho$  は電子密度であり、 $H_e$  は自由電子のエネルギー、 $H_a$  は外場  $\phi$  によるポテンシャルエネルギーを表わす。なお、ここでは電子スピンを考えていない。電子密度  $\rho = |\psi|^2$  を平面波に分解して、

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \quad (2-12)$$

$$\rho = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} \quad (2-13)$$

を用いると,  $H_a$  は,

$$\begin{aligned} H_a &= \frac{1}{V} \int d\mathbf{x} e a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} \phi(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \phi_{-\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}} \end{aligned} \quad (2-11')$$

となる。ここで  $\phi_{-\mathbf{q}} = \frac{e}{V} \int d\mathbf{x} \phi(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}}$  である。ここでは簡単のため、外場  $\phi$  が  $\pm \mathbf{q}$  成分のみを持つとする。このときハミルトニアンは

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + \phi_{-\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}} + \phi_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{-\mathbf{q}} \quad (2-14)$$

である。 $\rho_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} = a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$  の運動方程式を求めると,

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{\rho}_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} &= [\rho_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}, H] \\ &= (\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}}) \rho_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} + \phi_{-\mathbf{q}} (a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}+2\mathbf{q}} - a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \\ &\quad + \phi_{\mathbf{q}} (a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} - a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \end{aligned} \quad (2-15)$$

が得られる。熱平均をとると、フェルミ分布関数  $f(\epsilon)$  を用いて、

$$\langle a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'} \rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} f(\epsilon_{\mathbf{k}}) \quad (2-16)$$

が得られる。これと、 $\langle \dot{\rho}_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \rangle = i\omega \langle \rho_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \rangle$  を用いると (2-15) 式は,

$$\langle \rho_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \rangle = \frac{f(\epsilon_{\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hbar\omega} \phi_{\mathbf{q}} \quad (2-17)$$

となる。これから密度ゆらぎの波数  $\mathbf{q}$  成分  $\langle \rho_{\mathbf{q}} \rangle$  は外場  $\phi_{\mathbf{q}}$  の下で

$$\begin{aligned} \langle \rho_{\mathbf{q}} \rangle &= \sum_{\mathbf{k}} \langle \rho_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \rangle \\ &= \left( \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\epsilon_{\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hbar\omega} \right) \phi_{\mathbf{q}} \end{aligned} \quad (2-18)$$

の大きさを持つ。(2-18) の係数

$$\chi(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\epsilon_{\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hbar\omega} \quad (2-19)$$

を密度応答関数とよぶ。以下では  $\chi(\mathbf{q})$  のふるまいについて、 $\omega = 0$  として調べる。まず、絶

対零度では,

$$f(\epsilon_{\mathbf{k}}) = \begin{cases} 0 & k > k_F \\ 1 & k < k_F \end{cases}$$

であることを使うと, 1次元系に対して,

$$\chi(q) \propto \frac{1}{q} \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| \quad (2-20)$$

が得られる。すなわち  $q = 2k_F$  のとき  $\chi(q)$  は対数発散をし, 電子密度は波数  $2k_F$  の変調をうける。しかしながら2次元および3次元の電子系では  $\chi(q)$  は発散せず微分係数が発散またはとびを生ずるだけである。このようすを図2-10に示した。

次に一次元系において  $\chi(2k_F)$  の温度依存性を調べよう。温度  $T=0$  のときと同じように,  $\epsilon_k \sim E_F$  のところだけが  $\chi(2k_F)$  に寄与するから, あるエネルギー幅  $\epsilon_B$  に対して,  $|\epsilon_{\mathbf{k}} - E_F| < \frac{1}{2} \epsilon_B$  のところだけ考えて,

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_F + \hbar v_F (|\mathbf{k}| - k_F) \quad (2-21)$$

と近似をすると,

$$\begin{aligned} \chi(2k_F) &= \frac{D(E_F)}{2} \int_0^{\epsilon_0/2k_B T} \frac{\tanh x}{x} dx \\ &\cong \frac{D(E_F)}{2} \ln \frac{1.14 \epsilon_B}{k_B T} \end{aligned} \quad (2-22)$$

を得る。 $D(E_F)$  はフェルミ準位での状態密度である。ただし最後の近似は十分低い温度  $k_B T \ll \epsilon_B$  のときのみ成立する。このように一次元の電子系は波数  $2k_F$  の外場に対し不安定であり  $T \rightarrow 0$  のとき密度応答関数  $\chi(2k_F)$  は  $\ln \frac{1}{T}$  の形で発散する。この不安定性はフォノンとの相互作用を取り入れると密度波を形成する原因となり, パイエルス不安定性と呼ばれている。

### §3 コーン異常

§2 で一次元の電子系は波数  $2k_F$  の外場の下では不安定であることを示した。ここでは, 電

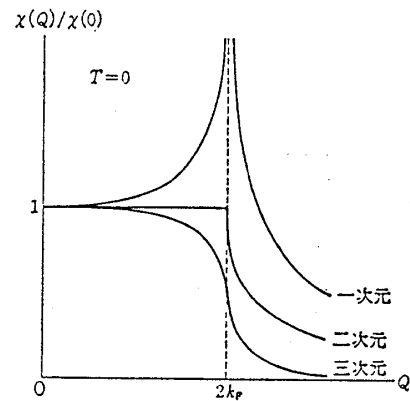


図2-10 絶対零度における密度応答関数

三本木孝

子系にフォノンとの相互作用をとり入れ、電子密度および格子に波数  $2k_F$  のひずみが実際に現われることを示そう。

ここでは、一次元格子上の電子系のエネルギーに、tight binding 近似を用いて、

$$\begin{aligned} H_e &= - \sum_j t(j, j+1) (a_j^\dagger a_{j+1} + a_{j+1}^\dagger a_j) \\ &= \sum_k (-2t_{\parallel}) \cos kd_{\parallel} a_k^\dagger a_k \end{aligned} \quad (3-1)$$

とする。ここで  $t(j, j+1) \equiv t_{\parallel}$  は電子のとびうつり積分、 $d_{\parallel}$  は格子定数である。また格子振動のエネルギーは、フォノンの生成消滅演算子  $b_q^\dagger, b_q$  を用いて

$$H_p = \sum_q \hbar \omega_q b_q^\dagger b_q \quad (3-2)$$

と書ける。電子-フォノン相互作用は、原子の変位  $u_j$  によるとびうつり積分の変化

$$t_{\parallel} \rightarrow t_{\parallel} + t_{\parallel}^{(1)} (u_{j+1} - u_j) \quad (3-3)$$

として取り込まれる。(3-3) による電子のエネルギーの変化  $H_{ep}$  は  $u_j$  を  $b_q^\dagger, b_q$  で表わして

$$H_{ep} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k,q} g(k, q) a_{k+q}^\dagger a_k (b_q + b_q^\dagger) \quad (3-4)$$

$$g(k, q) = i t_{\parallel}^{(1)} \sqrt{\frac{2\hbar}{m_I \omega_q}} (\sin kd_{\parallel} - \sin(k+q)d_{\parallel}) \quad (3-5)$$

と書ける。以下では簡単のため  $g$  は  $k$  及び  $q$  によらないとし、

$$H_{ep} = \frac{g}{\sqrt{N}} \sum_q \rho_{-q} (b_q + b_{-q}^\dagger) \quad (3-4')$$

とする。ここで全系のエネルギーを表わすハミルトニアン

$$H = H_e + H_p + H_{ep} \quad (3-6)$$

は Fröhlich ハミルトニアンと呼ばれる。電子-フォノン相互作用  $H_{ep}$  によるフォノン振動数の変化を調べるため、フォノン座標  $Q_q = \sqrt{\frac{\hbar}{2m_I \omega_q}} (b_q + b_{-q}^\dagger)$  に対する運動方程式を求める。

$$-\hbar^2 \ddot{Q}_q = [[Q_q, H], H] \quad (3-7)$$

より結果は、

$$\ddot{Q}_q = -\omega_q^2 Q_q - g \sqrt{\frac{2\omega_q}{N\hbar m_I}} \rho_q \quad (3-8)$$

である。(3-8)の第2項は電子によるスクリーニングを表わしているが、§2の結果から

$$\rho_q = \chi(q) \phi_q \quad (3-9)$$

であり、このときのポテンシャル  $\phi_q$  は  $H_{ep}$  の形から

$$\begin{aligned} \phi_q &= \frac{1}{\sqrt{N}} g (b_q + b_{-q}^\dagger) \\ &= g \sqrt{\frac{2m_1\omega_q}{N\hbar}} Q_q \end{aligned} \quad (3-10)$$

とおける。これらを(3-8)に代入すれば、フォノン振動数  $\Omega_q$  は  $\ddot{Q}_q = -\Omega_q^2 Q_q$  より

$$\Omega_q^2 = \omega_q^2 + \left( \frac{2g^2\omega_q}{N\hbar} \right) \chi(q) \quad (3-11)$$

という形に得られ、電子によるスクリーニングにより、相互作用がない時の振動数  $\omega_q$  より小さくなることがわかる。特に1次元系の場合、 $\chi(q)$  が  $q = 2k_F$  で示す特異性のため、 $\Omega_q$  にも異常なふるまいが現れる。実際  $\chi(2k_F)$  に(2-22)を代入すると

$$\Omega_{2k_F}^2 = \omega_{2k_F}^2 - \left( \frac{2g^2\omega_{2k_F}}{N\hbar} \right) \frac{D(E_F)}{2} \ln \left( \frac{1.14\epsilon_B}{k_B T} \right) \quad (3-12)$$

となり、ある温度  $T_P^{MF}$  で  $\Omega_{2k_F} = 0$  となってしまう。このとき格子には、波数  $2k_F$  の有限の振幅を持つひずみが生じる。同時にポテンシャル  $\phi_{2k_F}$  が生じることになり、電子密度にも同じ波数の変調が起る。この一次元電子-格子系に起る状態の変化をパイエルス転移、その転移温度  $T_P^{MF}$  をパイエルス転移温度と呼ぶ。また、 $T_P^{MF}$  より低い温度で、電子密度が変調された状態を電荷密度波(CDW)と呼ぶ。

転移温度  $T_P^{MF}$  は(3-12)式から  $\Omega_{2k_F} = 0$  となる温度として、

$$\begin{cases} k_B T_P^{MF} = 1.14\epsilon_B \exp \left( -\frac{1}{\lambda} \right) \\ \lambda = \frac{g^2 D(E_F)}{N\hbar \omega_{2k_F}} \end{cases} \quad (3-13)$$

と求まる。また転移温度より高い温度では、フォノン振動数  $\Omega_{2k_F}$  は

$$\Omega_{2k_F}^2 = \lambda \omega_{2k_F}^2 \ln \left( \frac{T}{T_P^{MF}} \right) \quad (3-14)$$

の形の温度変化をする。

ここまで、1次元の電子-格子系の  $\Omega_{2k_F}$  の異常を調べてきたが、2次元、3次元の系でも、(3-11)に含まれている  $\chi(q)$  は図2-11に示されているように  $q \sim 2k_F$  のところで急激に

三本木孝

変化し、やはり  $\Omega_q$  は  $q = 2k_F$  の付近に弱い異常を示す。この異常はコーン異常と呼ばれており、図3-1に各次元での  $\Omega_q$  のふるまいを示す。

1次元の場合には、 $\chi(q)$  の発散のため、特に著しい異常が  $\Omega_q$  に見られ、巨大コーン異常と呼ばれている。

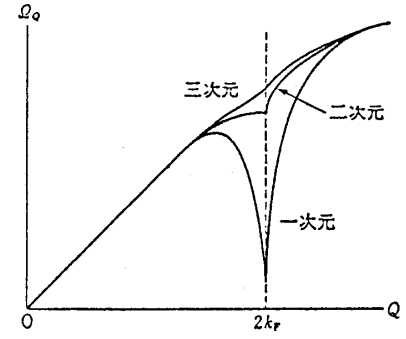


図3-1 各次元におけるフォノンのコーン異常

#### §4 パイエルス転移

この章では、パイエルス転移温度以下の温度での電子状態を Rice-Strassler に従い平均場近似で調べる。転移温度より低い温度で 0 と異なる秩序パラメータ  $\Delta$  を、格子の変位から

$$\Delta e^{i\phi} = g(Q) \langle b_Q + b_{-Q}^\dagger \rangle \quad (4-1)$$

$$(Q = 2k_F)$$

で導入する。電子のエネルギーは Fröhlich ハミルトニアン (3-6) から、 $\Delta$  を用いて、

$$H_{el} = \sum_k [\epsilon_k a_k^\dagger a_k + \Delta e^{i\phi} a_{k+Q}^\dagger a_k + \Delta e^{-i\phi} a_{k-Q}^\dagger a_k] \quad (4-2)$$

と書ける。このハミルトニアンのエネルギー固有値を求めるため、超伝導の理論における Bogoliubov 変換と似た変換

$$\begin{cases} r_p^\dagger = u_p a_p^\dagger + v_p e^{-i\phi} a_{p-Q}^\dagger \\ r_{-p}^\dagger = u_{-p} a_{-p}^\dagger + v_{-p} e^{i\phi} a_{-p+Q}^\dagger \end{cases} \quad (p > 0) \quad (4-3)$$

を行う。(4-3) により、 $H_{el}$  は対角化され、 $H_{el} = \sum_p E_p r_p^\dagger r_p$  から、エネルギーは、 $E_F$  を基準として

$$E_k = \pm \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta^2} \quad (4-4)$$

と求まり、フェルミエネルギー  $\epsilon_p = 0$  のところに幅  $2\Delta$  のギャップが生じる。このギャップのため、転移温度以下では物質は絶縁体となる。

