

“Report on Mott transition”

黃政哲

前言：本系系友王穎裕博士于民國五十六年 回國講學一年，在母系開晶體物理及 Introduction to Brillouin zone 兩門課，筆者因選課方便記見，曾要求王博士指導看幾篇，有價值之論文，適「時空」編輯希望王博士寫篇稿子，王博士以太忙之緣故，就指導筆者看了幾篇論文而成此文。

于討論固態物理群書中（註一），我們極易發現關於能帶（energy band）之說明，茲將其簡述于下：（參閱圖一）

將原子間之距離（Interatomic Distances） a 逐漸減小而達至 $a = a_0$ 時，原子之價電子軌道即開始發生重疊現象，且重疊之能階數隨 a 之減小成反比例增加，但若 a 再度減小時，其內層軌道亦可能有此現象發生。而于此種軌道上之電子便很容易由一原子游至另一原子構成金屬導電之要素：自由電子。一般教科書皆利用這種模型來闡述能帶之形成，進而說明金屬之導電係數等現象。

由 Bloch-Wilson theory（註二）知：以上之模型（model）僅適合于由雙價原子組成之物質，且得導電係數為 a 之連續函數之結論。至于由單價原子組成之物質呢？依此理論得：導電係數恒不為零，除非 a 等于無窮大時，但 conduction electron 之有效質量（effective mass）隨 a 之逐漸減小而變小。實驗上，我們至今未能直接地證實此理論之正確性，但有許多化合物或合金當其原子間之距離達至某值或其“自由”電子之密度達至某值以上，即由不良導體變成良導體如圖二所示，使得我們更加懷疑 Bloch-Wilson theory 之正確性，後述之理論係 Mott 首先提出稱為“Mott transition”。（註三）

將一電子由一原子中游離出，若此原子位于一個固體中且起初無游離之電子存在或游離之電子數很小時，則此電子所受之力應為 $e^2/(kr)$ 。

但原先若有許多電子存在，則原子核對此游離電子之吸力便受其他電子之屏障作用而減小，其位能可由式

$$-\frac{e^2}{r} \exp(-\lambda r)$$

表之，設 n 表被游離之電子的密度則

$$\lambda^2 = \frac{[4me^2n^{1/3}]}{\hbar^2}$$

通常之庫倫電力場中，電子能居于 bound state 中。且最低能階——氫原子之最低能階中電子運行軌道之半徑為

$$a_H = \hbar^2 / (me^2)$$

但于 $-\frac{e^2}{r} \exp(-\lambda r)$ 之力場中，當其屏障半徑 $\frac{1}{\lambda}$ 小於 a_H 時，則此能階亦不能成為束縛能階（bound state）。故欲此被游離之原子對此電子有束縛力則 n 必須滿足下式：

$$\lambda < a_H^{-1}$$

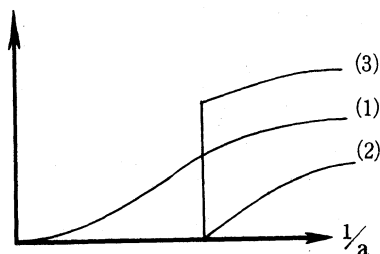
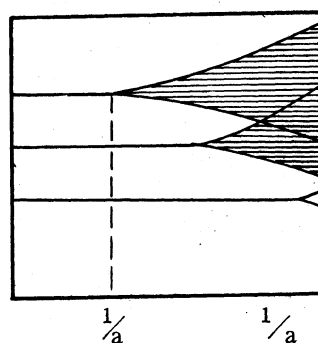
$$\text{即 } n^{-1/3} > 4a_H$$

但若電子係由各原子平均供給則

$$n^{-1} \propto a^3$$

故金屬內原子間之距離大于 4 倍 atomic unit (a_H) 時即由導體變成絕緣體。故依此理論，若將 H 或 Na 原子間之距離逐漸縮小時，並非如 Bloch-Wilson 所預測者——導電係數恒不為零，而是導電係數原為零直至原子間之距離縮至 4 倍 atomic unit 以下突然變成導體。

