Письма в ЖЭТФ, том 86, вып. 4, с. 290 – 293

Об огромном воздействии электрического поля на кристаллическую решетку квазиодномерных проводников с волной зарядовой плотности

В. Я. Покровский[1)]

Институт радиотехники и электроники РАН, 125009 Москва, Россия

Поступила в редакцию 21 мая 2007 г.

После переработки 3 июля 2007 г.

Рассмотрена деформация решетки квазиодномерных проводников с волной зарядовой плотности (ВЗП) при воздействии электрического поля, деформирующего ВЗП. В случае "сильного" взаимодействия ВЗП и решетки, воздействие поля можно сравнить с обратным пьезоэлектрическим эффектом с огромным пьезомодулем, в $\sim L_c/\lambda$ раз превышающим эту величину в ионных кристаллах (λ – период ВЗП, L_c – длина когерентности, достигающая миллиметров при скольжении ВЗП). По-видимому, взаимодействие ВЗП и решетки обусловлено возможностью межзонного перераспределения зарядов (перестройки ковалентных связей) при деформации ряда соединений с ВЗП. Наблюдаемые и ожидаемые эффекты открывают путь к созданию принципиально новых актюаторов, в том числе нанометровых размеров.

PACS: 62.25.+g, 71.45.Lr, 77.65.–j

В настоящее время одно из многообещающих направлений исследований в области физики волны зарядовой плотности (ВЗП) [1] – изучение упругих [2] и деформационных [3 – 5] свойств квазиодномерных проводников с ВЗП. Деформация самой ВЗП хорошо изучена, ее физика в общем понятна. Так, известно, что электрическое поле, приближающееся к пороговой величине E_t или превышающее ее, приводит к неоднородной деформации ("поляризации") ВЗП [6, 7]. В этом случае области сжатия ВЗП около одного контакта и растяжения – около другого распространяются на длину когерентности (точнее, непрерывности) ВЗП L_c, которая может достигать миллиметров при скольжении ВЗП [6]. Хуже изучено воздействие деформации ВЗП на саму кристаллическую решетку [8]. Вероятно, поиском этих эффектов поначалу не занимались, так как в простой одномерной модели они просто не должны иметь место [4, 9 – 12].

Исторически, взаимодействие ВЗП и решетки наблюдалось при исследовании модулей упругости квазиодномерных проводников с ВЗП. Было обнаружено снижение модуля Юнга Y на величину до 4% [2, 9 – 12], а модуля сдвига – до 30% [2, 13, 14], происходящее при срыве ВЗП с примесей в электрическом поле (депиннинге ВЗП). В то же время, такое взаимодействие не является общим свойством всех квазиодномерных проводников. Так, в $K_{0.3}MoO_3$ – голубой бронзе – изменения модуля Юнга при депиннинге ВЗП не наблюдалось с точностью $|\Delta Y/Y| < 5 \cdot 10^{-5}$ [15].

Были предложены различные объяснения эффектов [2]. Согласно [9], если равновесное значение периода ВЗП λ_{eq}, нормированное на постоянную решетки вдоль проводящих цепочек c, по какой-то причине зависит от c, деформация образца приводит ВЗП в деформированное состояние. Действительно, в отсутствие проскальзывания фазы (ПФ), запиннингованная ВЗП изменяет свой период вместе с кристаллом при его деформации – $\lambda/c = \text{const}$. Если при этом $\lambda_{eq}/c \neq \text{const}$, деформация кристалла выводит ВЗП из равновесия. Таким образом, запиннингованная ВЗП вносит вклад в модуль упругости образца. При скольжении внутренние деформации, возникающие в ВЗП, быстро релаксируют, и ее вклад в упругие свойства выпадает [9].

Рассмотрим другой случай. Допустим, ВЗП деформирована под действием внешней силы. В результате взаимодействия двух "пружин" – ВЗП и решетки – кристалл изменит свои размеры таким образом, чтобы ВЗП приблизилась к равновесию, то есть чтобы минимизировать суммарную упругую энергию ВЗП и решетки [4]. Метастабильные значения длины квазиодномерных проводников наблюдались при воздействии электрического поля [3] и при термоциклировании [4], что, очевидно, связано с остаточной (метастабильной) деформацией ВЗП.

