ЖЭТФ, 2007, том 132, вып. 1 (7), стр. 183–187

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОВОДНИКАХ В СИЛЬНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

О. В. Кириченко, В. Г. Песчанский [*]

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина Национальной академии наук Украины 61103, Харьков, Украина

Р. А. Хасан

Bir-Zeit University, Bir-Zeit, West Bank, Autonomy of Palestine

Теоретически исследован линейный отклик электронной системы слоистого проводника на наличие градиента температуры в сильном магнитном поле. Найдена зависимость термоэдс от величины и ориентации сильного внешнего магнитного поля, экспериментальное исследование которой совместно с исследованием электро- и теплосопротивления позволит наиболее полно определить структуру энергетического спектра носителей заряда.

PACS: 72.15.Jf

Значительная часть слоистых проводников обладает резко анизотропной электропроводностью металлического типа. Электропроводность в плоскости слоев на несколько порядков больше электропроводности вдоль нормали $\mathbf{n}$ к слоям, что является следствием квазидвумерного характера электронного энергетического спектра. Энергия электронов проводимости $\varepsilon(\mathbf{p})$ слабо зависит от проекции их импульса $p_z = \mathbf{n}\cdot\mathbf{p}$ на нормаль $\mathbf{n}$ к слоям. Поверхность Ферми (ПФ) $\varepsilon(\mathbf{p}) = \varepsilon_F$ слоистого проводника слабо гофрирована вдоль оси p_z и, как правило, многолистна и состоит из топологически различных элементов [1, 2]. Согласно зонным расчетам у органических проводников $(\mathrm{BEDT-TTF})_2\mathrm{Cu(SCN)}_2$ и $(\mathrm{BEDT-TTF})_2\mathrm{MHg(SCN)}_4$, где M — один из металлов группы K, Rb, Tl либо NH_4, имеются две группы носителей заряда с квазидвумерным и квазиодномерным энергетическими спектрами [3]. Для понимания электронных процессов в низкоразмерных проводниках необходима детальная информация об энергетическом спектре электронов проводимости. Электронные явления в вырожденных проводниках, помещенных в сильное магнитное поле $\mathbf{B}$, когда частота обращения электронов ω_c значительно превышает частоту их столкновений $1/\tau$, весьма чувствительны к виду энергетического спектра носителей заряда. Исследования гальваномагнитных явлений во многих слоистых проводниках при низких температурах, когда в реально достижимых магнитных полях выполнено условие $\omega_c\tau \gg 1$, позволили определить топологическую структуру ПФ и некоторые детали электронного спектра слоистых структур [1, 2]. Аналогичная информация о носителях заряда может быть получена путем исследований термосопротивления в сильном магнитном поле. Зависимость кинетического коэффициента, связывающего плотность теплового потока с градиентом температуры, от величины и ориентации сильного магнитного поля не содержит новых сведений о спектре по сравнению с теми, которые можно получить из измерений электросопротивления, однако исследование термоэлектрических явлений в сильном магнитном поле позволяет получить существенно новую важную информацию о носителях заряда, в частности, найти распределение скоростей носителей заряда на ПФ [4].

Рассмотрим наиболее простую модель двухзонного проводника. Будем полагать, что ПФ состоит из гофрированного цилиндра (квазидвумерный лист ПФ) и гофрированных плоскостей, ориентированных так, что плоскость, соприкасающаяся с гофрированным плоским листом ПФ, параллельна координатной плоскости p_yp_z. Зависимость энергии от импульса электронов проводимости на квазидвумерном листе ПФ представим в виде

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \frac{p_x^2+p_y^2}{2m} + \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon_n \cos\left(\frac{anp_z}{\hbar}\right). \qquad (1)$$

[*]E-mail: vpeschansky@ilt.kharkov.ua

Здесь $\hbar$ — постоянная Планка, a — расстояние между слоями, а величины ε_n быстро убывают с ростом номера n, так что проекция скорости электронов этой группы на нормаль к слоям

$$v_z = \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_z} = -\sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon_n \frac{an}{\hbar} \sin\left(\frac{anp_z}{\hbar}\right) \leq \eta v_F \ll v_F \quad (2)$$

существенно меньше максимального значения скорости в плоскости слоев v_F.