次に、転移温度以下で CDW が生じているときの電子の基底状態  $|\phi_0\rangle$  を求めると、ギャップよりエネルギーの低い状態がすべて満たされていることから真空状態を  $|0\rangle$  として

$$|\phi_0\rangle = \prod_p^{k_F} r_p^\dagger r_{-p}^\dagger |0\rangle \quad (4-5)$$

で与えられる。あるいは、ノーマルな基底状態

$$|\phi_F\rangle = \prod_{k < k_F} a_k^\dagger |0\rangle \quad (4-6)$$

を用いると

$$\begin{aligned} |\phi_0\rangle &= \prod_{p>0} (u_p + v_p e^{-i\phi} a_p^\dagger a_{p-Q}) \\ &\quad \times (u_{-p} + v_{-p} e^{i\phi} a_{-p}^\dagger a_{-p+Q}) |\phi_F\rangle \end{aligned} \quad (4-7)$$

と表わされる。この式より、CDW状態では、波数 $\pm p$ の電子と $\pm p \mp Q$ のホールが対になって存在していることがわかる。この電子-ホール対の存在確率は

$$\begin{cases} \langle a_p^\dagger a_{p-Q} | \rangle = u_p v_p e^{-i\phi} \\ \langle a_{-p}^\dagger a_{-p+Q} | \rangle = u_{-p} v_{-p} e^{i\phi} \end{cases} \quad (4-8)$$

で与えられる有限の値をもつ。また基底状態の電子エネルギーは

$$\begin{aligned} \langle \phi_0 | H_{el} | \phi_0 \rangle &= \sum_{|p| < k_F} E_p \\ &= -N(0) \epsilon_F^2 - N(0) \frac{\Delta^2}{4} \left[ 2 \ln \left( \frac{4\epsilon_F}{\Delta} \right) + 1 \right] \end{aligned} \quad (4-9)$$

で与えられ、格子の歪エネルギー

$$\begin{aligned} \langle |H_p| \rangle &= M \omega_Q^2 \langle Q_Q Q_{-Q} \rangle \\ &= \frac{N(0)}{2\lambda} \Delta^2 \\ \lambda &= \ln \left( \frac{4\epsilon_F}{\Delta} \right) \end{aligned} \quad (4-10)$$

との和が最小になるように秩序パラメーター $\Delta$ を決めると

$$\Delta = 4\epsilon_F \exp \left( -\frac{1}{\lambda} \right) \quad (4-11)$$

となる。このときの全エネルギーは

$$\langle |H| \rangle = -N(0) \left\{ \epsilon_F^3 + \frac{\Delta^2}{4} \right\} \quad (4-12)$$

である。したがって、パイエルズ転移を起したことにより、 $N(0) \frac{\Delta^2}{4}$ のエネルギーを得したことになる。(4-11)は絶対零度における値であるが、 $T > 0$ における $\Delta$ の温度変化は超伝導の

場合と同じである。

最後に、CDW状態における電子密度の変調の割合を見積っておく。電子密度  $\rho$  を

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 \cos(2k_F x + \phi) \quad (4-13)$$

とおくと、

$$\begin{aligned} \frac{\rho_1}{\rho_0} &= \left( \frac{2}{\pi \lambda} \right) \frac{A}{\epsilon_F} \\ &\cong 10^{-2} \sim 10^{-1} \end{aligned} \quad (4-14)$$

が得られ、およそ1%のゆらぎが電子密度に現われる。

## §5 CDW 状態の特徴

### 5-1 電気伝導

この章では、低次元物質が実際に低温でパイエルス転移を起して、CDW が存在していることを確認する実験を考える。

このような実験としてまず考えられるのは、トンネル効果の測定である。この実験により、フェルミ準位におけるギャップの存在を直接確かめることができる。実験では、図5-1のように、低次元物質を通常の金属と絶縁体を介して接触させる。電圧をかけない状態では図(a)のように、電子が移れるような空いた状態がないのでトンネル効果は起きず、電流は流れない。しかし、 $\frac{A}{e}$  よりも高い電位差を与えると図(b)のようになり、トンネル効果により電流が流れることができる。したがって、フェルミ準位にギャップが存在すれば図5-2のような電圧・電流関係が得られるはずである。

図5-3は、TTF・TCNQ と表面を酸化させたNb針との点接触を用いて行われた測定の結果を示している。この実験では、転移温度53Kより低い温度でも、図5-2のような結果は得られていない。しかしこの実験には不手際があったことが考えられ、この結果だけでCDWの有無はわからない。

そこで次に、CDWの形成にともなう抵抗率  $\rho$  の変化を考えてみる。すると、 $T > T_p$  では金属伝導を示すから温度が  $T_p$  に近づくとつれ  $\rho$  は小さくなる。逆に  $T < T_p$  ではフェルミ準

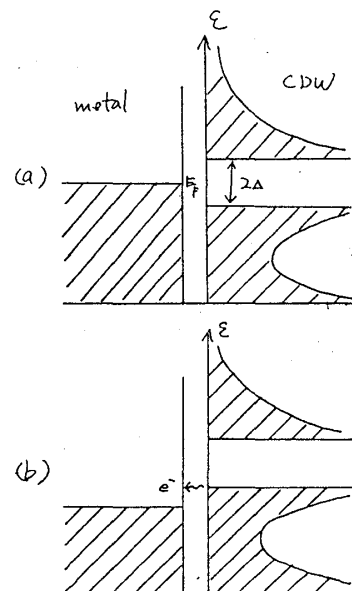


図5-1 トンネル効果



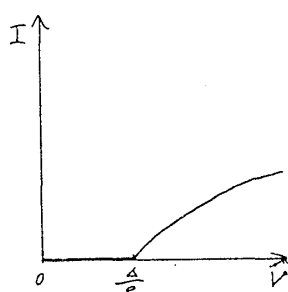


図5-2 トンネル電流

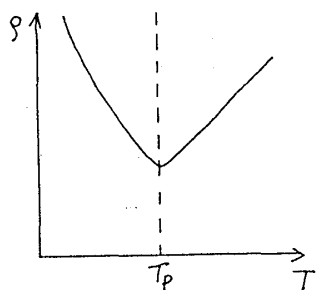


図5-4 パイエルズ転移と電気抵抗

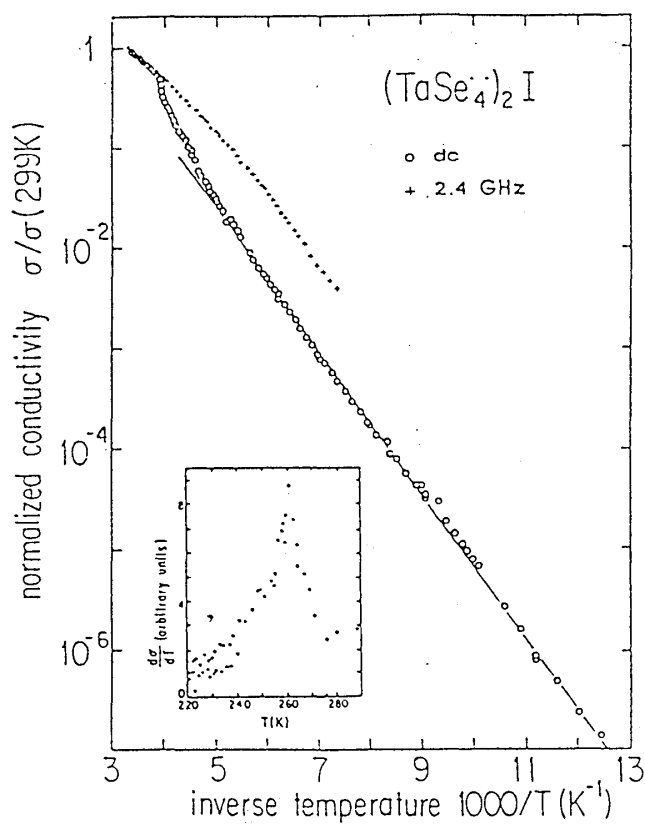


図5-6 (TaSe₄)₂Iの伝導度の温度変化

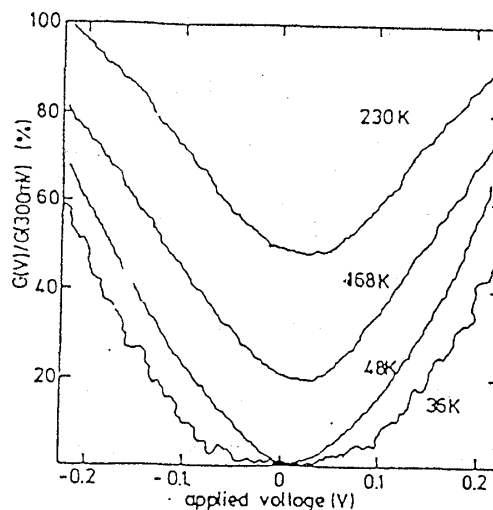


図5-3 TTF・TCNQのトンネル効果

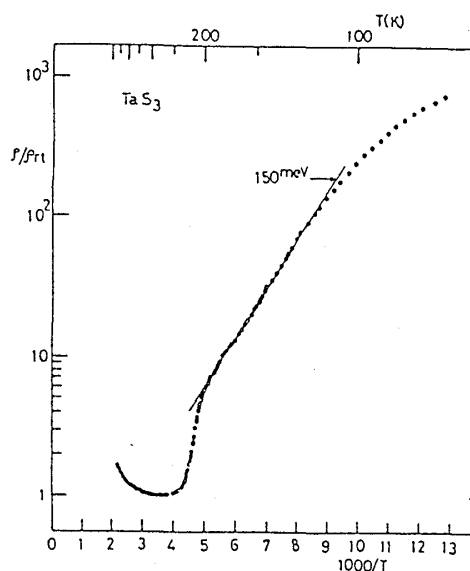


図5-5 TaS₃抵抗率の温度変化

位にギャップができ、 $\rho$ は半導体のように変化すると考えられる。したがって $\rho$ は図5-4のようなふるまいをすることが期待される。特にギャップの幅が一定とみなせる温度範囲(平均場近似によれば $T < 0.7 T_P$ )では $\rho$ は半導体と同じ $\exp(-\frac{2\Delta}{k_B T})$ の形で温度変化すると予想される。

これらの予想とよく合う例として、図5-5, 6にTaS₃, (TaSe₄)₂Iに対する実験結果を示す。どちらの物質についても、十分低温では、 $\ln \rho$ は $\frac{1}{T}$ に対して直線的に変化していることがわかる。この部分の傾きから $\Delta$ を見積もることができ、

三本木孝

(TaSe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I に対して  $\Delta = 0.27$  eV が得られる。この物質で観測されている転移温度は  $T_P = 260$  K であるから  $\frac{\Delta}{k_B T_P} \simeq 12$  である。この値は、平均場近似では 3.5 と予想されるから、観測されている  $T_P$  は予想される値よりもかなり低いことがわかる。このことは、伝導を担っている一本一本の鎖については、もっと高い温度から転移が始まっているが、鎖間に存在する相互作用のため、物質全体として転移が見えるのは、もっと低い温度からとなる、として理解できる。

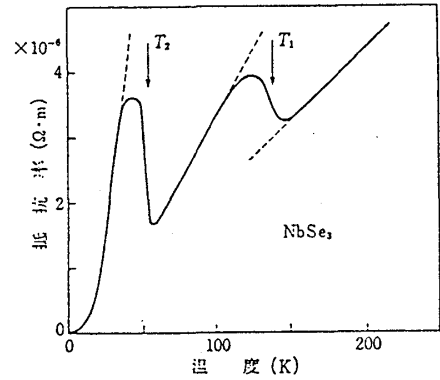


図5-7 NbSe<sub>3</sub>の電気抵抗率の温度依存性

今の例では  $\rho$  は CDW の存在から期待されるふるまいを示したが、予想されるふるまいを示さない例は多い。図5-7は一次元物質の典型といわれる NbSe<sub>3</sub> での  $\rho$  の温度変化である。先の例とは異なり、温度を下げていくと  $\rho$  はいったん増大するが、さらに低い温度では  $\rho$  はさらに小さくなる。このことを2回くり返した後  $T = 0$  まで  $\rho$  は小さくなり続ける。しかしこの一見奇妙なふるまいも、NbSe<sub>3</sub> の構造 (図1-1) を見ると、次のように解釈できる。すなわち、NbSe<sub>3</sub> では構造上3種類の原子鎖があり、互いに並列に伝導に寄与しているが各々の鎖が別々の温度で転移を起すと仮定してみる。一本の鎖が転移し、絶縁体になると抵抗は増大する。しかし残りの部分はまだ金属的であるから、さらに温度を下げると再び  $\rho$  は小さくなる。二本目の鎖が転移する時も同じふるまいをし、三本目は  $T = 0$  まで転移せず伝導を担っていると考えられる。