[1)] e-mail: pok@cplire.ru

Поскольку деформация ВЗП в электрическом поле неоднородна, исследование взаимодействия ВЗП и решетки по удлинению *всего* кристалла в поле оказывается затруднительным [4, 16]; основное воздействие поля на решетку также должно быть неоднородным. Поэтому более плодотворным, на наш взгляд, должен стать поиск и исследование *неоднородной* деформации образцов при воздействии электрического поля. Подтверждает эту мысль и недавно наблюдавшаяся деформация кручения, возникающая в квазиодномерном проводнике TaS_3 в электрическом поле [5].

В данной статье будет показано, что в электрическом поле, превышающем пороговое, одна половина образца должна удлиниться, а другая – укоротиться. Экспериментально этот эффект можно наблюдать, например, как продольное смещение середины образца с закрепленными концами. Пронормировав этот сдвиг на длину образца и поделив на величину поля, получим значение по порядку величины, в L_c/λ раз превышающее пьезомодули, характерные для ионных кристаллов. Численная оценка для типичного пайерлсовского проводника TaS_3 дает значение $\gtrsim 10^4$ см/В, что на 4–6 порядков превышает пьезомодули известных материалов. Рассмотрены также возможные причины взаимодействия ВЗП и основной решетки. Наиболее вероятным мы находим объяснение, связанное с возможностью межзонного перераспределения зарядов при деформации кристалла. Взаимодействие ожидается сильным в соединениях с ковалентными связями, например, в трихалькогенидах [17], и может быть пренебрежимо малым в кристаллах с ионной связью, например, в голубых бронзах.

Введем параметр g [4, 9], характеризующий "силу" взаимодействия ВЗП и решетки. Обозначим $g+1$ – коэффициент пропорциональности между относительными изменениями λ_{eq} и c при продольной деформации кристалла внешними силами: $\delta\lambda_{eq}/\lambda_{eq} = (g+1)\delta c/c$. Очевидно, простая одномерная модель дает $g = 0$: в этом случае $\lambda_{eq} \equiv 2\pi/q = 2/n$, где n – линейная концентрация электронов в металлическом состоянии. Поскольку n должна меняться как $1/c$, λ_{eq} будет изменяться пропорционально c. Например, для проводящей зоны, заполненной на четверть, $n = 1/2c$ и $\lambda_{eq} = 4c$. Взаимодействие ВЗП и решетки возникает только, если $g \neq 0$. Как показывают экспериментальные оценки, абсолютная величина g может быть порядка единицы и больше [4, 9]. О большой величине $|g|$ в образцах TaS_3 свидетельствуют также зависимости их свойств от растяжения, указывающие на переход ВЗП к соизмеримости с решеткой при определенной величине удлинения [18]. Возможные причины, обуславливающие большую величину g, будут рассмотрены в конце статьи. Пока что рассчитаем профиль и величину деформации образца в поле, считая g заданной величиной.

При срыве ВЗП с примесей напряжение на образце можно записать как

$$V = E_t L + 2V_{ps}, \tag{1}$$

где L – длина образца, E_t – объемное пороговое поле, а V_{ps} – напряжение ПФ, равное сдвигу химического потенциала квазичастиц вблизи контактов [1]. Это выражение означает, что на ВЗП помимо силы, необходимой на преодоление примесного пиннинга, действует дополнительное поле $2V_{ps}/L$, вызывающее силу на единицу длины цепочки $f = (2e/\lambda)\cdot(2V_{ps}/L)$. Эта сила компенсируется градиентом силы упругости $sY_c\frac{1}{q}\frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}x^2}$, где Y_c – модуль упругости ВЗП, ϕ – набег ее фазы, а s – площадь, приходящаяся на проводящую цепочку. В случае $L_c > L$ наблюдается параболическое "провисание" фазы ВЗП $\phi(x)$ между контактами [19]. Задав $\phi = 0$ на контактах, получаем максимальный набег фазы в середине:

$$\phi(L/2) = \frac{1}{4\pi} eV_{ps}Lq^2/sY_c, \tag{2}$$

а смещение ВЗП –

$$\delta x_c(L/2) = \phi/q = \frac{1}{4\pi} eV_{ps}Lq/sY_c. \tag{3}$$

Продольное смещение (деформация) самого образца относительно контактов, $\delta x(x)$, повторяет профиль "провисания" ВЗП с коэффициентом gY_c/Y_L [4]. По аналогии с обратным пьезоэффектом определим "пьезомодуль" образца с ВЗП d_c как перемещение середины образца, нормированное на приложенное электрическое напряжение.