圖一



（圖二）導電係數與原子間之距離關係圖

- (1) 由 Bloch's model 所得者（單價金屬元素）
- (2) 由 Bloch's model 所得者（雙價金屬元素）
- (3) 由 Mott transition 理論所得者

以下我將敘述一實驗事實說明此理論之應用：以 $TiNi$ (II) — $TiNi$ (III) transition 為例說明 “Mott transition” 之存在性。

圖三示此合金于 $610^{\circ}C$ 之溫度下煅煉 (annealing) 七天所得合金之電阻係數與溫度之關係圖，當溫度由 $0^{\circ}C$ 逐漸升高時其值沿 $Ms' \rightarrow As$ 而昇至 As ，若于此時，或溫度更高時將其溫度降低，則此值不沿原路線 $As \rightarrow Ms'$ 而降，但沿 $As \rightarrow Ms \rightarrow Ms'$ 而降，乍見此曲線很像 hysteresis effect，但由圖四之實驗事實可證明此種想法是錯誤的。於圖三中，位于加熱過程的 $Ms' \rightarrow As$ 與位于冷卻過程的 $Ms \rightarrow Ms'$ 是不可逆反應，而于冷卻過程的 $As \leftrightarrow Ms$ 是可逆的。如：將 $TiNi$ 之溫度由 $0^{\circ}C$ 昇至 $40^{\circ}C$ 再將其冷卻，則于冷卻時其電阻對溫度之曲線不循原路返回 $0^{\circ}C$ 。但若將 $TiNi$ 加熱至 As 或更高之溫度而後冷卻之直抵 Ms 或更低之溫度時，其電阻係數與溫度之關係不變，但若于 Ms' 至 As 途中將此合金冷卻或于 Ms 至 Ms' 途中將此合金之溫度再升高，因此歷程為不可逆的，則其電阻係數與溫度之關係會隨此種程序之次數而改變。為以後討論方便起見，吾們稱前者為“完全週轉”而後者為“不完全週轉”。由實驗得經過六次“不完全週轉”得電阻曲線如圖 4-b 所示，當經過幾百次之“不完全週轉”可得圖 4-c。且實驗證實欲將圖 4-c 之電阻曲線改變成圖 4-a 之電阻曲線只有將此合金于 $600^{\circ}C$ 以上作延長之再煅煉 (Prolonged reannealing) 但若此程序于 $600^{\circ}C$ 以下實施則未能見效。

圖五與圖六示實驗所得 $TiNi$ 電阻，Hall effect, Hall mobility magnetic susceptibility, Sound velocity, Differential Thermal Analysis 之曲線圖，將其分別簡述于後：

(一) Hall effective : 于實驗誤差之內，“完全”與“不完全”週轉所得之結果無法分辨。就一般情形言之，電阻與 Hall coefficient 均為 m^* ， $\bar{\tau}$ 與 n 之函數 (其中 n = effective number of carriers per unit volume; m^* = effective mass of electrons and holes; $\bar{\tau}$ = mean relaxation time)。但于底下兩種情形時，Hall coefficient 僅為 n 之函數而電阻仍為 n ， $\bar{\tau}$ 以及 m^* 之函數：(1) 單能帶之物質，(2) 雖然有許多能帶存在，但由于電子及 hole 之遷移率 (mobility) 使得其中一能帶佔優勢。比較電阻曲線與 Hall coefficient 可知 $TiNi$ 之正能帶結構屬於上兩種情形之一。由此吾們可得一結論，由于 n_h (n_h = effective number of holes carriers) 之改變，導致 Hall coefficient 示 Ms' 至 As 溫度間之改變量。

(二) Hall mobility : 由 $\mu_H = R_H / \rho$ (其中 R_H : Hall coefficient, ρ : 電阻係數) 關係式，考慮于