Зависимость кинетических коэффициентов от величины магнитного поля слабо чувствительна к конкретному виду первого слагаемого в формуле (1), и он выбран нами исключительно ради удобства вычислений. Электрический ток, который возникает в проводнике под действием внешнего возмущения в виде электрического поля $\mathbf{E}$ и градиента температуры ∇T,

$$j_i = \sigma_{ij} E_j - \alpha_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}, \quad (3)$$

можно найти, например, с помощью решения кинетического уравнения для функции распределения электронов

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = f_0(\varepsilon) - \left\{ \psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + \psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \frac{\varepsilon - \mu}{T} \right\} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}, \quad (4)$$

где $f_0(\varepsilon)$ и μ — равновесная фермиевская функция и химический потенциал электронов, T — температура в энергетических единицах, а функции ψ_1 и ψ_2 являются решениями уравнений

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial \psi_1}{\partial \mathbf{r}} + \hat{W}_p \psi_1 = e\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \psi_2}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial \psi_2}{\partial \mathbf{r}} + \hat{W}_\varepsilon \psi_2 = \mathbf{v} \frac{\varepsilon - \mu}{T} \nabla T. \quad (6)$$

Здесь e — заряд электрона, операторы $\hat{W}_p$, $\hat{W}_\varepsilon$ описывают релаксацию электронов по импульсам и по энергиям, t — время движения заряда в магнитном поле $\mathbf{B} = (B\cos\varphi\sin\vartheta, B\sin\varphi\sin\vartheta, B\cos\vartheta)$.

В случае малоуглового рассеяния электронов релаксация по импульсам происходит медленнее, чем релаксация по энергиям и собственные значения операторов $\hat{W}_p$ и $\hat{W}_\varepsilon$ (соответственно, $1/\tau_p$ и $1/\tau_\varepsilon$) существенно различны, особенно когда носители заряда рассеиваются в основном на колебаниях кристаллической решетки. Чем ниже температура, тем более важен учет рассеяния электронов на примесных центрах кристалла. Радиус действия d сил примесного потенциала, как правило, порядка нескольких межатомных расстояний, т. е. меньше или порядка де-бройлевской длины волны электрона $1/k_F$. Если основным механизмом диссипации в системе электронов проводимости является их рассеяние примесными центрами, то времена τ_p и τ_ε имеют одинаковый порядок величины, поскольку при каждом столкновении существенно меняется импульс электрона. Если потенциал медленно убывает по мере удаления от примесного центра, т. е. $k_F d \gg 1$, то рассеяние электронов является малоугловым [5] и, как и при электрон-фононном взаимодействии, для релаксации по энергиям достаточно одного столкновения, а релаксация по импульсам наступает в результате большого числа актов столкновений.

Мы будем полагать магнитное поле достаточно сильным, так что даже при $\tau_p \gg \tau_\varepsilon$ вместе с условием $\omega_c \tau_p \gg 1$ выполнено и условие $\omega_c \tau_\varepsilon \gg 1$.

Решение кинетических уравнений (5) и (6) в τ-приближении для интегралов столкновений позволяет без труда определить кинетические коэффициенты, связывающие электронные потоки с электрическим полем и градиентом температуры.

Компоненты тензора α_{ij} связаны с компонентами тензора электропроводности σ_{ij} простым соотношением:

$$\alpha_{ij} = \frac{\pi^2 T}{3e} \frac{d\tilde{\sigma}_{ij}(\mu)}{d\mu}. \quad (7)$$

В отсутствие тока ($\mathbf{j} = 0$) термоэлектрическое поле имеет вид

$$E_i = \rho_{il} \alpha_{lj} \frac{\partial T}{\partial x_j}, \quad (8)$$

где ρ_{ij} — тензор электросопротивления, обратный тензору электропроводности σ_{ij}, а компоненты $\tilde{\sigma}_{ij}$ совпадают с σ_{ij}, если в них τ_p заменить на τ_ε.

