

О термодинамике квазидвумерного электронного газа

В.М. Гохфельд

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: gokhfeld@teor.fti.ac.donetsk.ua*

Статья поступила в редакцию 13 сентября 2004 г., после переработки 21 декабря 2004 г.

Рассмотрены равновесные свойства анизотропной электронной системы, спектр которой — типичный для носителей заряда в слоистых проводящих кристаллах — характеризуется открытыми изоэнергетическими поверхностями. Получены в явном виде уравнение состояния и другие термодинамические соотношения; указаны отличия от термодинамических свойств обычного электронного газа.

Розглянуто рівноважні властивості анізотропної електронної системи зі спектром, що характеризується відкритими ізоенергетичними поверхнями та є типовим для носіїв заряду у шаруватих провідних кристалах. Отримано у явному вигляді рівняння стану та інші термодинамічні співвідношення; вказано відмінні від термодинамічних властивостей звичайного електронного газу.

PACS: 05.70.Ce, **64.30.+t**, 71.20.Rv, **73.21.-b**

1. Введение

Известно, что для целого ряда так называемых синтетических проводников характерна слоистая кристаллическая структура, а их электронные свойства, в частности относительно низкая проводимость поперек слоев (ось OZ), хорошо согласуются с представлением о существенно анизотропном одностичном спектре носителей*. При малых концентрациях последних ситуация могла бы быть описана просто численным различием соответствующих эффективных масс; однако наибольший интерес представляет — и во многих из таких веществ действительно реализуется — случай «топологической анизотропии», т.е. ферми-поверхностей, открытых вдоль z -направления в \mathbf{p} -пространстве.

В значительном числе теоретических работ более или менее конкретные модели подобного спектра использовались для исследования кинетических, в том числе высокочастотных, электронных явлений в слоистых проводниках [4–7]. Из равновесных же

их свойств подробное теоретическое освещение получил лишь эффект де Гааза—ван Альфена, наблюдающийся в квантующих магнитных полях при низких температурах (см., например, [8–10]). Однако термодинамика слоистого металла заслуживает внимания уже в отсутствие магнитного поля (или в слабых полях), поскольку эффективно сниженная размерность движения носителей должна приводить к необычным зависимостям термодинамических величин анизотропного электронного газа от его температуры T и объемной концентрации частиц N .

2. Спектральная плотность

Выделяя зависимость энергии электрона от z -проекции квазиимпульса \mathbf{p} , рассмотрим спектр общего вида

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n(\mathbf{p}_{\perp}) \cos\left(n \frac{a_z p_z}{\hbar}\right), \quad (1)$$

* Сюда относятся многие органические проводники, в частности синтезированные на основе плоских молекул BEDT-TTF (бис-диэтилен-дитио-тетратиофульвалена), дихалькогениды переходных металлов и их интеркаляты, интеркаляты графита и др. [1–3]. Слоистыми проводниками можно считать и ВТСП-купраты (в несверхпроводящей фазе).

где a_z — соответствующий период решетки; в слоистых кристаллах он, как правило, значительно превосходит периоды a_{\perp} в плоскости слоев*. Допустим, что планарное движение носителей можно (пусть приближенно) описать в рамках метода эффективной массы, т.е. представить каждую из гармоник ε_n в виде

$$\varepsilon_n(\mathbf{p}_{\perp}) \cong \frac{p_i p_k}{2m_{ik}^{(n)}} - C_n \equiv A_n(\varphi) p_{\perp}^2 - C_n, \quad (2)$$

где C_n — константы; $i, k = (x, y)$; $(p_z, p_{\perp}, \varphi)$ — цилиндрические координаты в \mathbf{p} -пространстве. Принимая за начало координат абсолютный минимум энергии $\varepsilon(\mathbf{p})$, будем считать функции

$$A(p_z, \varphi) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} A_n(\varphi) \cos\left(n \frac{a_z p_z}{\hbar}\right) \quad (3)$$

и

$$C(p_z) \equiv 2 \sum_{n=1}^{\infty} C_n \sin^2\left(n \frac{a_z p_z}{2\hbar}\right) \quad (4)$$

