

ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОНОВ В БИСЛОЕ ГРАФЕНА

*З. З. Алисултанов**

*Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

*Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук
367003, Магачкала, Россия*

*Дагестанский государственный университет
367000, Магачкала, Россия*

Поступила в редакцию 28 февраля 2014 г.

Рассмотрен ряд вопросов термодинамики электронов в допированном бислое графена. Получены аналитические выражения для химического потенциала и теплоемкости для предельных случаев низких и высоких температур. Сделаны оценки коэффициентов Зеебека и Томсона. С помощью квазиклассического подхода исследованы уровни Ландау. Получено выражение для термодинамического потенциала и исследованы осцилляции де Гааза–ван Альфена. Исследованы осцилляции магнитной энтропии и электронной температуры в магнитном поле — осциллирующий магнитокалорический эффект. Для всех исследуемых параметров проведены сравнения со случаем монослоя.

DOI: 10.7868/S0044451014080112

1. ВВЕДЕНИЕ

После демонстрации возможности получения однослойного графена и экспериментального доказательства его уникальных свойств [1] исследование графена — двумерного аллотропа углерода — как теоретическое, так и экспериментальное, стало сегодня одной из самых актуальных проблем физики конденсированного состояния. Бум, связанный с графеном, обусловлен возможностью наблюдения в нем как известных «экзотических» и «неуловимых» в других материалах явлений, так и принципиально новых эффектов [2]. Кроме того, благодаря своим особым свойствам (линейный спектр вблизи K -точки зоны Бриллюэна), графен может стать перспективным материалом для наноэлектроники. Линейный энергетический спектр и геометрия кристаллической решетки приводят к необычному транспорту, оптике и динамике графена [3–7]. Влияние примесных атомов на уникальный спектр графена изучалось в работах [8, 9]. А в работе [10] была сформулирована теория возмущений для систем с гамильтонианом, линейно зависящим от импульса. Очень

важно, что уникальный спектр графена защищен соображениями симметрии [11]. Помимо фундаментальных исследований, большой практический интерес представляют различные структуры на основе графеновых слоев. Например, в работе [12] сообщается, что структура из двух разделенных диэлектриком слоев графена может стать основой для создания бездиссипативных линий передачи.

Наряду с монослоем представляет интерес также и бислой графена. С теоретической точки зрения, бислой интересен тем, что электроны в нем описываются необычным уравнением, содержащим, в отличие от уравнения Шредингера, производные четвертого порядка, что дает принципиально новые решения для различных задач [13]. С практической точки зрения, бислой интересен прежде всего тем, что он может стать главным элементом электроники на основе графена. Действительно, в энергетическом спектре электронов бислоя, к которому приложено напряжение затвора (перестраиваемый бислой графена), имеется щель, шириной которой можно управлять с помощью приложенного поля [14]. В работе [15] предсказан аномальный рост термоэдс в структуре на основе монослоя и бислоя графена.

В настоящей работе мы рассмотрим ряд вопросов термодинамики допированного бислоя графена.

*E-mail: zaur0102@gmail.com

Таблица. Значения основных интегралов перекрытия

	t , эВ	t_{\perp} , эВ	σ , эВ
Эксперимент [18] (IR-спектр.)		0.378 ± 0.005	0.015 ± 0.005
Эксперимент [19] (IR-спектр.)	3.16 ± 0.3	0.381 ± 0.003	0.022 ± 0.003
Эксперимент [20] (IR-спектр.)	3.0	0.40	0.018
Эксперимент [21] (раман. спектр.)	2.9	0.30	
Эксперимент [22] (раман. спектр.)	3.0	0.35	
Данные [23] (<i>ab initio</i>)	2.6	0.34	
Данные [24] (<i>ab initio</i>)	3.4013	0.3963	

Термодинамика электрон-дырочной жидкости в монослое графена была рассмотрена в недавней работе [16]. А в работе [17] была рассмотрена термодинамика электронов в эпитаксиальном графене.

2. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА БИСЛОЯ ГРАФЕНА

В элементарной ячейке бислоя графена имеются четыре атома углерода. В приближении сильной связи, когда учитываются только ближайшие соседние атомы и наиболее существенные интегралы перекрытия (мы рассматриваем *AB*-упаковку атомов бислоя), гамильтониан бислоя может быть записан как [3, 13]

$$H = \begin{pmatrix} U + \delta & t_1^* & t_{\perp} & 0 \\ t_1 & U - \delta & 0 & 0 \\ t_{\perp} & 0 & -U + \delta & t_1 \\ 0 & 0 & t_1^* & -U - \delta \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где

$$t_1 = t \left(e^{iq_x a} + e^{-iq_x \frac{a}{2}} e^{iq_y \frac{\sqrt{3}a}{2}} + e^{-iq_x \frac{a}{2}} e^{-iq_y \frac{\sqrt{3}a}{2}} \right),$$

t — энергия перехода на ближайшие соседние атомы в структуре монослоя графена, \mathbf{q} — двумерный волновой вектор электронов, a — расстояние между ближайшими атомами в монослое графена, t_{\perp} — эффективная энергия перехода между слоями, δ — щель в спектре электронов бислоя графена, вызванная слабым нарушением симметрии между подрешетками в монослое, U — запрещенная щель, вызванная приложенным электрическим полем. В таблице приведены данные по значениям интегралов перекрытия t , t_{\perp} и щели δ .