При наличии нескольких групп носителей заряда необходимо учитывать вклад в кинетические коэффициенты каждой из них:

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^{(1)} + \sigma_{ij}^{(2)}, \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ij}^{(1)} + \alpha_{ij}^{(2)}. \quad (9)$$

Здесь $\sigma_{ij}^{(1)}$ и $\alpha_{ij}^{(1)}$ — вклады носителей заряда, состояния которых находятся на плоском листе ПФ, а $\sigma_{ij}^{(2)}$, $\alpha_{ij}^{(2)}$ учитывают вклады остальных электронов с энергией Ферми.

Носители заряда, состояния которых принадлежат гофрированному плоскому листу ПФ, дрейфуют в основном вдоль оси x и вносят заметный вклад лишь в компоненту электропроводности σ_{xx}.

Асимптотическое значение компоненты $\sigma_{xx}^{(1)}(B)$ в сильном магнитном поле при $\gamma = 1/\omega_c\tau \ll 1$ по порядку величины совпадает со значением $\sigma_{xx}^{(1)}$ в отсутствие магнитного поля:

$$\sigma_{xx}^{(1)} \equiv \sigma_1 = \frac{2e^2}{(2\pi\hbar)^3} \int d\varepsilon\, dp_y dp_z \frac{v_x^2 \tau}{|v_x|} \delta\left(\varepsilon(\mathbf{p}) - \varepsilon_F\right) = \\ = \frac{2e^2}{(2\pi\hbar)^3} \int dp_y dp_z |v_x| \tau = \frac{2e^2 v_1 \tau}{\pi\hbar ab}, \quad (10)$$

где b — период кристаллической решетки вдоль оси y, v_1 — модуль средней скорости дрейфа электронов вдоль оси x. Будем полагать, что v_1 и v_F — величины одного порядка.

При достаточно низких температурах существен учет квантования энергии носителей заряда, совершающих финитное движение в плоскости, ортогональной магнитному полю. Это, главным образом, носители заряда, состояния которых принадлежат квазидвумерному листу ПФ. Если температурное размытие фермиевской функции распределения меньше расстояния между квантованными уровнями Ландау, а именно $2\pi^2 T < \hbar\omega_c$, то вклад этих электронов в плотность тока

$$\mathbf{j} = \mathrm{Sp}\, e\hat{\mathbf{v}}\hat{f} = \frac{2eB}{c(2\pi\hbar)^2}\sum_{n,n'} dp_B e\mathbf{v}_{n,n'}(p_B) f_{n,n'}(p_B) \quad (11)$$

необходимо определить либо с помощью решения кинетического уравнения для статистического оператора $\hat{f}$ [6], либо метода функций Грина [7] (см. также [8]). В квазиклассическом приближении, когда $\hbar\omega_c \ll \eta\mu$, квантовые осцилляции электронных потоков определяются в значительной мере осцилляционной зависимостью амплитуды рассеяния электронов проводимости примесными центрами, т. е. квантовыми осцилляциями времени свободного пробега носителей заряда [9, 10].

Основная часть электронов проводимости, состояния которых находятся на плоском листе ПФ, движется в магнитном поле по открытым траекториям, их энергетический спектр не является дискретно-непрерывным, и вклад этих электронов в кинетические коэффициенты не содержит квантовых поправок.