положительно определенной и неотрицательной соответственно. Вообще говоря, спектр может иметь несколько ветвей $\varepsilon_{\alpha}(p_{\perp}, p_z, \varphi)$; здесь, однако, ограничимся сравнительно простым случаем, когда функции (3) и (4) однозначны и, кроме того, ограничены. Тогда уравнение поверхности $\varepsilon(\mathbf{p}) = \varepsilon$ имеет вид

$$p_{\perp}^2 = \frac{\varepsilon - C(p_z)}{A(p_z, \varphi)} \quad (5)$$

и показывает, что при условии

$$\varepsilon > \varepsilon_{\min} \equiv \max\{C(p_z)\} \quad (6)$$

изоэнергетические поверхности открыты; они имеют форму «гофрированного цилиндра» с эллипсоидальным основанием и периодической образующей $p_{\perp}(p_z, \varphi)$.

Именно такой спектр будем называть *квазидвумерным*. Несмотря на наличие трех степеней свободы частиц, он обладает исключительным — присутствием чисто двумерным электронным системам** — свойством постоянства энергетической плотности состояний $g(\varepsilon)$. Действительно, импульсный объем

$$\Gamma(\varepsilon) = \frac{1}{2} \int_{-\pi\hbar/a_z}^{\pi\hbar/a_z} dp_z \int_0^{2\pi} d\varphi p_{\perp}^2,$$

заключенный в одном периоде *открытой* поверхности (5), линеен по ε ; таким образом, независимо от конкретного вида функции $C(p_z)$ плотность состояний равна

$$g(\varepsilon) \equiv \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} = (2\pi\hbar)^{-3} \int_{-\pi\hbar/a_z}^{\pi\hbar/a_z} dp_z \int_0^{2\pi} \frac{dp_z d\varphi}{A(p_z, \varphi)} = \text{const}. \quad (7)$$

Например, удерживая в выражении (3) лишь нулевую гармонику

$$A_0(\varphi) = \frac{\cos^2 \varphi}{2m_1^{(0)}} + \frac{\sin^2 \varphi}{2m_2^{(0)}},$$

по формуле (7) получаем

$$g_0 = \frac{\sqrt{m_1^{(0)} m_2^{(0)}}}{\pi a_z \hbar^2} \equiv \frac{m_{\perp}}{\pi a_z \hbar^2}, \quad (8)$$

где $m_1^{(0)}$ и $m_2^{(0)}$ — главные значения тензора эффективных масс $m_{ik}^{(0)}$ (см. (2)). Выражение (8) аналогично плотности состояний чисто двумерного электронного газа с квадратичным спектром [11].

Специфика слоистых проводников, как обычно полагают, состоит в слабой зависимости $\varepsilon(p_z)$. Иными словами, ненулевые гармоники C_n в них малы по сравнению с характерными энергиями планарного движения***, так что условие $\varepsilon_F > \varepsilon_{\min}$ (см. (6)) легко выполнимо.

Разумеется, применительно к реальным кристаллам интервал энергий, в котором спектр квазидвумерен, должен быть ограничен и сверху, поскольку разложение (2) имеет смысл лишь при радиусах p_{\perp} , не выходящих за пределы ячейки Бриллюэна в плоскости (p_x, p_y) . Однако сказанное выше означает, что $\varepsilon_{\max} \cong \hbar^2/m_{\perp} a_{\perp}^2 \gg \varepsilon_{\min}$, т.е. рассматриваемый интервал, по-видимому, существует и довольно широк. Если уровень Ферми ε_F «попадает» в него, то для расчета термодинамических величин

* Так, в графите $a_z \approx 3,35 \text{ \AA}$; $a_{\perp} \approx 1,42 \text{ \AA}$; в интеркалятах и органических слоистых проводниках обычно $a_z \gg a_{\perp}$ [3].

** Таковыми — при определенных условиях — можно считать инверсионные слои на поверхности полупроводников, проводящие пленки и плоские гетероструктуры микроскопической толщины, а также электроны на поверхности жидкого гелия. Двумерный электронный спектр таких объектов обычно предполагают квадратичным (см. [11] и цитированную там литературу).