図5-8の ZrTe<sub>3</sub> も  $\rho$  が例外的な温度変化をする例である。図を見ると  $\rho$  は特に異常は認め

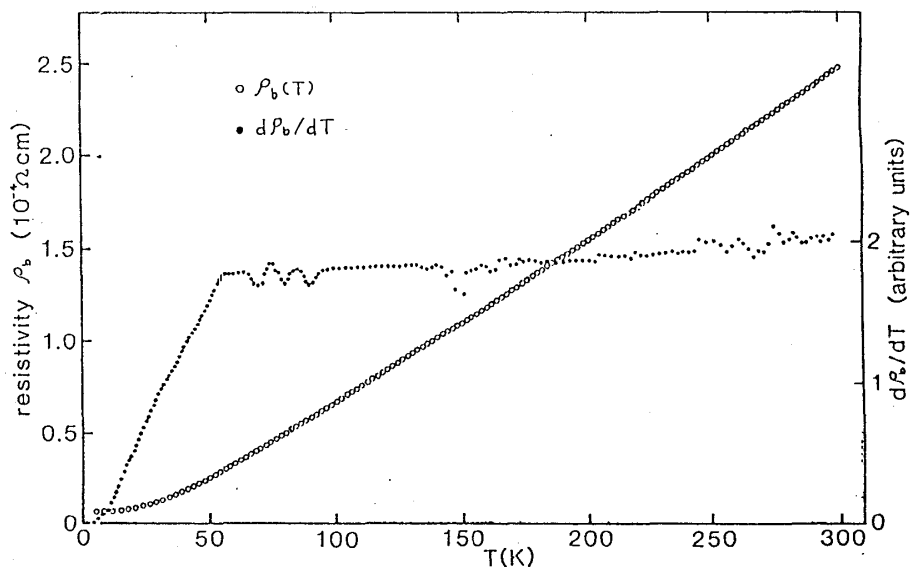


図5-8 ZrTe<sub>3</sub> の抵抗率及び抵抗率の温度微分

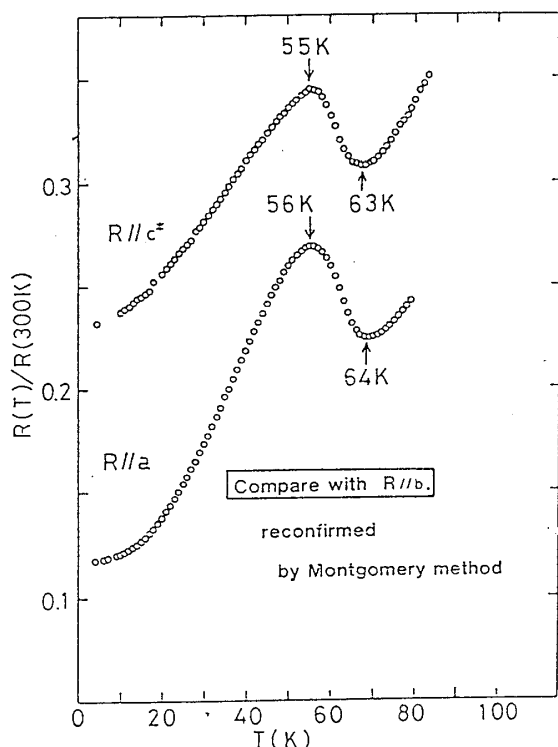


図5-9 ZrTe<sub>3</sub> の鎖方向に垂直な方向の抵抗率

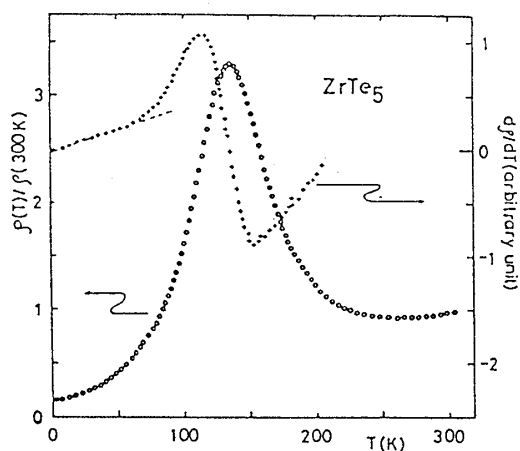


図5-10 ZrTe<sub>5</sub> の抵抗率及び抵抗率の温度微分

られないが、温度微分  $\frac{d\rho}{dT}$  を描くと明らかに 55 K で異常が生じている。この場合も、55 K よりも低い温度では  $\frac{d\rho}{dT}$  は小さくなるから、温度を下げて来た場合ノーマルな状態よりも  $\rho$  は大きくなっている。またこの物質の場合、図5-9の

ように、 $b$  軸に垂直な方向の  $\rho$  にも異常がみられているが、このような現象は他の物質では見られない。

逆に、ZrTe<sub>5</sub>, HfTe<sub>5</sub> のような物質では、図5-10に示したように、 $\rho$  の大きな極大が見られるが、CDWが存在していることを示す他の証拠が見つかっていない。

以上見て来たように、物質がパイエルズ転移を起し、CDW が生成していることを示すには、電気抵抗  $\rho$  の測定だけでは不十分で、次に説明するX線回折のような手段と組み合わせて判断をする必要がある。

## 5-2 パイエルズ転移における構造の変化

§3で見たように、パイエルズ転移が起きて、CDWが生成すると、同時に結晶格子にも波数  $2k_F$  のゆがみが生じる。ここではこの格子のひずみにより、X線あるいは電子線の回折パターンにどのような変化が生じるか調べてみる。簡単のため、結晶として、単位胞に1つの原子のみを含むものを考える。歪のない場合、各原子の座標  $\mathbf{x}_i$  は

$$\mathbf{x}_i = n_{1i} \mathbf{a}_1 + n_{2i} \mathbf{a}_2 + n_{3i} \mathbf{a}_3 \quad (5-1)$$

$n_{1i}, n_{2i}, n_{3i}$  : 整数

と書くことができる。ここで  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  及び  $\mathbf{a}_3$  は格子の基本ベクトルである。ゆがんだ格子では

三本木孝

各原子は変位  $\mathbf{u}_i$  を起し、座標は  $\mathbf{r}_i = \mathbf{x}_i + \mathbf{u}_i$  である。いま、弾性散乱のみ考えることとし、入射波及び反射波の波数を  $\mathbf{k}_0, \mathbf{k}$  としたとき、反射波の振幅は各原子からの反射波の和

$$\psi = \frac{\phi_0}{R} e^{2\pi i \mathbf{k} R} \sum_i e^{2\pi i \mathbf{r}_i \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)} \quad (5-2)$$

となる。 $R$  は試料から十分遠い観測点までの距離である。反射強度は  $|\psi|^2$  に比例するから、結局形状因子

$$S(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = \sum_i e^{2\pi i \mathbf{r}_i \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)} \quad (5-3)$$

の絶対値の2乗に比例する。

最初に、格子歪として、歪の波数  $\mathbf{q}$  が  $\mathbf{a}_1^*$  に平行な疎密波を考える。この場合には、原子の変位ベクトルは

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_i &= (u \sin \mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i) \mathbf{a}_1 \\ &= (u \sin 2\pi \sigma n_{1i}) \mathbf{a}_1 \end{aligned} \quad (5-4)$$

と表わされる。 $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$  を逆格子ベクトル  $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*$  及び  $\mathbf{a}_3^*$  を用いて、

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^* \quad (5-5)$$

と書いておくと、構造因子は

$$\begin{aligned} S(hkl) &= \sum_{n_1, n_2, n_3} \exp \{ 2\pi i (n_1 h + n_2 k + n_3 l) \} \\ &\quad \times \exp \{ 2\pi i u k \sin(2\pi \sigma n_1) \} \end{aligned} \quad (5-6)$$

となる。(5-6) の和は、 $n_1, n_2$ , 及び  $n_3$  に分けることができ、 $n_2, n_3$  に対する和は2乗すると、普通のラウエ関数になり、 $k$  及び  $l$  が整数のときのみ反射が起る。 $n_1$  に対する和は、公式

$$\begin{aligned} \exp(iz \sin \theta) &= J_0(z) + 2i \sin \theta \cdot J_1(z) \\ &\quad + 2 \cos 2\theta \cdot J_2(z) + 2i \sin 3\theta \cdot J_3(z) + \cdots \end{aligned} \quad (5-7)$$

$J_n(z)$  は、 $n$  次ベッセル関数

を用いると、

$$\begin{aligned} S(h) &= \sum_{n_1} \exp(2\pi i h n_1) \{ J_0(2\pi h u) + 2i J_1(2\pi h u) \sin(2\pi \sigma n_1) \\ &\quad + 2 J_2(2\pi h u) \cos(4\pi \sigma n_1) + \cdots \} \end{aligned} \quad (5-8)$$

となり，さらに反射強度は

$$|S(h)|^2 = J_0^2(2\pi hu) \left| \sum_{n_1} e^{2\pi i h n_1} \right|^2 + 4J_1^2(2\pi hu) \left| \sum_{n_1} e^{2\pi i h n_1} \sin(2\pi \sigma n_1) \right|^2 + \dots \quad (5-9)$$

に比例する。このうち第1項は  $J_0^2(2\pi hu)$  × ラウエ関数の形をしており，歪がないときの反射強度に  $J_0^2(2\pi hu)$  の因子が掛っている。 $J_0(z)$  は， $z=0$  の近くでは減少関数であるから，Bragg反射の強度は，指数  $h$  が大きくなるにつれて弱くなる傾向を示す。図5-11は  $\text{TaS}_2$  について見られる反射強度の温度変化を示す。

次に(5-9)の第2項は  $\sin x = \frac{1}{2i}(e^{ix} - e^{-ix})$  を使うと

$$J_1^2(2\pi hu) \left| \sum_{n_1} \{ e^{2\pi i(h+\sigma)n_1} - e^{2\pi i(h-\sigma)n_1} \} \right|^2 \quad (5-10)$$

となる。したがって， $h \pm \sigma$  が整数となるところで  $J_1^2(2\pi hu)$  に比例した強度を持つ新しい反射が現われる。これらの反射は Bragg反射の両わきに現われ，(1次の)衛星反射(satellite)と呼ばれている。 $z=0$  の近くでは  $J_1(z) \propto z$  であるから，衛星反射の強度は，指数  $h$  が大きくなるにつれ強くなる。

(5-9)のさらに高次の項についても同様に  $h \pm 2\sigma$ ， $h \pm 3\sigma \dots$  が整数である点に，2次，3次…の衛星反射が出現し，それらの強度は  $h$  とともに強くなる。

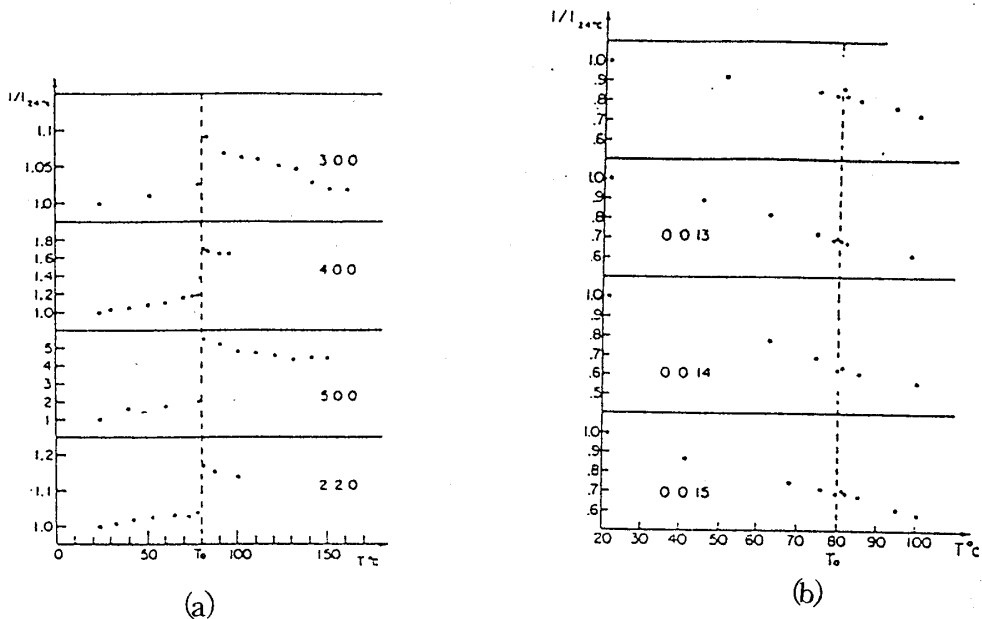


図5-11  $\text{TaS}_2$  の Bragg 反射強度の温度変化。  
(a) 面指数の  $h \neq 0$  (b)  $h = 0$

今度は、波数は同じで、変位が  $\mathbf{a}_2$  軸方向を向いた横波

$$\mathbf{u}_i = (u \sin(2\pi\sigma u_{1i})) \mathbf{a}_2 \quad (5-11)$$

を考える。この場合も同様に強度を求めると、(5-9) 式のうちベッセル関数の引き数が  $2\pi hu$  から  $2\pi ku$  に変る他は同じ結果が得られる。したがって、(5-11) の歪が生じているとき見られる反射は、

- $k$  の増大にしたがって強度が減少する Bragg 反射
- $h \pm \sigma, h \pm 2\sigma, \dots$  が整数である点に出現する衛星反射強度は  $k$  が大きくなるにしたがい強くなる

である。

このように、結晶の回折パターンを解析することにより、パイエルズ転移による格子歪の存在、歪の波数、変形の方法などを知ることができる。しかし、パイエルズ転移による格子の変形は小さいため、衛星反射の強度は非常に弱く、2次以上の反射が見られた例は一次元系にはまだない。また、現実の物質では、必ずしも縦波あるいは横波のような単純な変形が生じているわけではない。定量的な解析には構造解析に似た手法が必要となる。

## §6 電荷密度波の並進運動

これまで、CDWの静的な構造を調べてきたが、ここからは、CDWの動的なふるまいとして、並進運動 (sliding) に注目する。

CDWのslidingが発見されたきっかけは、1976年 Monceau and OngによるNbSe<sub>3</sub>の電気抵抗の測定である。そのときの結果を図6-1に示す。NbSe<sub>3</sub>の抵抗  $\rho$  は、CDWの生成のため、2つの温度領域で極大を持つが、測定電流を大きくしていくと、ある電流のところから、 $\rho$ の極大が小さくなりはじめ、ついには、転移温度より高い温度領域から外挿した曲線とほぼ同じになってしまう。この現象の原因として、CDWの振幅が小さくなりフェルミ面が復活していることも考えられたが、このとき生じるはずの衛星反射強度の減少は見られず、CDWの振幅は変化していないことがわかった。原因が理解されたのは、3年後の1979年である。Fleming-Grimesは、電流の代りに試料にかかる電場を横軸にとり、伝導度  $\sigma$  を描くと図6-2のようになることに着目し、しきい電場  $E_T$  より高電場側では、CDWが形を保ったまま鎖上を動き、伝導に寄与するとした。すなわち、次のように考えられる。CDWの波数  $2k_F$  は格子間隔とは一般に有理比を持たないため、CDWの位相が変化しても、エネルギーは変わらない。つまりCDWは結晶中の鎖上を自由に動けるはずである。しかし、実際の結晶に存在する不純物など