Компоненты тензоров $\sigma_{ij}^{(2)}$ и $\alpha_{ij}^{(2)}$ убывают с ростом магнитного поля, если среднее за период $2\pi/\omega_c$ значение хотя бы одной из компонент скорости v_i или v_j обращается в нуль. Носители заряда, состояния которых принадлежат квазидвумерному листу ПФ, дрейфуют только вдоль направления магнитного поля, если оно существенно отклонено от плоскости слоев. Таким образом, при $\gamma_1 = 1/\omega_c\tau_\varepsilon \ll 1$ в асимптотическом выражении, например, для α_{zz} достаточно удержать лишь диагональные матричные элементы статистического оператора $f_{nn}(p_B)$, которые совпадают с квазиклассической функцией распределения,

$$\alpha_{zz} = -\frac{2eB}{c(2\pi\hbar)^2} \times \int dp_B \sum_{n=0}^{\infty} ev_{z,nn}^2(p_B)\tau_\varepsilon \frac{\varepsilon_n - \mu}{T}\frac{\partial f_0(\varepsilon_n)}{\partial \varepsilon_n}. \quad (12)$$

Воспользовавшись формулой Пуассона

$$\sum_{n=0}^{\infty}\varphi_n = \sum_{k=-\infty}^{\infty}\int dn\,\varphi(n)\exp(2\pi ikn) \quad (13)$$

и уравнением для квазиклассических уровней энергии

$$S(\varepsilon, p_z) = 2\pi\hbar\frac{eB}{c}\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (14)$$

получим для $\alpha_{zz} = \alpha_{zz}^{mon} + \alpha_{zz}^{osc}$ следующие выражения:

$$\alpha_{zz}^{mon} = \frac{\pi^2 T}{3e}\frac{\partial\tilde{\sigma}_{zz}}{\partial\mu}, \quad (15)$$

$$\alpha_{zz}^{osc} = -2\,\mathrm{Re}\sum_{k=1}^{\infty}(-1)^k\frac{2e}{(2\pi\hbar)^3}\int d\varepsilon\frac{\varepsilon-\mu}{T}\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon} \times \int dp_B 2\pi m^*(\varepsilon, p_B)v_z^2(\varepsilon, p_B)\tau_\varepsilon \times \exp\left\{\frac{ikcS(\varepsilon, p_B)}{eB\hbar}\right\}, \quad (16)$$

где S — площадь сечения изоэнергетической поверхности плоскостью $p_z = \mathrm{const}$, m^* — циклотронная эффективная масса. В формировании квантовых осцилляций участвуют только носители заряда на гофрированном цилиндре, а в плавно меняющиеся с магнитным полем σ_{ij}^{mon} и α_{ij}^{mon} вносят вклад обе группы носителей заряда.

При $\hbar\omega_c \ll \eta\mu$ в формуле (16) так же, как и в формуле для осциллирующей части компоненты тензора электропроводности

$$\sigma_{zz}^{osc} = -2\,\mathrm{Re}\sum_{k=1}^{\infty}(-1)^k\frac{2e^2}{(2\pi\hbar)^3}\int d\varepsilon\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon} \times \int dp_B 2\pi m^*(\varepsilon, p_B)v_z^2(\varepsilon, p_B)\tau_p \times \exp\left\{\frac{ikcS(\varepsilon, p_B)}{eB\hbar}\right\}, \quad (17)$$

интегрирование по p_B следует выполнить с помощью метода стационарной фазы. Затем, асимптотически продолжив подынтегральное выражение в формуле (16) в область комплексных значений энергии и воспользовавшись теоремой о вычетах, получим окончательное выражение:

$$\alpha_{zz}^{osc} = \mathrm{Re}\sum_{k=1}^{\infty}(-1)^k\frac{em^*v_z^2(\mu)\tau_\varepsilon}{\pi^2\hbar^3}\left(\frac{eB\hbar}{kc}\right)^{1/2}\left|\frac{\partial^2 S_e}{\partial p_B^2}\right|^{-1/2} \times R_D^k Q_T(ku)\exp\left\{\frac{ikcS_e(\mu)}{eB\hbar} + \frac{i\pi}{4}s\right\}. \quad (18)$$