Имеет смысл рассмотреть два предельных случая. Первый – случай чистого (беспримесного) короткого образца, когда объемным пиннингом в выражении (1) можно пренебречь. При напряжениях $V \leq 2V_{ps}$ в соотношения (2), (3) вместо V_{ps} можно подставить $V/2$ и, нормируя $\delta x(L/2)$ на V, получаем:

$$d_c = \frac{1}{8\pi}\frac{geLq}{sY_L} = \frac{eg}{4Y_L}\frac{L}{\lambda s}. \tag{4}$$

Подставляя для TaS_3 $g = 6$ [4], $\lambda = 12$ Å, $s = 20$ Å^2 [1], $Y_L = 380$ ГПа [2], получаем для $L = 2$ мм $d_c = 5\cdot 10^{-6}$ м/В, что на $4 \div 6$ порядков превышает значения, известные для пьезоэлектриков.

Во втором случае, более типичном, в соотношении (1) можно пренебречь V_{ps}, и напряжение на образце определяется величиной E_t. При этом "пьезомодуль" оказывается меньше в $E_tL/2V_{ps}$ раз:

$$d_c^{'} = \frac{1}{4\pi}\frac{geqV_{ps}}{sY_LE_t} = \frac{eg}{2Y_L}\frac{V_{ps}}{E_t\lambda s}. \quad (5)$$

Эта величина может быть, скажем, на $1 \div 2$ порядка меньше приведенной выше оценки d_c. Тем не менее, она весьма велика по сравнению с пьезомодулями известных материалов. В обоих случаях (соотношения (4) и (5)), ожидаемое максимальное смещение середины образца равно $2d_cV_{ps}$, что для $V_{ps} = 3$ мВ [1] составляет 300 Å. Такое смещение вполне можно измерить, например, с помощью атомно-силового микроскопа [20].

Чтобы понять физический смысл огромного значения d_c для соединений с ВЗП, приведем оценку для пьезомодуля d_i ионных кристаллов, – см., например, [21]: $d_i^{-1} \sim e/c^2$. По существу, это оценка атомных электрических полей. Если для определенности взять $\lambda = 4c$, отношение d_c/d_i можно представить как $(Y_0/Y_L)(gL/4\lambda)$, где $Y_0 = e^2/c^2s$. Физический смысл Y_0 – оценка модуля Юнга (или прочности на разрыв) для ионного кристалла [22]. Действительно, e^2/c^2 – кулоновская сила, возникающая при перемещении атома на величину $\sim c$ (c – экстраполированный масштаб деформации, при которой механическое напряжение достигло бы Y_l). Кстати, подставляя $c = 3$ Å, получаем $Y_0 = 100$ ГПа, в хорошем соответствии с экспериментальным значением для TaS_3 [2]. Таким образом, отношение Y_0/Y_L оказывается порядка единицы, и выражение (4) дает оценку d_c по порядку величины в L/λ раз больше, чем пьезомодуль ионного кристалла. Огромная величина d_c связана с макроскопической длиной когерентности – длиной области распространения приконтактной деформации ВЗП.

В отличие от обычного пьезоэлектрического эффекта (и также деформации кручения квазиодномерных проводников с ВЗП в электрическом поле [5]), продольная неоднородная деформация (соотношения (4), (5)) не связана с точечной группой симметрии кристалла квазиодномерного проводника. Электрическое поле вызывает *градиент* деформации образца $\frac{d}{dx}(\delta c/c)$, а не саму деформацию $\delta c/c$. Такое явление известно как флексоэлектрический эффект и наблюдается как в жидких кристаллах, так и в твердых телах [23]. Для его наблюдения, в отличие от пьезоэффекта, не требуется отсутствия центра симметрии элементарной ячейки.