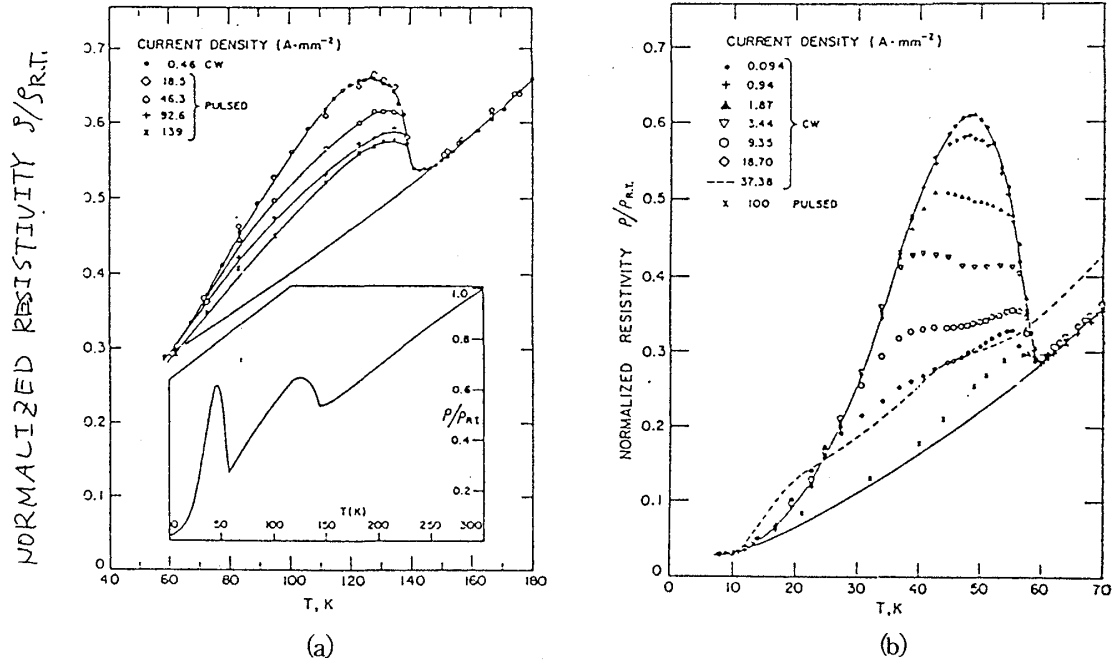


図 6-1 NbSe<sub>3</sub> の抵抗の測定電流による変化。  
はめこみの図は、全温度範囲での抵抗。

の欠陥のため、CDW はピン止めされ動くことができず、オーミックな伝導を示す。しかしある電場（しきい電場  $E_T$ ）よりも強い電場をかけると、ピン止めがはずれ、CDW は鎖上を動けるようになる。このことによる伝導度の増加が実験で見られるのである。このように CDW が形を変えずに鎖上を運動する現象を CDW の Sliding と呼ぶ。

図 6-2 で見られる伝導度の増加が実際に Sliding によることを示した実験としてホール効果の実験がある。通常の金属では、導体中を流れる電流に比例したホール電圧  $V_H$  が観測される。ところが低次元物質では、図 6-3 (a) のようにある電流までは  $V_H$  は  $I$  に比例しているが、伝導度が増加する大きな電流領域では、 $V_H$  は予想される値より小さくなっている。しかし、この結果を図 6-3 (b) のように  $V_H$  を測定電場  $E$  に対して描くと、 $E_T$  より強い電場の下でも、 $V_H$  は  $E$  に比例している。このことから電場  $E$  に比例する電流、すなわちオーミックな電流のみがホール効果に寄与しており、伝導度の増大に対

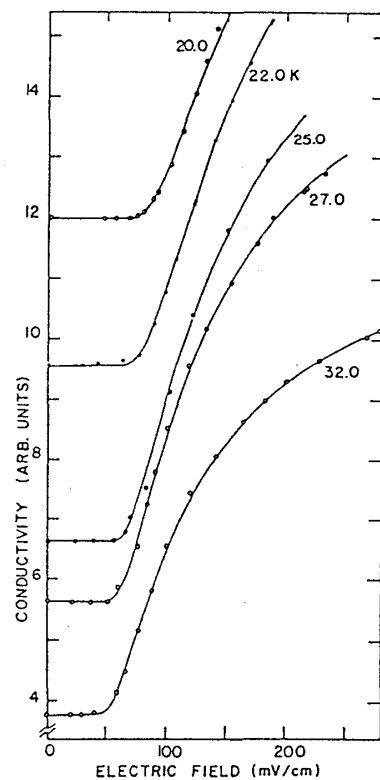


図 6-2 伝導度の測定電場に対する変化

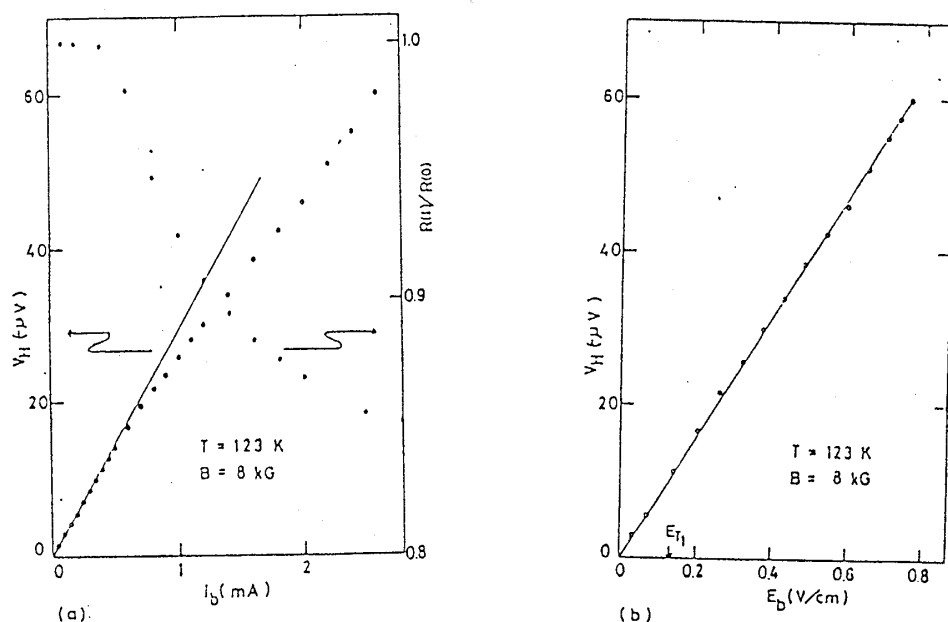


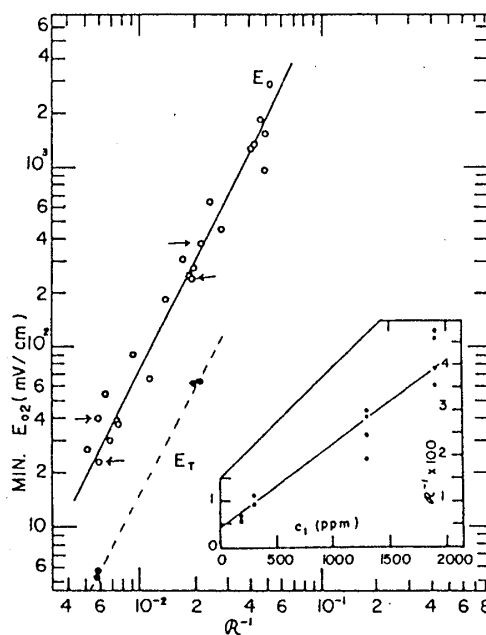
図 6-3 ホール電圧。横軸は(a)測定電流 (b)測定電場

応する電流はホール効果に寄与せず、鎖の方向以外には動けないような電流であることがわかる。そして、CDWのslidingは鎖の方向にのみ動くのであるから、上の条件に合っている。

次に、CDWのslidingが起るしきい電場  $E_T$  についてくわしく見てみる。 $E_T$  は、不純物によるCDWのピン止めがはずれる電場であるから不純物濃度により変化するはずである。図6-4は、Taを不純物として含むNbSe<sub>3</sub>の  $E_T$  の変化を示す。この図の横軸には、残留抵抗比(室温における抵抗と4Kにおける抵抗の比)の逆数がとってあるが、この量が実際に不純物濃度に比例していることは、はめこみの図で示されている。図を見ると、この場合には  $E_T$  は不純物

濃度の2乗に比例している。また図6-5は、NbSe<sub>3</sub>に陽子を照射し、欠陥を作った試料の  $E_T$  の変化である。この場合には  $E_T$  は欠陥の密度に比例していることがわかる。

このように、 $E_T$ の不純物依存性には2通りの場合があるが、LeeとRiceにより、不純物とCDWの相互作用の強弱により理解されることが示された。相互作用が強いときには、CDWの歪エネルギーは無視でき、不純物によるエネルギーが最も低くなるように位相を変える。この

図 6-4 Taを不純物として含むNbSe<sub>3</sub>のしきい電場  $E_T$  の残留抵抗率  $R$  の逆数に対するふるまい。はめこみの図は、Taの濃度と  $R^{-1}$  の関係



ときエネルギーは不純物濃度に比例する。したがってピン止めをはずすには、不純物濃度に比例した電場が必要である。陽子を照射してできるような荷電欠陥はこの場合に相当する。

逆に不純物とCDWの相互作用が弱いときには、CDWの歪エネルギーを無視することができない。歪エネルギーはCDWの位相のずれの勾配の2乗に比例する。また、不純物は必ずしも相互作用のエネルギーが最低のところではなく、この場合、エネルギーは不純物濃度の $\frac{1}{2}$ 乗に比例する。これら2つのエネルギーの和を最低にすると、エネルギーは不純物濃度の2乗に比例し、したがって $E_T$ も濃度の2乗に比例する。

このように $E_T$ の不純物濃度依存性はCDWの歪エネルギーを考えると説明できる。一般には、不純物あるいは欠陥が一種類であるとは限らないので、不純物濃度を表わす量として、残留抵抗比を用いることが妥当かという疑問が残っていることに注意しておく必要がある。

次に図6-6は種々の物質についてしきい電場 $E_T$ の温度変化を調べたものである。何れの試料についても、転移温度より少し低い温度で $E_T$ は最低となり、転移温度に近づくときと、絶対零度に近づくとき、どちらでも $E_T$ は大きくなる。しかし、この実験については次のような理由で、 $E_T$ は不確かであり、定量的議論は難しい。まず、抵抗の値として $V/I$ を使うか、 $dV/dI$ を使うかにより、決定される $E_T$ の値が変わってくる。また、低温では、 $E_T$ での伝導度の立上りがにぶくなり、 $E_T$ の決定にあいまいさを含む。 $E_T$ の温度変化については阿部により理論計算が行われているが、実験との対応はよくわかっていない。