*** и быстро убывают с номером n . Можно показать, что величины $\varepsilon_n(n=1, 2, \dots)$ выражаются через интегралы перекрытия волновых функций электронов, находящихся в соседних проводящих слоях, через один слой и т.д. соответственно (см., например, [9]).

— по крайней мере при низких температурах — представляется вполне приемлемой экстраполяция вывода (7) на все значения ε . При $T \ll \varepsilon_F$ для этого в принципе даже не обязательна резкая численная анизотропия спектра (1): фактически достаточно предположить уже открытость ферми-поверхности и эллиптичность ее поперечных сечений.

3. Термодинамические функции и уравнение состояния

Поскольку в отличие от двумерных электронных систем речь идет о массивном образце со значительной объемной концентрацией носителей, вклад последних в термодинамические свойства образца представляет интерес, так как может быть выделен в эксперименте.

Зная спектральную плотность g и пользуясь стандартными методами статистической механики (см., например, [12,13]), в принципе можно найти все термодинамические функции системы. В случае $g(\varepsilon) = \text{const}$ это оказывается возможным не только асимптотически (в пределах низких и высоких температур), но и точно — для всех значений переменных. Упрощение связано с тем, что условие сохранения числа частиц здесь легко разрешается относительно химического потенциала μ :

$$N \equiv \int_0^{\infty} \frac{d\varepsilon g(\varepsilon)}{1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{T}} = gT \ln \left(1 + \exp \frac{\mu}{T} \right), \quad (9)$$

$$\mu(N, T) = T \ln \left(\exp \left(\frac{N}{gT} \right) - 1 \right), \quad (10)$$

где, очевидно, $N/g = \varepsilon_F$. Заметим, что при $T \rightarrow 0$ температурная добавка к $\mu(0) = \varepsilon_F$ экспоненциально мала в отличие от трехмерного (т.е. качественно изотропного) случая, в котором, как известно, $\mu(T) - \mu(0) \propto T^2$ [12,13]; это замечание относится также к результатам (21) и (22).

Решение (10) и следует подставить в известные выражения для термодинамических потенциалов, например для внутренней энергии (на единицу объема)

$$U \equiv \int_0^{\infty} \frac{d\varepsilon \varepsilon g(\varepsilon)}{1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{T}} \quad (11)$$

и давления

$$P \equiv T \int_0^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) \ln \left(1 + \exp \frac{\mu - \varepsilon}{T} \right). \quad (12)$$

Интегрируя по частям, видим, что при $g(\varepsilon) = \text{const}$ эти величины совпадают, в отличие от изотропного газа, где, как известно, всегда $P = (2/3)U$ [12].

Выражение (12) вместе с (7) и (10) дает зависимость давления от плотности и температуры, т.е. уравнение состояния квазидвумерного электронного газа:

$$P(N, T) = \frac{N^2}{g} f(t); \quad t \equiv \frac{Tg}{N} = \frac{T}{\varepsilon_F};$$

$$f(t) = t^2 \int_0^{\infty} dx \ln [1 + (e^{1/t} - 1) e^{-x}]. \quad (13)$$

Функция $f(t)$ показана на рис. 1. Ее асимптотики равны

$$f(t) \approx \begin{cases} t + 1/4, & t \gg 1; \\ 1/2 + t^2 \pi^2/6, & t \ll 1, \end{cases} \quad (14)$$