Асимптотическое выражение для σ_{zz}^{osc} имеет вид

$$\sigma_{zz}^{osc} = \\ = \operatorname{Re}\sum_{k=1}^{\infty}(-1)^k \frac{e^2 m^* v_z^2(\mu)\tau_p}{\pi^2\hbar^3}\left(\frac{eB\hbar}{kc}\right)^{1/2}\left|\frac{\partial^2 S_e}{\partial p_B^2}\right|^{-1/2} \times \\ \times R_D^k R_T(ku)\exp\left\{\frac{ikcS_e(\mu)}{eB\hbar}+\frac{i\pi}{4}s+\frac{i\pi}{2}\right\}. \quad (19)$$

Здесь S_e — экстремальное сечение ПФ,

$$Q_T = \frac{dR_T(u)}{du}, \quad R_T(u) = \frac{u}{\operatorname{sh} u}, \\ u = \frac{2\pi^2 T}{\hbar\omega_c}, \quad s = \operatorname{sign}\frac{\partial^2 S_e}{\partial p_B^2},$$

фактор Дингла $R_D^{(k)} = \exp(-k/\omega_c\tau)$ близок к единице и опущен.

Максимумы k-х гармоник $\alpha_{ij}^{osc}(k)$ смещены относительно максимумов $\sigma_{ij}^{osc}(k)$ на $\pi/2$, а отношение амплитуд этих гармоник имеет вид

$$\frac{|\alpha_{zz}^{osc}(k)|}{|\sigma_{zz}^{osc}(k)|} = \frac{Q_T(ku)}{R_T(ku)}\frac{\tau_\varepsilon}{e\tau_p} = \frac{\pi^2 T}{3e\hbar\omega_c}\frac{\tau_\varepsilon}{\tau_p}. \quad (20)$$

Амплитуда осцилляций электропроводности в $(\eta\mu/\hbar\omega_c)^{1/2}$ раз меньше ее плавно меняющейся части, в то время как α_{zz}^{osc} в $(\mu/\eta\hbar\omega_c)^{1/2}$ раз больше α_{zz}^{mon}. Таково соотношение для всех компонент α_{ij}^{osc} и α_{ij}^{mon} кроме холловских, которые так же, как и холловские компоненты электропроводности, в бесстолкновительном пределе ($\omega_c\tau_p = \infty$) не содержат квантовых поправок [11]. В результате термоэдс оказывается знакопеременной функцией. Это позволяет значительно повысить точность определения экстремальных сечений ПФ, измеряя расстояние между максимумами (или минимумами) на графике зависимости термоэдс от $1/B$. Сравнение $\alpha_{ij}^{(osc)}$ с $\sigma_{ij}^{(osc)}$ позволяет определить циклотронную эффективную массу $m^* = (1/2\pi)(\partial S_e/\partial\mu)$ носителей заряда, формирующих квантовый осцилляционный эффект.

Обычно m^* определяют с помощью измерения температурной зависимости амплитуды осцилляций Шубникова — де Гааза. Для этого необходимо, чтобы интервал затухания квантовых осцилляций был не слишком мал, однако и не велик, чтобы электрон-фононный механизм диссипации электронной системы не «успел» повлиять на фактор Дингла. Удобство определения циклотронных эффективных масс с помощью совместного исследования магнитосопротивления и термоэдс связано с тем, что нет необходимости проводить измерения при различных температурах и достаточно ограничиться сравнением квантовых осцилляций термоэдс с осцилляциями Шубникова — де Гааза при постоянной температуре.