次に電気伝導度 $\sigma$ のふるまいを調べよう。図6-7は、 $\sigma$ の電場による変化をBardeenに

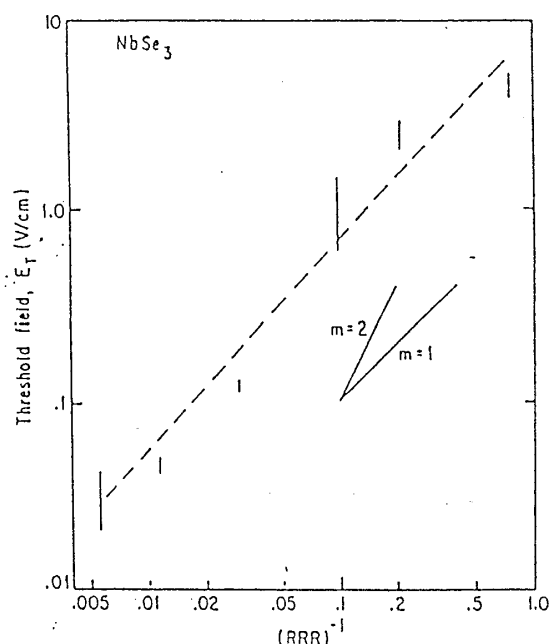


図6-5 陽子を照射して欠陥を作ったNbSe<sub>3</sub>のしきい電場の残留抵抗率の逆数に対するふるまい。

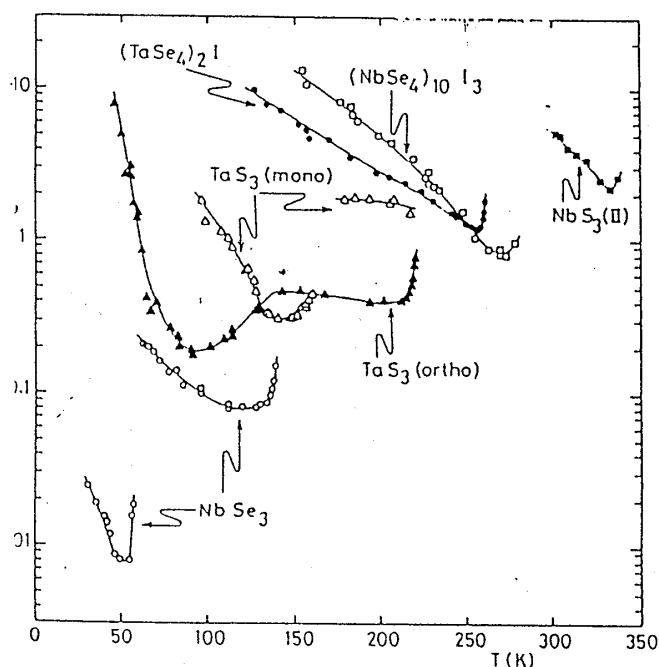
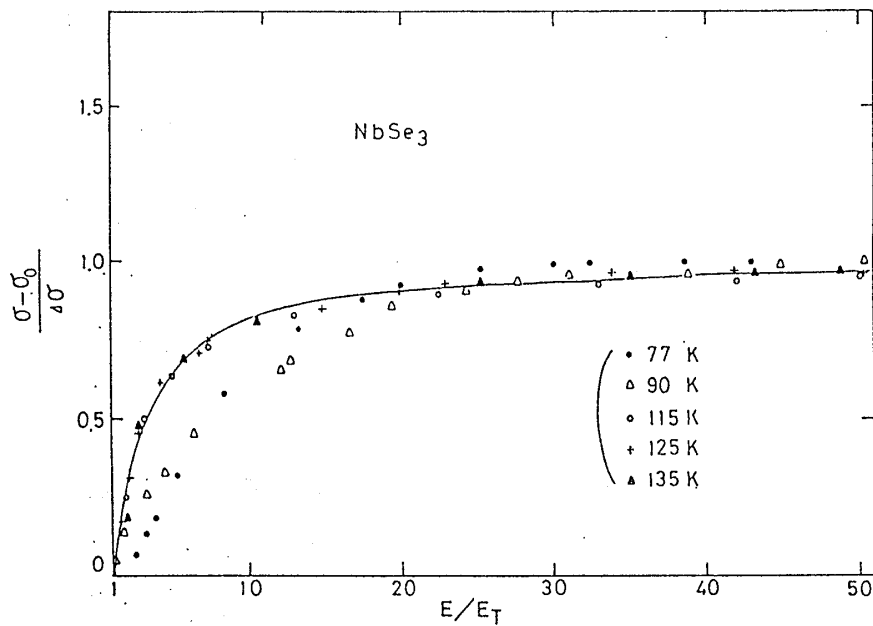
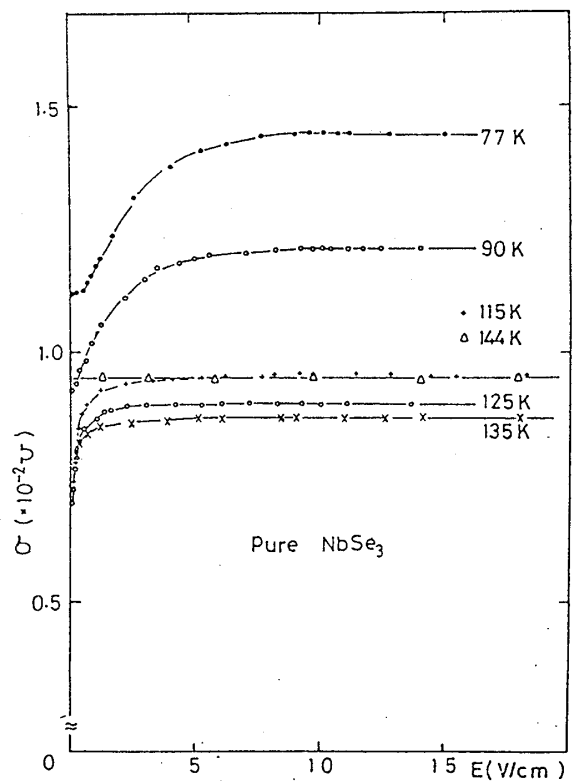


図6-6 種々の一次元伝導体のしきい電場 $E_T$ の温度変化

図 6-7 NbSe<sub>3</sub> の非線形伝導度の電場依存性

よる計算と比べたものである。温度が高いときには比較的よく合っているが、温度が低くなるにつれ、計算と合わなくなる。その他の実験でも、 $\sigma$  の電場による変化については、試料に強く依存した結果が得られており、 $\sigma$  のふるまいはまだよくわかっていない。

図 6-8 は、電場  $E$  がしきい電場  $E_T$  より十分強い領域での  $\sigma$  の変化を示したものである。このように電場  $E$  が十分強くなると  $\sigma$  は再び一定値  $\sigma(E \rightarrow \infty)$  に近づく。図 6-9 は  $\sigma(E \rightarrow \infty)$  とオーミックな伝導度  $\sigma_0$  との差  $\Delta\sigma$  の温度変化を示したものである。この  $\Delta\sigma$  を CDW 状態にある電子の密度を  $n_e$ 、CDW が sliding するときの易動度を  $\mu$  として

図 6-8 強電場の下での NbSe<sub>3</sub> の伝導度

$$\Delta\sigma = e n_e \mu$$

(6-1)

と表わす。 $\mu$  が特に転移温度の直下で急激に温度変化することは考えにくいことであるので、図 6-9 に見られる変化は  $n_e$  の変化によると考えられ、実際 Lee らによる  $n_e$  の理論値によ

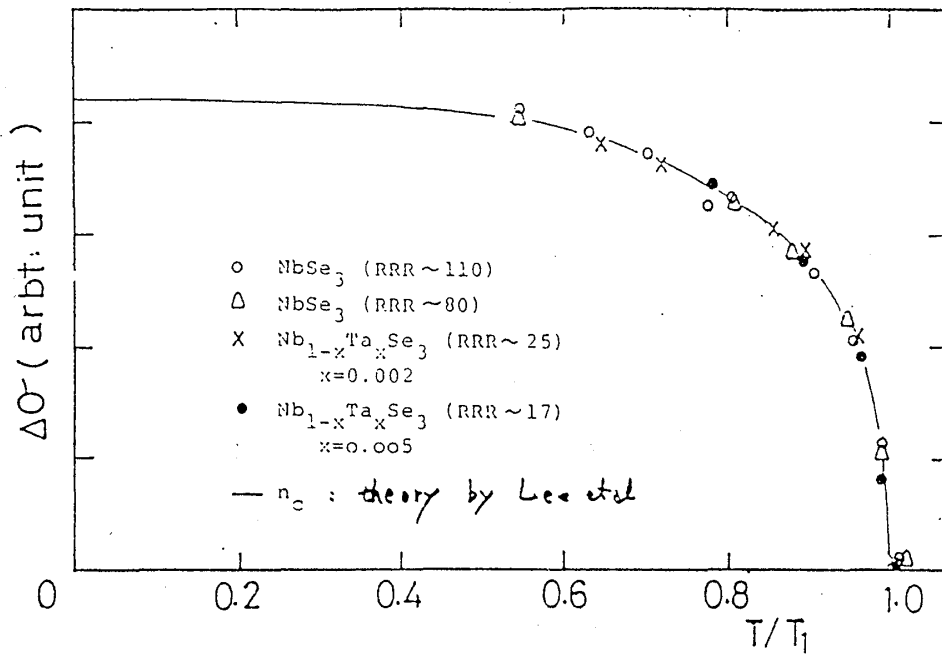


図6-9 強電場伝導度の温度変化

くあっていることがわかる。また図6-10は、 $\Delta\sigma$ の不純物濃度に対する依存性を示したものである。

CDWのslidingによる電気伝導の性質を見てきたが、このslidingによる伝導度がslidingによらないオーミックな伝導度と全く独立に決っているわけではないことを示す実験がいくつかある。まず図6-11はNbSe<sub>3</sub>の微分伝導率  $dI/dV$  の電場に対する変化を示したものである。CDWのslidingにより伝導度が増加している電場領域で、図に直線で示したように、

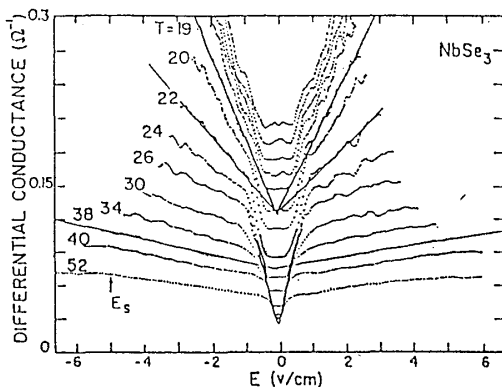
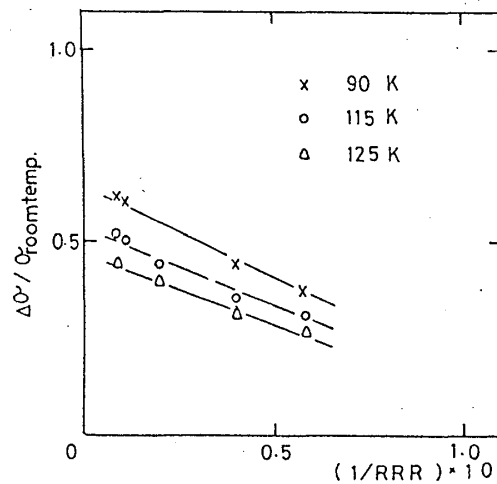
図6-11 NbSe<sub>3</sub>の微分伝導率の電場依存性

図6-10 CDWによる伝導度の残留抵抗比の逆数に対するふるまい

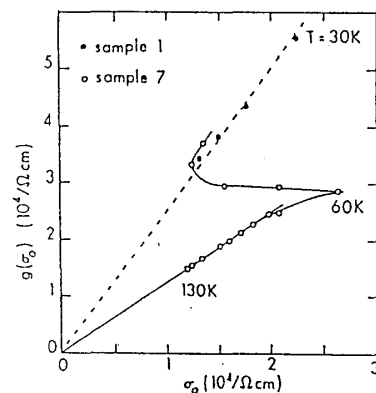


図6-12 オーミックな伝導度とCDWによる伝導度の関係

$\sigma$  が電場に対して 1 次関数的にふるまう部分がある。この領域に対して

$$\sigma = g(\sigma_0) + f(\sigma_0)E \quad (6-2)$$

のように書いたとき、 $g$  のオーミックな伝導度  $\sigma_0$  に対するふるまいを図 6-12 に示した。このように  $g$  は  $\sigma_0$  に比例しており、CDW の sliding の速さと、ノーマルな伝導電子の易動度との間に強い相関があることがわかる。

また、CDW の易動度  $\mu'$  と、CDW が生成される前の電子の易動度  $\mu$  との間には次のような関係がある。パイエルス転移のとき電子密度  $n$  の部分が CDW の形成に参加したとすると、伝導度は

$$\Delta\sigma = en\mu \quad (6-3)$$

だけ減少する。一方 CDW の sliding による伝導度の増加は、sliding に参加する電子密度を  $n'$  として

$$\Delta\sigma' = en'\mu' \quad (6-4)$$

で与えられる。図 6-1 (b) を見ると、CDW の形成により減少した伝導度が sliding によりちょうど回復しているように見える。すなわち  $\Delta\sigma = \Delta\sigma'$ 。Sliding の際には、CDW は全体が動いていると考えられるから  $n = n'$ 、よって  $\mu$  と  $\mu'$  の間に

$$\mu' = \mu \quad (6-5)$$

という興味深い関係を得る。

この他、パイエルス転移温度以下の温度で半導体となる  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  において、オーミックな伝導電流  $I_D$  と sliding による電流  $I_{\text{CDW}}$  がよく似た温度変化をすることが知られている (図 6-12)。

## §7 剛体モデル

CDW の sliding を電子が結晶全体で一斉に動いているとする剛体モデルに基づいて考え

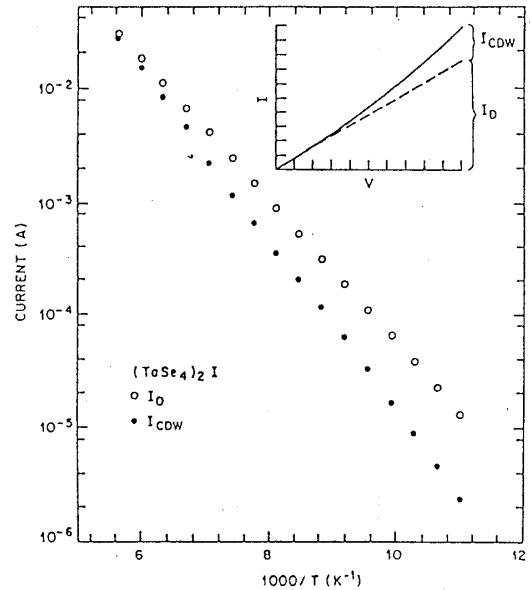


図 6-13  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  の線形伝達と CDW による伝導

てみる。このモデルでの CDW の運動方程式は、 $x$  を CDW の変位として

$$M\ddot{x} + \frac{M}{\tau}\dot{x} + \frac{M\omega_0^2}{2k_F}\sin 2k_F x = eE \quad (7-1)$$

で与えられる。 $M$  は電子の質量、 $\frac{1}{\tau}$  は CDW が動くときの散逸を表わす量、 $\frac{M\omega_0^2}{2k_F}\sin 2k_F x$  は、不純物によるピン止めである。

まず DC 電場の下での伝導を考える。sliding が始まるしきい電場  $E_T$  は、ピン止めのエネルギーから

$$E_T = M\omega_0^2 / 2ek_F \quad (7-2)$$

である。 $E > E_T$  のとき、定常の場合を考えて  $\ddot{x}$  の項を無視する。方程式の解は、直流部分の他に

$$\begin{aligned} \cos n(\omega t + \frac{\pi}{2} + \psi) \\ \omega = \tau \sqrt{l - (E_T/E)^2} \end{aligned} \quad (7-3)$$