Приведенные выше расчеты подразумевают большую величину g. Для ее оценки следует изучить влияние деформации кристалла на межатомные связи. $g \neq 0$ означает, что ферми-вектор, k_F, изменяется при продольной деформации кристалла. Изменение λ_{eq}/c может быть связанным с влиянием деформации кристалла на нестинг – условие наиболее полного наложения поверхностей Ферми с учетом их кривизны [1], определяющее q-вектор. Можно ожидать увеличения кривизны поверхностей Ферми при растяжении образца квазиодномерного проводника: из-за поперечного сжатия межцепочечное взаимодействие должно увеличиться (напомним, что при отсутствии взаимодействия цепочек ферми-поверхности должны представлять собой две параллельные плоскости). Мы не видим возможности оценить теоретически изменение продольной компоненты q-вектора при растяжении образца, неясен и знак этого изменения. По-видимому, отклонение q от величины $2k_F$ квадратично по величине кривизны поверхностей Ферми (то есть по ширине поперечной зоны).

Более вероятным мы находим объяснение взаимодействия ВЗП и решетки, связанное с переносом (перераспределением) электронов между состояниями в валентной и проводящей зонах. Характерная особенность трихалькогенидов MX_3 – многообразие длин связей X-X, r_{xx} [17]. В TaS_3 уменьшение расстояния S-S может привести к превращению $2S^{2-}$ в S_2^{2-} с высвобождением двух валентных электронов [17], которые переходят на цепочки тантала, в зону проводимости [24]. Таким образом, любая деформация кристалла может приводить к изменению k_F, а значит, и λ_{eq}/c. Перераспределение электронов при деформации кристаллов $NbSe_3$ и TaS_3 рассматривалось также в [2] в качестве возможного объяснения снижения модулей упругости при депиннинге ВЗП.

Приведенное объяснение может дать $|g| \gtrsim 1$. Действительно, относительно малое уменьшение расстояния X-X, $\delta r_{xx}/r_{xx} < 1$, может перевести 2 электрона в проводящую зону. Взяв $|\delta r_{xx}/r_{xx}| \sim |\delta c/c|$, получим $|g| \gtrsim 1$.

Как отмечалось выше, в голубой бронзе снижения модуля Юнга при депиннинге ВЗП не наблюдается: $|\Delta Y/Y| < 5 \cdot 10^{-5}$ [15]. Это можно связать с тем, что связь в этом соединении носит ионный характер, в отличие от трихалькогенидов [13]. Различие характера зависимостей $Y(E)$ в голубой бронзе и в соединениях MX_3 склоняет нас отдать предпочтение второму объяснению взаимодействия ВЗП и решетки.

Итак, в данной работе показано, что кристаллы квазиодномерных проводников с ВЗП могут неоднородно деформироваться в электрическом поле порядка порогового для начала скольжения ВЗП. В основе этого отдаленного аналога пьезоэлектрического эффекта лежат упругие свойства ВЗП в сочетании с возможностью межзонных переходов электронов при деформации кристалла. Возможность таких переходов является, по-видимому, характерной чертой пайерлсовских квазиодномерных проводников, содержащих S или Se [17]. Ожидаемая огромная по величине неоднородная продольная деформация, так же как и недавно обнаруженная деформация кручения, возникающие в электрическом поле [5], открывают перспективы для разработки актюаторов нового типа, в том числе микро- и нанометровых размеров.

Автор благодарен Дж. В. Бриллу, С. Н. Артеменко, С. Г. Зыбцеву и С. В. Зайцеву-Зотову за обсуждение работы и ценные замечания. Работа проводилась при поддержке МНТЦ, Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 07-02-91630-МСМ_а), в рамках программ РАН "Новые материалы и структуры" (проект № 4.21), президиума РАН, а также в рамках Международной европейской лаборатории "Физические свойства когерентных электронных состояний в твердых телах" при поддержке НЦНИ (Франция), РАН и Российского фонда фундаментальных исследований, включающей CRTBT и ИРЭ РАН.