$As \rightarrow Ms$ 間 μ_H 之改變量，得此量係因 n_h 之改變而得，與 m^* ， $\bar{\tau}$ 之變更無關。

(三) Magnetic Susceptibility : 于實驗誤差之內，我們無法分辨“完全”與“不完全”週轉所得之結果。

(四) Sound velocity : 固體中原子之排列狀況對聲波之傳進有很大之影響，且導電電子 (conduction electron)，僅于低溫下對高頻率之聲波方有影響，因此，聲速之改變可視為 atomic-arrangement sensitive-property 且于“完全”與“不完全”週轉之合金中必有不同之處，此與實驗相吻合。

(五) Differential Thermal Analysis : 于二不可逆之變化中有很大之熱量交換，加熱過程 $Ms' \rightarrow As$ 中有很大之吸熱反應，冷卻過程 $Ms \rightarrow Ms'$ 中有很大之放熱反應存在。

綜觀以上數據，由 $Ms' \rightarrow As$ 變化——即 $TiNi$ (III) $\rightarrow TiNi$ (II)——中可得下列實驗事實：(參閱圖五、圖六)

- (a) The ideal resistivity decreased (Conductivity increased).
- (b) The positive Hall coefficient decreased
- (c) The number of effective hole carriers increased.
- (d) The Pauli Paramagnetic susceptibility increased
- (e) Heat is absorbed by the system.

以上諸結果我們可用 “conduction” \rightarrow “covalent” electronic transformation model 來解釋，其特性有三：(1) “covalent” electrons 具有區域性，即僅為有限原子所共有，而 “conduction” electron 則不具區域性，為所有正游子所共有。(2) “conduction” electrons 有一定之 Fermi-surface 而 “covalent” electrons 則無。(3) 形成“共價”鍵時吾們僅考慮電子，然而 current carriers 可由電子或 hole 構成之。于 “conduction” \rightarrow “covalent” transformation 中最顯著的效果仍是 conduction electron 之銳減，前面之討論已得在此實驗之溫度下 $TiNi$ 之能帶結構係單能帶或“近乎”單能帶結構；于此種能帶結構下 conduction electron 之減少能引起 n_h 之增加，因此 positive hall coefficient 必須減小，當 $TiNi$ (III) 轉移至 $TiNi$ (II) 此與實驗事實一致；因 holes 和 Pauli paramagnetic susceptibility 及導電係數之關係與電子相同，所以 Pauli paramagnetic susceptibility 與 conductivity 具增加；因電子于 “conduction state” 與 “covalent state” 中具有不同之能量，故可預測于 $Ms \rightarrow As$ 之加熱過程中有吸熱反應，且由實驗得知此反應發生于一顯著之溫度附近，可知其變化為 “Mott transition”。于此吾們用 “conduction” \rightarrow “covalent” transformation 及

“Single positive band”之假設可解釋以上實驗事實，且得其 transition 係“Mott transition”；而由此 model 之理論得當發生 transition 現象時，能量之改變量為

$$\Delta E = (NkT_0)/2$$

依據 Bragg-Williams equation，其中

k ：Boltzman 常數

T_0 ：transition 現象之溫度上限，其值為 333°

K

N ：改變過程中之電子數，可由 Hall effect 求出其值約為 $18.17 \times 10^{23}/\text{mole}$

$$\text{則 } \Delta E = (18.17 \times 10^{23} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 333)/2 = 4161 (\text{J}/\text{mole})$$

與實驗所得之值（註四）： $4150 (\text{J}/\text{mole})$ 異常吻合；但以上諸現象若用其他原理則無法完全解釋上列事實。

討論至此，我們只知“conduction”→“covalent”transformation 能解釋 $\text{Ti}_2\text{Ni}(\text{III}) \rightarrow \text{Ti}_2\text{Ni}(\text{II})$ transition 中諸現象，而此種 transition 能否解釋其他已知之物理現象呢？若不能則此 model 便失去其存在物理學上之意義，至今實驗上，吾們已知“離子鍵”（ionic bond）與“共價鍵”（covalent band）是共存的，而無明顯的界限，于稱呼上為了方便起見，取其重要者稱之。至于構成金屬結合力的“金屬鍵”（metallic bond）其中導電電子無區域性，但其內是否同離子鍵一般尚有“共價鍵”——價電子之密度具有區域性且有方向性，之成分呢？于實驗上至今無法確定。但我們試用此 model 去解釋于低溫下為何某些金屬會變成超導體（Superconductor），而有些則不能？