の交流成分を含む。この成分は、CDW が不純物にひっかかりながら動いていることを示しており、その振幅は

$$\frac{E}{E_T} - \sqrt{\left(\frac{E}{E_T}\right)^2 - 1} \quad (7-4)$$

に比例する。この成分については、§8 で詳しく述べる。また解の時間平均から、直流伝導度は

$$\sigma(E) = \frac{ne^2\tau}{M} \sqrt{1 - \left(\frac{E_T}{E}\right)^2} \quad (7-5)$$

で与えられる。この式は実験とは異なり  $E=0$  で  $\frac{d\sigma}{dE}$  が発散する。

次に AC 電場をかけたときの応答を見てみよう。

$$E = E_0 \exp(i\omega t) \quad (7-6)$$

の電場をかけたとき、 $x$  の振幅は誘電率を表わし、 $\dot{x} = i\omega x$  の振幅は伝導度を表わしている。

図 7-1 は、 $\sigma$  の実部及び虚部を、 $M\ddot{x}$  の項が無視できるとき (over damped oscillator) と、無視できないとき (under damped oscillator) とで求めたものである。これに対し、実験では、例えば TaS<sub>3</sub> について図 7-2 のような結果が得られており、1GHz 程度の周波数までは、 $m\ddot{x}$  を無視したモデルとよく合っている。しかし、さらに高い周波数まで測定した実験

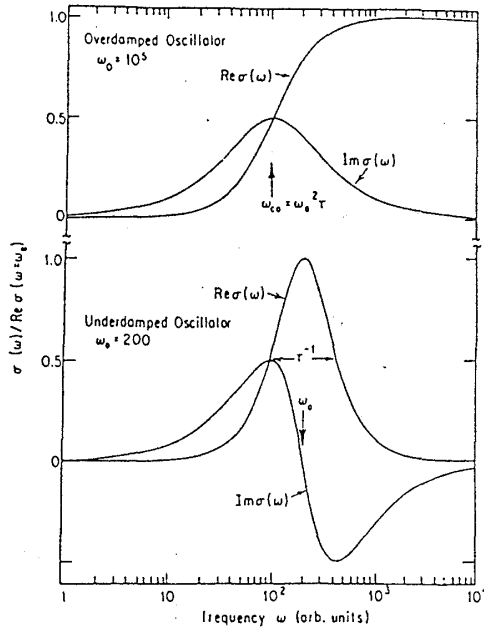


図7-1 交流伝導度の剛体モデルによる計算

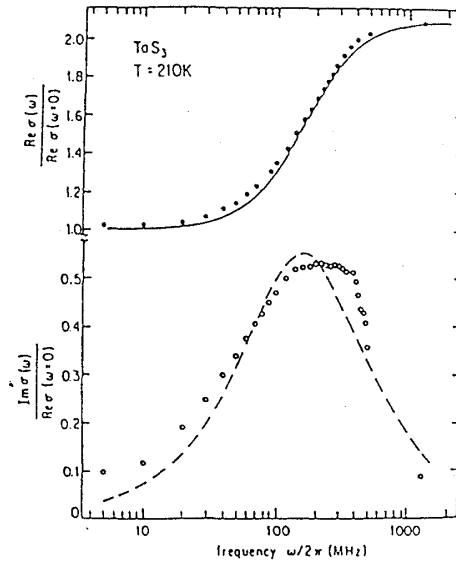


図7-2 TaS<sub>3</sub> の交流伝導度

(図7-3)では、 $\text{Re}\sigma$ が減少しており、慣性項がきき始めていることを示唆している。実験で得られた $\sigma$ のふるまいから得られたパラメータを表7-1にまとめた。電子の有効質量として  $m^*/m_e \simeq 100 \sim 1000$  の値が得られている。これらの値は、CDWが格子を歪ませながら動いていることを考えると、妥当な値である。このように単純な剛体モデルが何故実験とよくあうのか、まだ理解されていない。

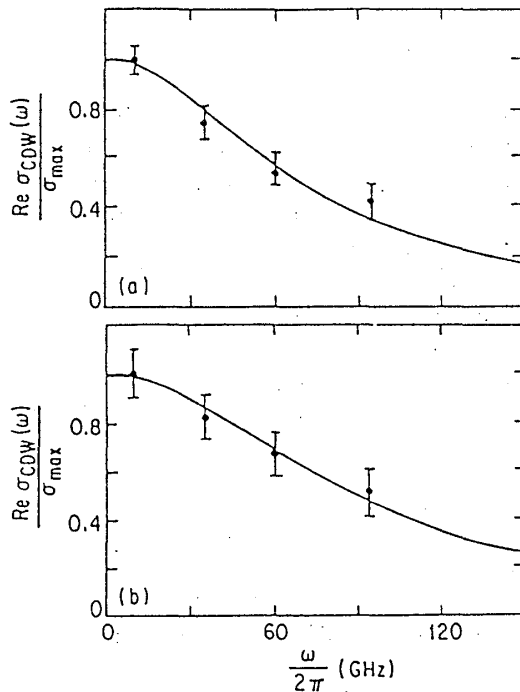


図7-3 NbSe<sub>3</sub> の高い周波数領域における交流伝導度  
(a) 45K (b) 120K

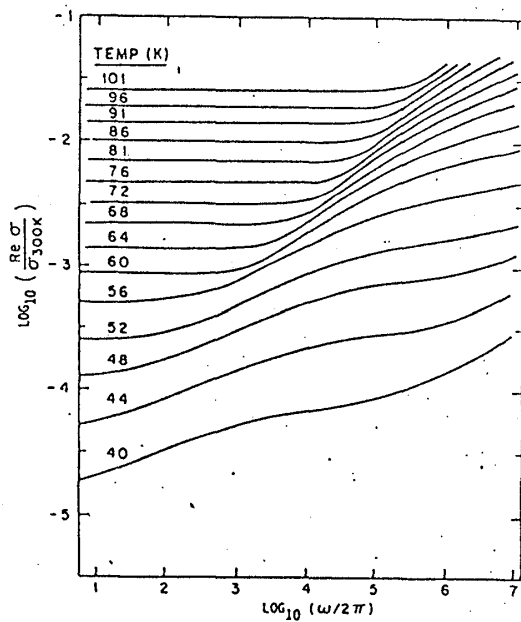


図7-4 K<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub> の交流伝導度、低い周波数から変化する例

最後に、図7-4のように、 $\sigma$ が非常に低い周波数領域から変化している物質があり、このような物質についての実験では、装置の構成などに注意する必要があることを述べておく。

## §8 Narrow Band Noise

§7で調べたように、剛体モデルによると、DC電場の下でのCDWのslidingによる伝導電流には、直流成分の他に交流成分が含まれることが予想される。この交流成分はNarrow band noiseと呼ばれている。この現象は実験的には、1979年 Fleming-Grimes により見出された。図8-1はその時の結果を示したもので、伝導電流のいくつかの周波数成分の伝導電流の直流成分に対する変化を描いたものである。電流がある値を超えたところで、交流成分が現われていることがわかる。ただしこの図に関するかぎり“narrow band”ではない。そこで図8-2は、伝導電流の周波数分布を、電場をかけて記したものである。(e)は、しきい電

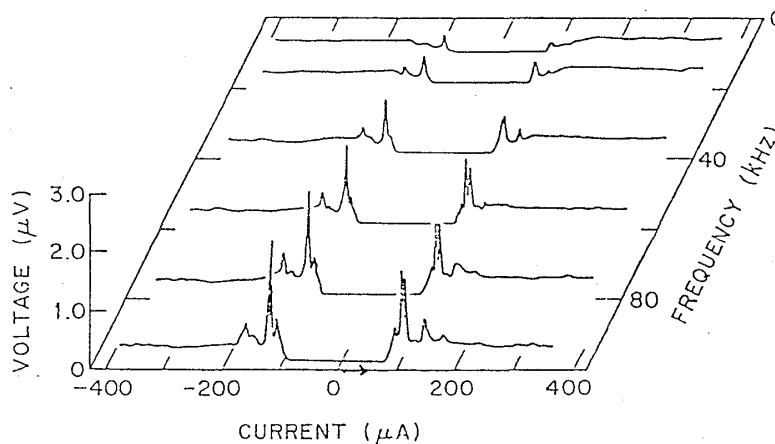


図8-1 伝導電流の交流成分

場  $E_T$  より弱い電場をかけた場合で、交流成分は見られない。(d)は  $E_T$  より強い電場をかけたもので、周波数が等間隔に並んだ交流成分が現われることがよくわかる。(d)から(a)へと電場を強くしていくにつれて、周波数の間隔が離れていく。そこで noise のピーク周波数のうちで最も低い値  $f_1$  は sliding により運ばれている電流  $I_{CDW}$  に対して描いたものが図8-3であり、 $f_1$  は  $I_{CDW}$  に比例している。このことは noise の原因がCDWと不純物との相互作用にあると考えると理解できる。すなわち、この相互作用によりCDWのslidingの速度  $v$  は、不純物をCDWの1周期が通過するのと同じ周期で、変調されるはずである。したがってCDWの波長を  $\lambda$  とすると

$$v = f \lambda \quad (8-1)$$

が成り立つ。伝導電流  $I$  は、 $I = nev$  で表されるから結局

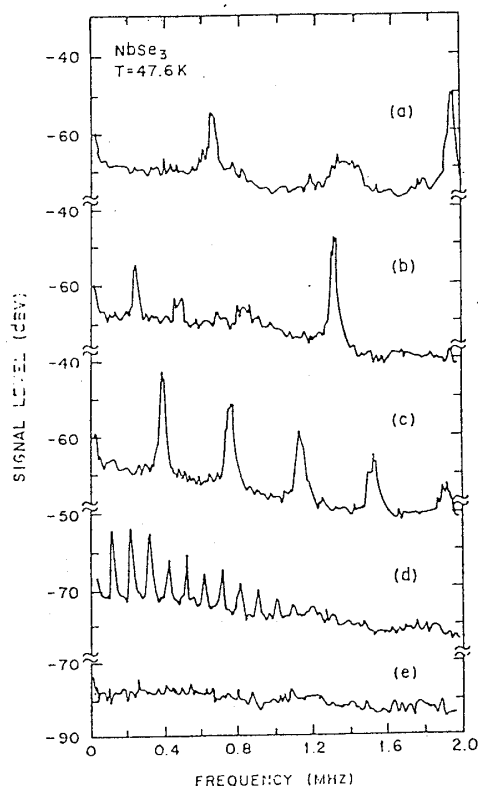


図 8-2 narrow band noise の周波数分布

$$I/f = ne\lambda \quad (8-2)$$

が得られ、 $f$  が  $I$  に比例する。また (8-2) から  $I/f$  は、CDW 状態にある電子数を表わしている。そこで、NbSe<sub>3</sub> について、 $I/f$  の温度変化を示したものが図 8-4 である。この図で、 $I/f$  のふるまいが、平均場近似から求められる電子密度  $n$  の温度変化とよく合っていることがわかる。

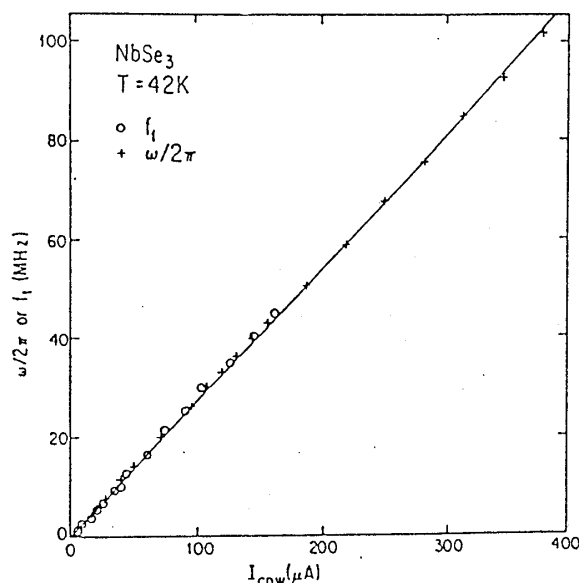


図 8-3 narrow band noise の周波数  $f_1$  と CDW による電流  $I_{CDW}$  の関係

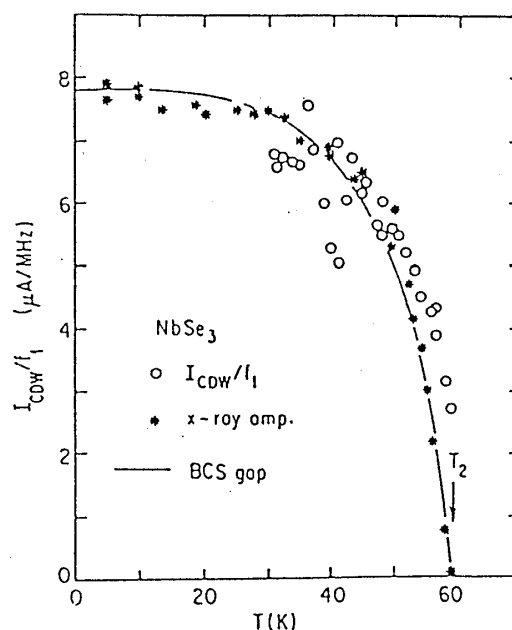


図 8-4  $I_{CDW}/f_1$  の温度変化

逆に、周波数  $f$  の測定から CDW の波長  $\lambda$  を求めることができるはずである。実験によれば、NbSe<sub>3</sub> について  $\lambda = 108 \text{ \AA}$  である。これは、 $2\pi/2k_F$  で求まる CDW の波長の 8 倍である。この値は NbSe<sub>3</sub> の Kink lattice の周期と同じであり、興味を持たれる。一方、斜方晶の TaS<sub>3</sub> に対しては、 $\lambda = 13.2 \text{ \AA}$  となっており、 $2\pi/2k_F = 13.3 \text{ \AA}$  とよく合っている。