---

1. G. Grüner, in *Density Waves in Solids*, Addison-Wesley Reading, Massachusetts, 1994; P. Monceau, in: *Electronic Properties of Inorganic Quasi-one-dimensional Conductors*, Part 2. Ed. by P. Monceau, Dortrecht: D.Reidel Publ. Comp., 1985, p. 139; recent developments: Proc. of the Intern. Conf. on Electronic crystals: J. Phys. IV France **131** (2005).
2. J. W. Brill, in *Handbook of Elastic Properties of Solids, Liquids, and Gases*, Eds. M. Levy, H. E. Bass, and R. R. Stern, Academic Press, New York, 2001, Vol. II, pp. 143–162.
3. S. Hoen, B. Burk, A. Zettl, and M. Inui, Phys. Rev. B **46**, 1874 (1991).
4. A. V. Golovnya, V. Ya. Pokrovskii, and P. M. Shadrin, Phys. Rev. Lett **88**, 246401 (2002).
5. V. Ya. Pokrovskii, S. G. Zybtsev, and I. G. Gorlova, Phys. Rev. Lett. **98**, 206404 (2007).
6. M. E. Itkis, F. Ya. Nad', and V. Ya. Pokrovskii, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **90**, 307 (1986) [Sov. Phys. JETP **63**, 177 (1986)]; S. E. Brown, L. Mihaly, and G. Gruner, Solid State Commun. **58**, 231 (1986).
7. H. Requardt et al., Phys. Rev. Lett **80**, 5631 (1998); S. Brazovskii et al., Phys. Rev. B **61**, 10640 (2000).
8. ВЗП сама является продуктом деформации решетки, поэтому выражение "взаимодействие ВЗП и решетки" является условным. Однако эта простая модель взаимодействия двух упругих тел, как мы увидим ниже, хорошо описывает наблюдаемые эффекты.
9. G. Mozurkewich, Phys. Rev. B **42**, 11183 (1990); L. C. Bourne and A. Zettl, Phys. Rev. B **36**, 2626 (1987).
10. J. W. Brill and W. Roark, Phys. Rev. Lett. **53**, 846 (1984).
11. R. L. Jacobsen and G. Mozurkewich, Phys. Rev. B **42**, 2778 (1990).
12. Z. G. Xu and J. W. Brill, Phys. Rev. B **45**, 3953 (1992).
13. X.-D. Xiang and J. W. Brill, Phys. Rev. B **36**, 2969 (1987).
14. A. J. Rivero, H. R. Salva, A. A. Ghilarducci et al., Solid State Commun. **106**, 13 (1998).
15. L. C. Bourne, and A. Zettl, Solid State Commun. **60**, 789 (1986).
16. V. Ya. Pokrovskii and S. V. Zaitsev-Zotov, Phys. Rev. B **50**, 15442 (1994).
17. A. Meerschaut, J. Physique **44**, C3-1615 (1983).
18. В. Б. Преображенский, А. Н. Талденков, И. Ю. Кальнова, Письма в ЖЭТФ **40**, 182 (1984); V. B. Preobrazhensky, A. N. Taldenkov, and S. Yu. Shabanov, Solid State Commun. **54**, 1399 (1985); T. A. Davis, W. Schaffer, M. J. Skove, and E. P. Stillwell, Phys. Rev. B **39**, 10094 (1989).
19. Точнее, распределение деформации ВЗП – более сложное: вблизи контактов может наблюдаться экспоненциальная зависимость $q(x)$ [7]. Для простоты, однако, будем пользоваться модельным приближением.
20. V. Ya. Pokrovskii, G. B. Meshkov, I. G. Gorlova et al., Workshop *Recent developments in low dimensional charge density wave conductors*, Skradin, Croatia June 29.-July 3. 2006, p. 28.
21. *Физическая Энциклопедия*, п/р А.М. Прохорова, Москва, Большая Российская энциклопедия, 1994, т. 4, стр. 189.
22. Например, http://www.nsu.ru/materials/ssl /text/metodics/ivanov1.html.
23. А. К. Таганцев, УФН **152**, 423 (1987).
24. Для TaS_3 концентрация электронов в зоне проводимости, равная, как известно, 1/2 электрона на период решетки (на цепочку), получается в предположении, что степень окисления половины атомов Ta – +4, а другой половины – +5. Соотношение концентраций S^{2-} и S^- такое же [1, 17]. Логично предположить, что соотношение между Ta^{+4} и Ta^{+5} может меняться при деформации. Отметим также, что в изоэлектронном соединение NbS_3 (тип II) возникает ВЗП с утроением периода, что соответствует 2/3 электрона на период решетки (на цепочку) в зоне проводимости [1].