至今為止，理論上說明超導體之存在皆因金屬中之電子形成 Cooper pairs electron —— 一電子通過晶體空間時，利用所產生吸收之 phonon 與 lattice 產生作用且改變 lattice 之原形，另一電子藉 phonon 之作用與第一個電子產生吸引力，于是就隨著第一個電子只需很小之能量即能順利通過此種已變型的 lattice，而減小 lattice 對電子之阻力，但利用這種理論我們無法解釋為何于常溫下為良導體之金屬如：Cu，于低溫下不能變成超導體，且大部份超導體于高溫下皆為不良導體如：Hg，Zn，Pd 等，但若用上述之 model 將超導體之發生歸因于“covalent”band 構成電子可任意通過之 channel —— 如 W.A. Little 所提像 D.N.A.molecular 利用有機物中之“covalent bond”作為電子之通道，而欲于室溫下獲得超導體。則于低溫下，因“Mott transition”之關係大部份之自由電子皆變成束縛電子，于 channel 也就完成後而此金屬隨之變成超導體，若此理論是正確的，則欲解釋前述之問

題就異常容易了，于常溫下是良導體的物質，具有較多的自由電子，即使溫度降得很低亦無法達到“Mott transition”所需之自由電子密度上限，故無法變成超導體，而常溫下是不良導體的物質，溫度不降時較易達到“Mott transition”所需之自由電子密度上限而變成超導體。

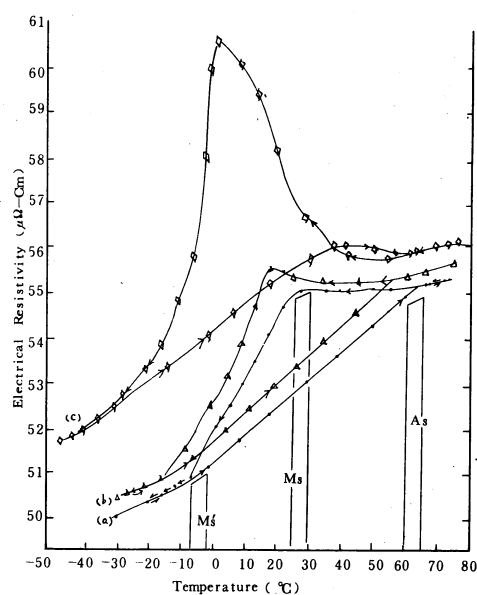
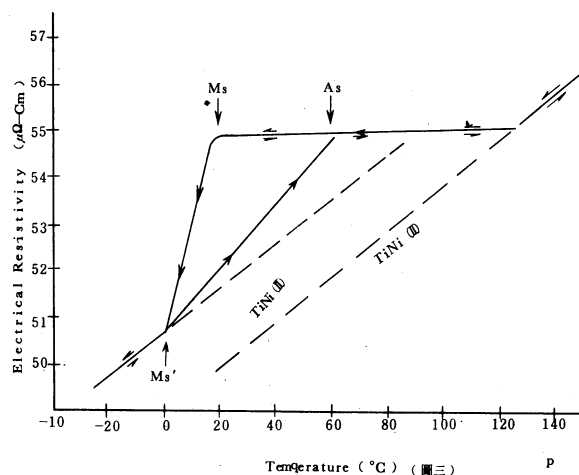
〔註一〕如 Kittel 所著：“Introduction to Solid State”

〔註二〕reference: J. M. Ziman. "Principles of the Theory of Solids" P. 144.

〔註三〕N. F. Mott Canadian Journal of Physics 34, 1356 ('56)

〔註四〕H. A. Berman, E. D. West, and A. G. Rozner

Journal of Applied Physics 38, 4473('67)



(圖四)