しかし、narrow band noise について、理解が簡単な結果ばかりが得られているわけではない。例えば図 8-5 のように  $I/f$  が、平均場近似から期待されるふるまいを全く示さないことがある。このような例では、sliding による電流が試料内を一様に流れずに、電流密度



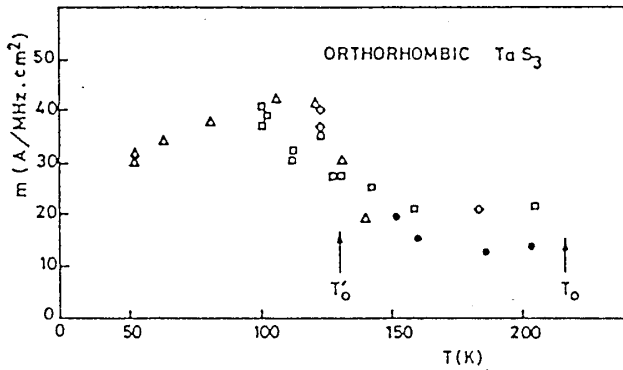


図 8-5 TaS<sub>3</sub>の  $I_{CDW}/f_1$  の温度変化

が高い部分ができていることが考えられ、試料の不均一さによると思われる。

図 8-6 は、NbSe<sub>3</sub>で見られる noise の実際の波形を、電場を変えて示したものである。加える電場が弱い（図の上方）ときには、電流はパルス状に流れ、CDWが間欠的に動いていることがわかる。加える電場を強くすると（図の下方）、しだいに、電流が流れていない期間が短くなり、波形が正弦波に似てくる。さらに定常電場の代りに、パルス電場を加えたときの電流応答を図 8-7 に示す。このとき見られる応答は、周波数は定常電場のときと同じであるが、その振幅は特にパルスの立ち上りで、非常に大きくなっている。このパルス応答の際の振幅の直流電流に対する比を電場に対して描いたものが図 8-8 である。しきい電場の直上ではこの比は 1 に近く、パルスの立ち上りでは、CDW が断続的に動いていることを示している。このようなパルス電場を受けたときの大きな noise は、電場が 0 のとき、metastable な状態にあった CDW が、並進運動を開始するときの効果であると考えられている。

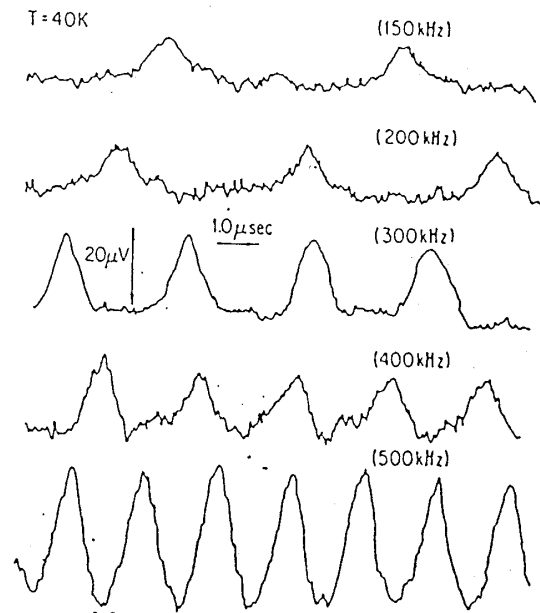


図 8-6 narrow band noise の波形

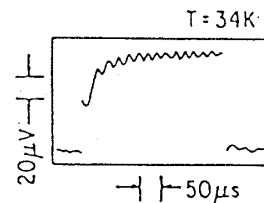


図 8-7 パルス電流に対する電圧応答

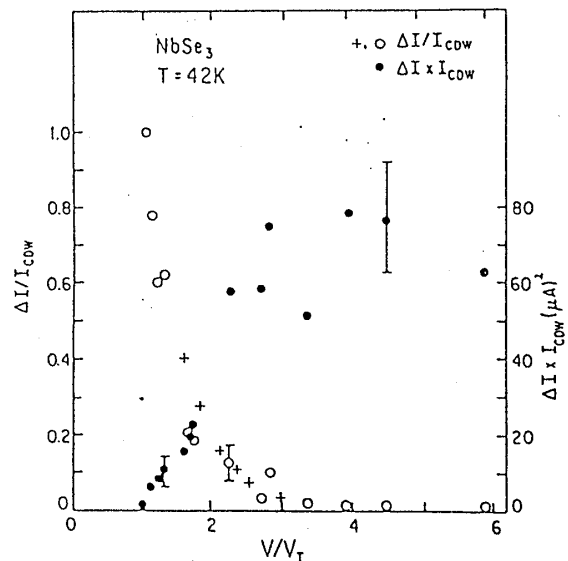


図 8-8 NbSe<sub>3</sub> のパルス応答における narrow band noise の割合

以上のように、narrow band noise については、CDW が不純物と相互作用しながら動

いていると考えれば、一応理解できる。しかしながら、まだわからないことも多い。例えば不純物濃度が高いときには、CDWとの相互作用が平均されて、noiseが減少すると考えられるが、実験ではこのような効果は見つかっていない。またnoiseの原因として、試料と電極との接合点で、電荷がCDWへ渡されるときに効果をあげる説もあり、どの説が正しいか、今のところよくわからない状態である。

## §9 CDWの準安定状態

実際の試料の中では、試料の不均一性のため、CDWに多くの準安定な状態が存在する。ここでは、これを簡単なモデルによって説明し、関連したいくつかの現象について述べたい。

現実の結晶中には不純物が存在する。不純物が正に帯電しているとする、不純物の位置にCDWの腹がある場合に、相互作用のエネルギーは最も低くなる。不純物が空間的にランダムに分布していると、CDWは相互作用のエネルギーを低くするため、局所的に変形しようとする。一方、このときCDWの歪エネルギーは増大する。この様子をCDWが弾性体であるとして考えてみよう。CDWの変形は、密度変調の位相のずれ $\phi(x)$ として表わすことができる。つまり、位相のずれがある場合の電子密度は

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 \cos(2k_F x + \phi(x)) \quad (9-1)$$

となる。ある位置 $x_i$ にある不純物との相互作用エネルギーが $\cos(\phi(x) - \phi_i)$ に比例するものとする。ここで $\phi_i$ は、この不純物との相互作用エネルギーが最小となるときの位相のずれである。一方、変形によるCDWの弾性エネルギーは $\int \frac{1}{2} k (\bar{\phi} - \phi(x))^2 dx$ に比例して増加する。この2つのエネルギーの和が最小になる条件を求めるため、それぞれのエネルギーを $\phi$ について微分する(図9-1)。図からわかるように相互作用エネルギーが弾性エネルギーに比べ、ある程度大きければ、2カ所以上でエネルギーの和が極小値をとる。つまり、準安定な状態がいくつも存在するのである。

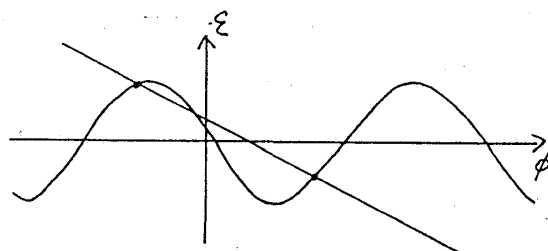


図9-1 CDWに多くの準安定状態が生じる理由

これらの多くの準安定状態のうち、CDWがどの状態にあるかは、それ以前の取り扱いによって異なる。物質の応答はそれぞれの状態で異なるから、これらの物質は様々なヒステリシス(履歴現象)を示す。

まず、温度によるヒステリシスを示す。図9-2はブルーブロンズ $K_{0.3}MoO_3$ の抵抗 $R$ の温度変化である。温度を上げていく場合(下側)と下げていく場合(上側)では、抵抗値が異なる。

り、それぞれ以前の値をひきずっている。このヒステリシスの原因は、CDW の波数が温度によって変化することに関係がある。つまり、不純物がなければ、温度変化に伴い、CDW の波数は熱平衡値になりうるが、不純物があるため、波数が自由に变化できず、前の状態の影響が残るのである。ここで過去の状態が残っている CDW に高電場のパルスを加えると、不純物のピン止めがはずれて熱平衡の状態に近づくことが考えられる。図 9-3 に実験結果を示す。電場は三角印のところで加えられており、予想通りヒステリシスが減少する方向に変化がおきている。この電場の効果をよく表わした数値計算がある。一次元上に不純物をランダムに分布させる。CDW の初期条件として、なるべく歪の小さな準安定状態を選ぶ。図 9-4 に示すよう

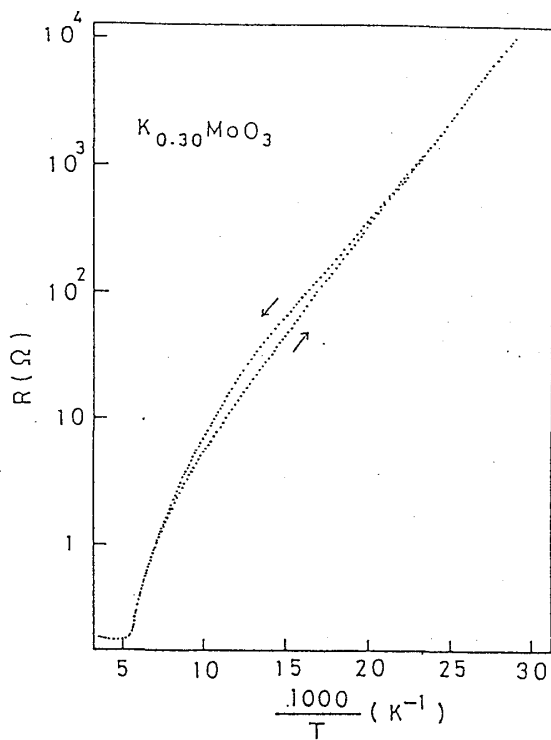


図 9-2 ブルーブロンズ  $K_{0.30}MoO_3$  の抵抗の温度変化

に、電場をゆっくり加えていくと、不純物の影響の小さいところから位相が変化していく。CDW がスライディングをおこす瞬間には、この歪があるまま、全体の移動がおきる。ここで興味深いのは、電場をとり除いたとき、点線のように位相のずれが残ったまま、CDW が静止してしまうことである。つまり、電場を加えることにより、1つの準安定状態から別の状態へ移ったわけである。

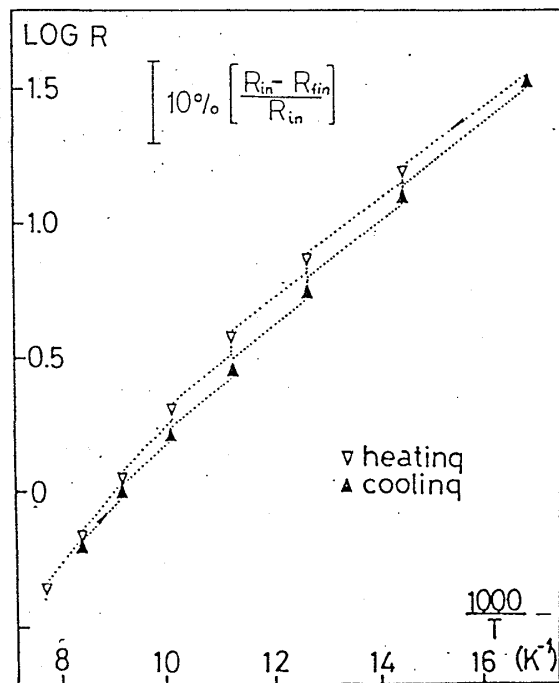


図 9-3 ブルーブロンズの抵抗の温度変化  $\nabla$  及び  $\blacktriangle$  のところで大きい電場以上の電圧パルスを加えた。

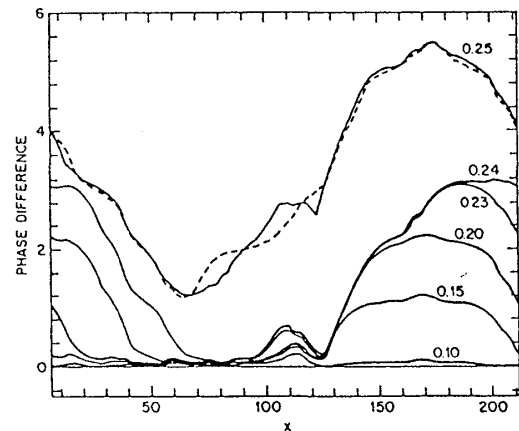


図 9-4 電場の下での CDW の位相の変化。点線は電場を 0 にした後の位相を示す。縦軸の単位は  $2\pi$

以上のことから考えられるように、加えた電場に対するヒステリシスもある。図9-5は電場を変化させたときの抵抗の変化である。電場を変化させる方向により、電場が小さい領域でのオーミックな抵抗の大きさも異なっている。オーミックな伝導を担うのは独立した電子であるから、これは、CDWのとっている準安定状態が電子に影響を与えていることを示している。

さて、ヒステリシスによるエネルギーの高い準安定状態からは、十分な時間をかけると熱励起によりさらに低いエネルギーの準安定状態へと移っていく。たとえば、上記の電場の変化によりヒステリシスを生じているオーミックな抵抗の時間変化を調べることで、この緩和を観測することができる。図9-6に実験結果の一例を示す。この変化は単純な1つの指数関数では表わせない。また、1カ所のピン止めの緩和が他の位置でのピン止めに影響を与えることを考慮したときに導出される「ストレッチした」指数関数  $\exp\{-(t/\tau)^\alpha\}$  によってもうまく表わせない場合もある。図9-6のデータは2つの指数関数の和でもっともよくあわせることができる。つまり2つの緩和があるようである。