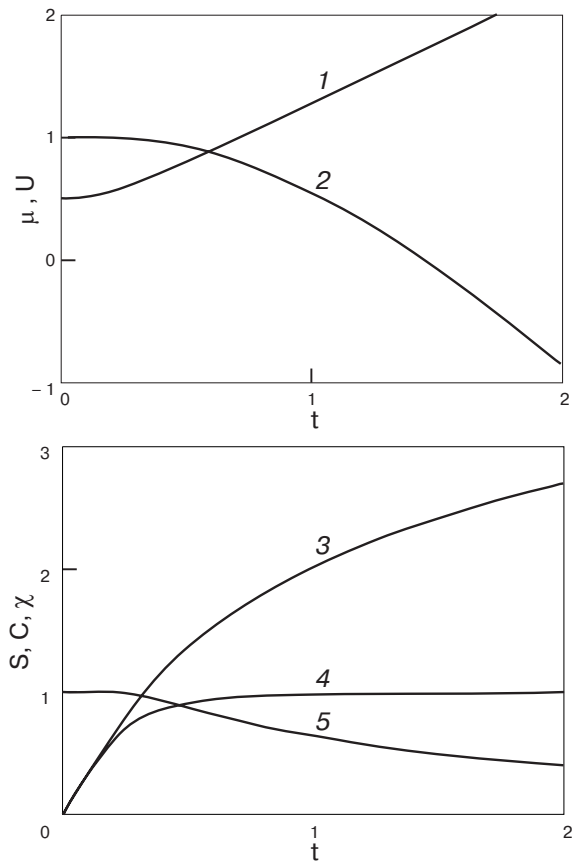


Рис. 1. Относительные термодинамические величины квазидвумерного электронного газа в функции приведенной температуры $t \equiv T/\varepsilon_F = gT/N$: химический потенциал $\mu(t)/\varepsilon_F$ (1); внутренняя энергия $U(t)/N\varepsilon_F$ (2); энтропия $S(t)/N$ (3); теплоемкость $C(t)/N$ (4); парамагнитная восприимчивость $\chi_{\text{para}}(t)/\chi_{\text{para}}(0)$ (5). N — объемная концентрация частиц; $g = \text{const}$ — спектральная плотность состояний.

* Эта задача известна: она сформулирована, например, в [13]. Дальнейшие результаты непосредственно вытекают из нее.

т.е.

$$P = U \approx \begin{cases} NT + N^2/4g, & T \gg \varepsilon_F; \\ N^2/2g + (\pi^2/6)gT^2, & T \ll \varepsilon_F \end{cases} \quad (15)$$

соответственно для высоких (в сравнении с $\varepsilon_F = N/g$) и низких температур.

Используя выражения (13)–(15), для плотностей энтропии $S \equiv (\partial P / \partial T)_{V,\mu}$ и теплоемкости $C \equiv (\partial U / \partial T)_V$ получаем общие формулы

$$S = N \left[\frac{2f}{t} - \ln(e^{1/t} - 1) \right]; \quad (16)$$

$$C = Nf'(t) = \frac{1}{t} [2f - (1 - e^{-1/t})^{-1}] \quad (17)$$

и асимптотики

$$S \approx \begin{cases} N(\ln(gT/N) + 2), & T \gg \varepsilon_F; \\ (\pi^2/3)gT, & T \ll \varepsilon_F \end{cases}; \quad (18)$$

$$C \approx \begin{cases} N, & T \gg \varepsilon_F; \\ (\pi^2/3)gT, & T \ll \varepsilon_F \end{cases}. \quad (19)$$

Характер температурной зависимости этих величин (рис. 1) остается примерно таким же, что и для изотропного электронного газа, для которого, как известно,

$$C_{3D} \approx \begin{cases} (3/2)N, & T \gg \varepsilon_F \\ (\pi/3)^{2/3} mN^{1/3} T / \hbar^2, & T \ll \varepsilon_F \end{cases} \quad (20)$$

(см. [12–14]). Однако зависимость от концентрации частиц оказывается совершенно иной: в вырожденном случае энтропия и теплоемкость квазидвумерной системы вообще не зависят от N . При высоких же температурах, как видно из (19), вклады в теплоемкость (по 1/2) дают лишь планарные степени свободы, как при чисто двумерном движении частиц.

С постоянной плотностью состояний легко вычисляются и другие термодинамические характеристики квазидвумерного электронного газа. Так, используя формулу (10), нетрудно получить явные температурные зависимости для декремента к экранирования продольного электрического поля:

$$\kappa^2 = 4\pi e^2 g (1 - e^{-1/t}); \quad (21)$$

и электронной парамагнитной восприимчивости:

$$\chi_{\text{para}}(t) \equiv 4\pi\beta^2 \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = 4\pi\beta^2 g (1 - e^{-1/t}), \quad (22)$$

где $\beta = e\hbar/2mc$ — магнетон Бора, а приведенная температура по-прежнему равна $t \equiv gT/N = T/\varepsilon_F$.