При разогреве вдоль нормали к слоям проводника с двухзонным спектром так же, как и в случае одной группы носителей заряда, термоэлектрическое поле направлено, в основном, вдоль градиента температуры

$$E_z = \left[\frac{\pi^2 T}{3e}\frac{1}{\sigma_{zz}^{mon}}\frac{\partial\tilde{\sigma}_{zz}^{mon}}{\partial\mu} + \frac{\alpha_{zz}^{osc}}{\sigma_{zz}^{mon}}\right]\frac{\partial T}{\partial z}. \quad (21)$$

Экспериментальное исследование термоэлектрических явлений наиболее удобно, когда градиент температуры расположен в плоскости слоев. В этом случае наличие листа ПФ в виде гофрированной плоскости существенно влияет на величину и ориентацию термоэлектрического поля. В основном приближении по малому параметру квазидвумерности η термоэлектрическое поле

$$E_y = (\rho_{yx}\alpha_{xj} + \rho_{yy}\alpha_{yj})\frac{\partial T}{\partial x_j} \quad (22)$$

направлено вдоль оси y и линейно растет с магнитным полем, когда градиент температуры направлен вдоль оси x.

В этом случае $\rho_{yy} \approx \sigma_{xx}^{(1)}/(\sigma_{xy}^2 + \sigma_{xx}^{(1)}\sigma_{yy})$ квадратично растет с магнитным полем, в то время как α_{yx} пропорционально $1/B$.

Если градиент температуры направлен вдоль оси y, то компоненты термоэлектрического поля E_y и E_z достигают насыщения в сильном магнитном поле, а E_x убывает пропорционально γ:

$$E_x = \frac{\pi^2 T}{3e}\rho_0\gamma\sigma_0\frac{1}{\tau}\frac{\partial\tau}{\partial\mu}\frac{\partial T}{\partial y}, \quad (23)$$

$$E_y = \frac{\pi^2 T}{3e}\rho_0(-\sigma_1 + \gamma^2\sigma_0)\frac{1}{\tau}\frac{\partial\tau}{\partial\mu}\frac{\partial T}{\partial y}, \quad (24)$$

$$E_z = \frac{\pi^2 T}{3e}\operatorname{tg}\vartheta\left[(\sin\varphi - \gamma\cos\varphi)\frac{1}{\sigma_{zz}}\frac{\partial\sigma_{zz}}{\partial\mu} + \right. \\ \left. + (\rho_0\sigma_1\sin\varphi + \gamma\cos\varphi)\frac{1}{\tau}\frac{\partial\tau}{\partial\mu}\right]\frac{\partial T}{\partial y}. \quad (25)$$

Здесь $\sigma_0 = Ne^2\tau/m$, N — плотность носителей заряда на квазидвумерном листе ПФ, $\rho_0 = 1/(\sigma_0 + \sigma_1)$.

В отсутствие плоского листа ПФ при $\gamma \ll 1$ термоэлектрическое поле ортогонально ∇T и направлено вдоль нормали к слоям, а компоненты E_x и E_y убывают с ростом магнитного поля.

При любой ориентации градиента температуры амплитуда осцилляций термоэлектрического поля всегда больше плавно меняющейся с полем части термоэдс.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. V. Kartsovnik, Chem. Rev. **104**, 5737 (2004).

2. М. В. Карцовник, В. Г. Песчанский, ФНТ **31**, 249 (2005).

3. R. Roussenau, M. L. Doulet, E. Canadell et al., J. Phys. **6**, 113 (1996).

4. О. В. Кириченко, Д. Крстовска, В. Г. Песчанский, ЖЭТФ **126**, 246 (2004).

5. I. A. Dmitriev, A. D. Mirlin, and D. G. Polyakov, Phys. Rev. Lett. **91**, 226802 (2003).

6. А. М. Косевич, В. В. Андреев, ЖЭТФ **38**, 882 (1960).

7. Ю. А. Бычков, ЖЭТФ **39**, 1401 (1960).

8. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, *Методы квантовой теории поля в статистической физике*, Физматгиз, Москва (1962).

9. B. Davydov and I. Pomeranchuk, J. Phys. **11**, 4 (1940).

10. E. Adams and T. Holstein, J. Phys. Chem. Sol. **10**, 254 (1959).

11. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ **32**, 1509 (1957).