準安定状態の存在と関係するさらにダイナミックな現象として、スイッチング効果と呼ばれる現象がある。6章で説明したように、ブルーブロンズでは、電圧を増加させていくと、電流は増加し、しきい電場以上になると、CDWのスライディングによる伝導も加って、 $I-V$ カーブがゆるやかになる。通常は、図9-7のようになめらかに移行がおきる。しかし試料によっては図9-8のように一度抵抗が増加したり、図9-9のようにしきい電場のところで  $I-V$  の関係にとびがおきたりする。極端な場合には、図9-10のように抵抗が大きい状態と小さい状態を交互にとりながら移行していく場合もある。

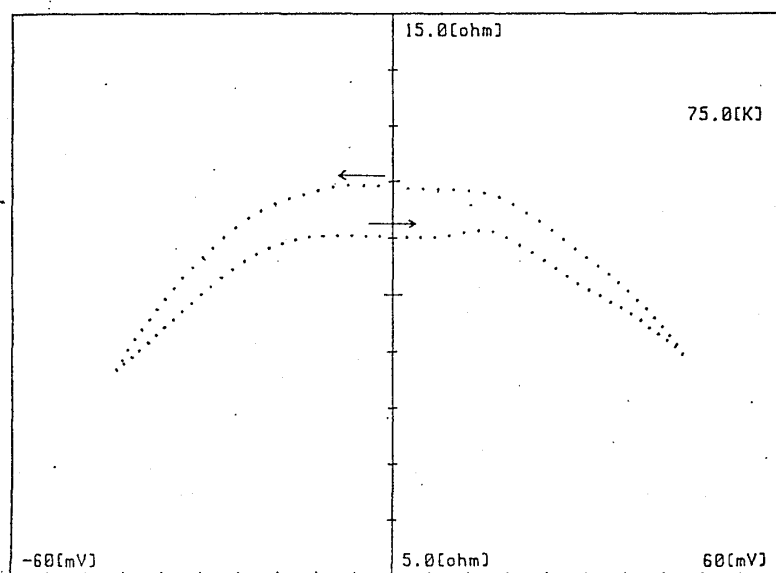


図9-5 電場による抵抗の変化

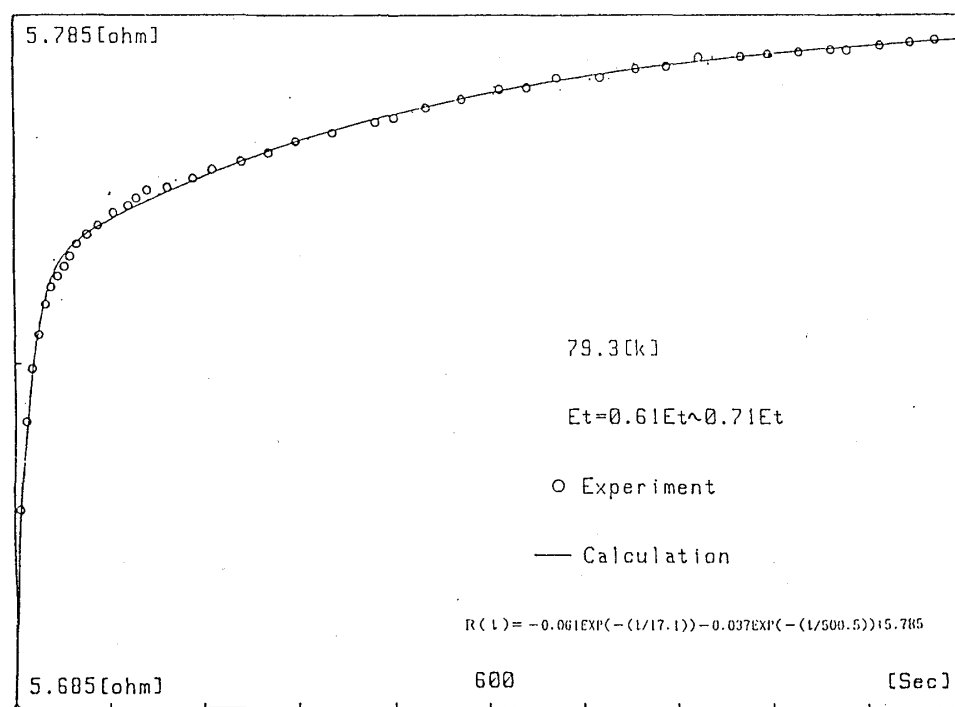


図 9-6 準安定状態の熱緩和

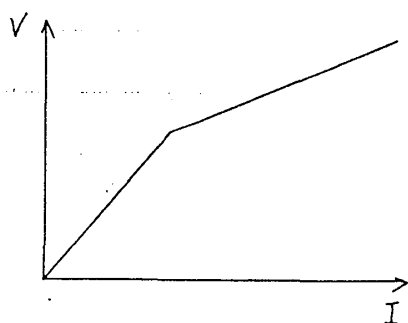


図9-7 CDWのslidingによる抵抗の変化。通常の場合。

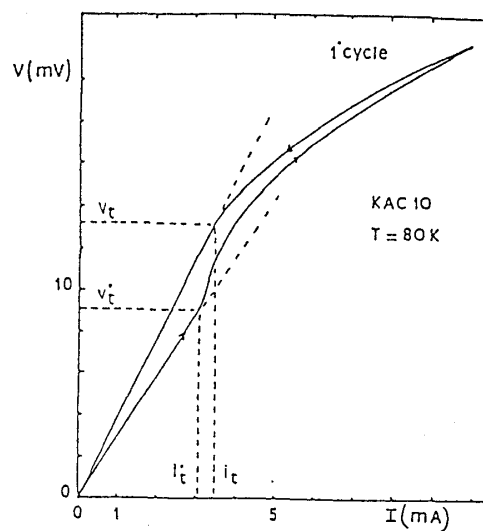


図 9-8 スイッチングの例

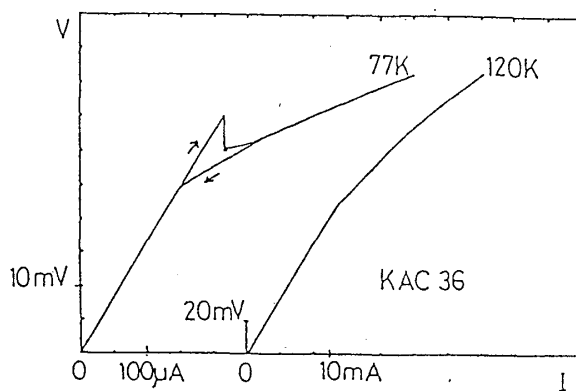


図 9-9 スイッチングの例

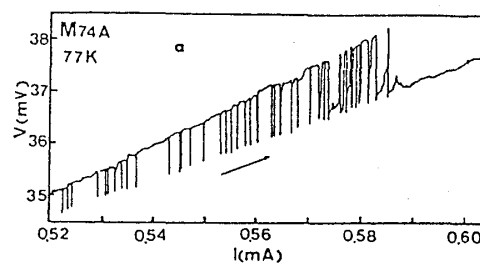


図 9-10 ブルーブロンズにみられる  
スイッチング

不思議なことに、電圧を一定に保つ場合、周期的に2つの状態をとることが観測されている。図9-11に示すように、この周期はかなり長い。これをスイッチング現象という。

もう一つ奇妙な現象として記憶効果がある。試料に適当な幅のパルス電場を繰り返し与えると試料がそのパルスの幅を記憶してしまうのである。前章で述べたように、試料にパルス状の電流を流すと、試料の両端の電圧は振動をおこす。同じパルスを一一定間隔で繰り返し与えてやると、ブルーブロンズの場合、振動はパルスの終わりのところで必ず下がる向きになる様に変化していく。図9-12にみられるようにこの現象はパルスの幅によらない。この効果をより明らかに示すのが次の実験である。600  $\mu\text{sec}$  のパルスを20回加えた後、1200  $\mu\text{sec}$  のパルスを加えとちょうど600  $\mu\text{sec}$  のところで電圧の減少がおきる。つまり試料は600  $\mu\text{sec}$  という長さを記憶していたのである。さらに1200  $\mu\text{sec}$  のパルスを加えていくと、だんだんこの記憶は薄れていく。この現象は、周期的なパルスにより、CDWが1つの準安定状態を選択的にとる

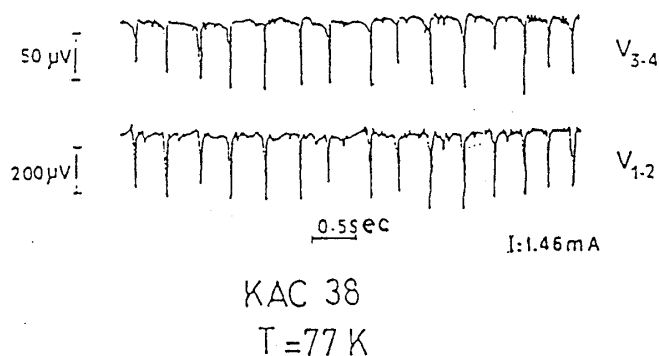


図9-11 スイッチングによる電圧パルスの列

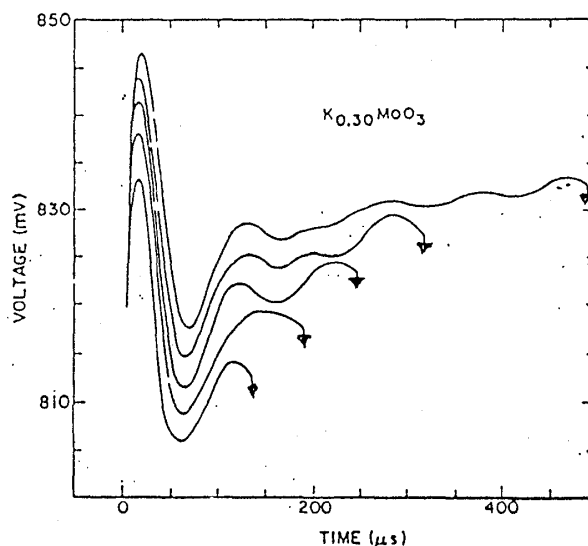


図9-12 ブルーブロンズに見られる幅の異なる電圧パルスに対する応答

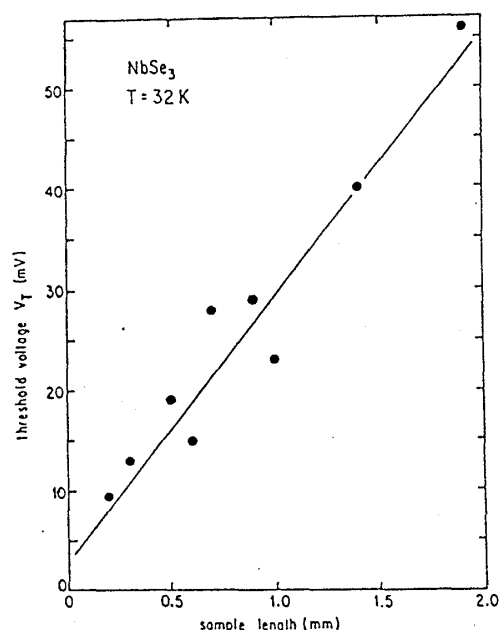


図9-13 試料の長さとしきい電圧の関係

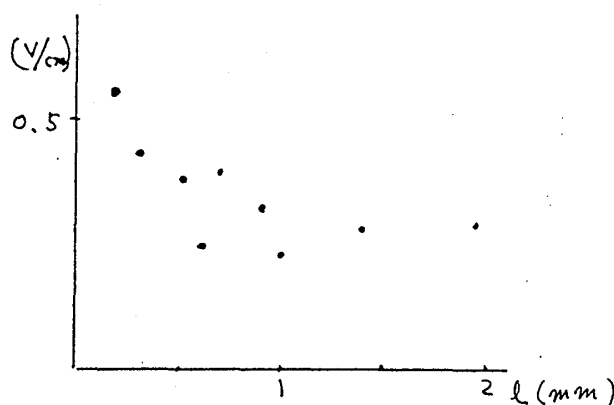


図9-14 しきい電場の試料の長さによる変化

ようになるためであると考えられている。

最後に CDW の位相のコヒーレンス長をとらえたサイズ効果の実験を紹介したい。図 9-13 は電極の間隔を変えて、CDW による伝導が起る電圧を調べたものである。しきい電場が試料の大きさに関係がなければ電圧は電極の間隔に比例するはずである。しかし、電圧間隔の 1 次関数ではあるが、原点を通過していない。電圧の代りにしきい電場をプロットすると図 9-14 のようになり、電極間隔が  $0.5\text{ mm}$  以上では一定値であるが、 $0.5\text{ mm}$  以下では増大している。この現象から CDW が全体として動くコヒーレント長が推定できる。コヒーレント長より電極の間隔が小さい場合には、電極の接続部でもピン止めがはたらいているため、CDW 全体を動かすのにより大きな電場が必要になると考えられるからである。このコヒーレンスの長さが  $0.5\text{ mm}$  と非常に長いことは注目に値する。

以上、CDW の運動に関して様々な現象を取り上げてきた。これらの現象は古典的な描像で直観的に理解することは可能であるが、実際のきちんとした説明はまだほとんどなされていない。理論的な面からの研究はわずかであり、今後の発展が望まれる。

#### 附：参考文献

- (1) レビューのシリーズとして、理論、実験を含んだものに、Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures (D. Reidel 社)がある。(実験は主に無機の一次元系)
- (2) 層状二次元物質についても似たシリーズがやはり D. Reidel 社から出版されている。電荷密度波の物性に関しては Wilson, DiSalvo & Mahajan (Advances in Physics, vol.24 (1975年) p117~) がよい。
- (3) Sliding については Gruner, Zetttl (Physics Reports, vol.119 (1985年) p117~) が最も詳しいが著者の主張も濃い。
- (4) Sliding の機構についての Bardeen の理論については全く触れていない。  
Z. Physik B 67 (1987) p427 の論文およびその引用文献を参照のこと。