В пределе низких температур величины (21) и (22), как и теплоемкость (19), не зависят от объемной концентрации носителей.

Такова же температурная зависимость изотермической сжимаемости $k_T(t)$, причем $k_T(0) = gN^{-2}$, в отличие от изотропного ферми-газа, для которого эта величина $\propto N^{-5/3}$.

3. Обсуждение результатов

Как уже отмечалось, открытые ферми-поверхности типичны для электронной структуры слоистых проводников, так что по существу единственным модельным предположением здесь является квадратичность спектра носителей по квазиимпульсам в плоскости слоев (см. (2)). Конкретная зависимость $\varepsilon(p_z)$, т.е. форма гофрировки ферми-цилиндра в данном случае не важна: практически независимо от нее равновесные свойства такого газа оказываются очень близкими к свойствам чисто двумерной электронной системы, для которой спектральная плотность $g(\varepsilon)$ постоянна, а термодинамические функции могут быть описаны весьма наглядными явными формулами при произвольных значениях температуры T и плотности частиц N . В них входит только один параметр g , так что результаты (17), (21) и (22) в принципе допускают непосредственную экспериментальную верификацию. Конечно, при концентрациях N , типичных для металла или даже полуметалла, реальное значение имеют лишь низкотемпературные асимптотики этих формул; однако и они заметно отличаются от таковых в случае замкнутых ферми-поверхностей, в котором спектральная плотность неизбежно зависит от энергии.

Если «слоистость» ярко выражена, т.е. изоэнергетические поверхности остаются открытыми для энергий, достаточно близких к краям зон, то изложенная концепция применима и к случаям более сложного электронного спектра с несколькими типами носителей.

Автор признателен В.Г. Песчанскому, В.Д. Нацкику и Ю.Г. Пашкевичу за обсуждение работы.

1. J. Vosnitza, *Fermi Surfaces of Low-Dimensional Organic Metals and Superconductors*. Vol. **134** in: *Springer Tracts in Modern Physics*, Springer (1996).
2. J. Singleton, *Studies of Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors Based on BEDT-TTF Using High Magnetic Fields* in: *Reports on Progress in Physics* **116** (2000).
3. А.И. Буздин, Л.Н. Булаевский. *УФН* **144**, 415 (1984).
4. В.М. Гохфельд, М.И. Каганов, В.Г. Песчанский, *ФНТ* **12**, 1173 (1986).
5. V.M. Gokhfeld and V.G. Peschansky, *Nonlocal Acoustoelectronic Effects in Metals and Layered*

- Conductors* in: *Sov. Sci. Rev. A. Phys.* I.M. Khalatnikov (ed.) Vol. 17, Part 1, Harwood Academic Publishers GmbH. Switzerland-USA (1993).
6. В.М. Гохфельд, О. В. Кириченко, В.Г. Песчанский, *ЖЭТФ* **108**, 2147 (1995).
 7. O.V. Kirichenko, Yu.A. Kolesnichenko, and V.G. Peshchansky, *Electron Phenomena in Layered Conductors* in: *Sov. Sci. Rev. A. Phys.* I.M. Khalatnikov (ed.), Vol. 18, Part 4, Harwood Academic Publishers GmbH. Switzerland-USA (1998).
 8. D. Shoenberg, *J. Low Temp. Phys.* **56**, 417 (1984).
 9. В.М. Гвоздилов, *ФТТ* **26**, 2574 (1984).
 10. T. Champel and V.P. Mineev, *Philos. Mag.* **B81**, 55 (2001).
 11. T. Ando, A. Fowler, and F. Stern, *Electronic Properties of Two-Dimensional Systems*, Vol. 54, No 2 in: *Rev. of Modern Physics* (1982).
 12. Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, Мир, Москва (1978).
 13. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1978).
 14. Дж. Займан, *Принципы теории твердого тела*, Мир, Москва (1966).

On the thermodynamics of quasi-2D electron gas

V.M. Gokhfeld

We consider the equilibrium properties of an anisotropic electron system with the spectrum characterized by open isoenergetic surfaces, typical of charge carriers in layered conducting crystals. We obtain an explicit state equation and some other thermodynamic relations and point out the contrasts to the thermodynamical properties of conventional electron gas.