В случае $U \neq 0$ гамильтониан (1) запишется следующим образом (без учета нарушения симметрии между слоями, т. е. при условии $\delta = 0$):

$$H = \begin{pmatrix} U & t_1^* & t_{\perp} & 0 \\ t_1 & U & 0 & 0 \\ t_{\perp} & 0 & -U & t_1 \\ 0 & 0 & t_1^* & -U \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Здесь и далее будем рассматривать область импульсного пространства вблизи точки Дирака. Для этой области энергетический спектр монослоя имеет наиболее простой вид: $t_1 = \pm 3/2ta|\mathbf{k}|$, где $\mathbf{k} = \mathbf{q} - \mathbf{Q}$, $\mathbf{Q} = (2\pi/3a, 2\pi/3\sqrt{3}a)$ — волновой вектор точки Дирака, а знаки «+» и «-» относятся соответственно к зоне проводимости и валентной зоне. Энергетический спектр находится с помощью соответствующего детерминанта и имеет вид

$$\varepsilon(U, k) = \nu_b [v_F^2 \hbar^2 k^2 + t_{\perp}^2/2 + U^2 + \nu_{sb} ((t_{\perp}^2 + 4U^2) v_F^2 \hbar^2 k^2 + t_{\perp}^4/4)^{1/2}]^{1/2}, \quad (3)$$

где $v_F = 3ta/2\hbar$ — скорость Ферми для электронов монослоя графена ($v_F \approx 1 \cdot 10^8$ см/с), $\nu_b = \pm 1$ — зонный (band) индекс: $\nu_b = +1$ соответствует зоне проводимости, $\nu_b = -1$ — валентной зоне, $\nu_{sb} = \pm 1$ — подзонный индекс (subband): $\nu_{sb} = +1$ соответствует подзоне I, а $\nu_{sb} = -1$ — подзоне II. Энергетический спектр (3) приведен на рис. 1. Далее положим $t_{\perp} = 0.4$ эВ. Как видно на рис. 1, наличие напряжения на затворе приводит к возникновению щели в спектре. Это связано с тем, что внешнее поле нарушает симметрию между двумя слоями. Нетрудно убедиться, что ширина запрещенной щели равна $\Delta = \sqrt{t_{\perp}^2 U^2 / (t_{\perp}^2 + U^2)}$. Далее мы положим $\nu_{sb} = -1$ и ограничимся энергиями $\varepsilon < \sqrt{t_{\perp}^2 + U^2}$.

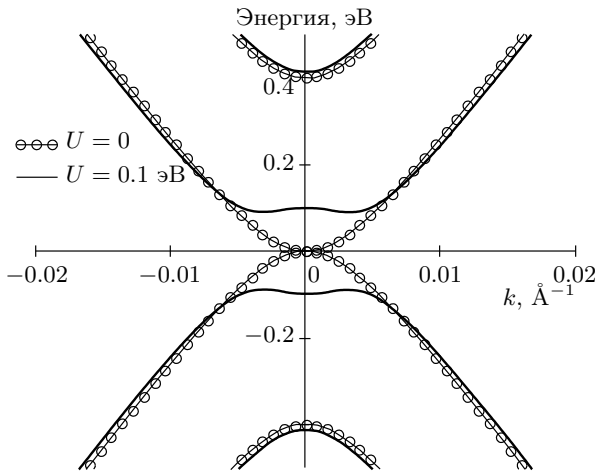


Рис. 1. Энергетический спектр электронов бислоя графена

3. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Рассмотрим, прежде всего, температурную зависимость химического потенциала (ХП), который определяется из выражения

$$N = 4S \int |f(\varepsilon - \mu) - f(\varepsilon + \mu)| \frac{d^2 \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^2}, \quad (4)$$

где $f(\varepsilon) = (\exp(\varepsilon/k_B T) + 1)^{-1}$ — функция распределения Ферми–Дирака, k_B — постоянная Больцмана, S — площадь графена, T — температура. Положительный ХП соответствует электронам, а отрицательный — дыркам. В настоящей работе мы рассматриваем случай электронного допирования, т. е. $\mu(T = 0) \equiv \varepsilon_F > \Delta$. Чтобы перейти в выражении (4) к интегрированию по энергии, в общем случае мы не можем воспользоваться непосредственно выражением (3), так как функция $\varepsilon(U, k)$ не является однозначной, поэтому мы разделим энергетический спектр на два промежутка: $0 < k < k_0$ и $k_0 < k$, в которых, как легко видеть, зависимость энергии от волнового числа является однозначной. Значение k_0 определяется из условия $\varepsilon(U, k_0) = \Delta$ или из условия определения экстремума: $\partial\varepsilon/\partial k|_{k=k_0} = 0$. Указанные промежутки соответствуют областям энергий $\Delta < \varepsilon < U$ и $U < \varepsilon$. Такая процедура была использована в работе [25]. Такое разделение, однако, усложняет решение поставленных в настоящей работе задач. В связи с этим, полагая еще, что $U - \Delta \ll U$, мы дальше будем рассматривать лишь область $U < \varepsilon$. Тогда, следуя работе [25], получаем

$$p = \sqrt{\varepsilon^2 + U^2 + \sqrt{(4U^2 + t_\perp^2)\varepsilon^2 - U^2 t_\perp^2}}, \quad (5)$$

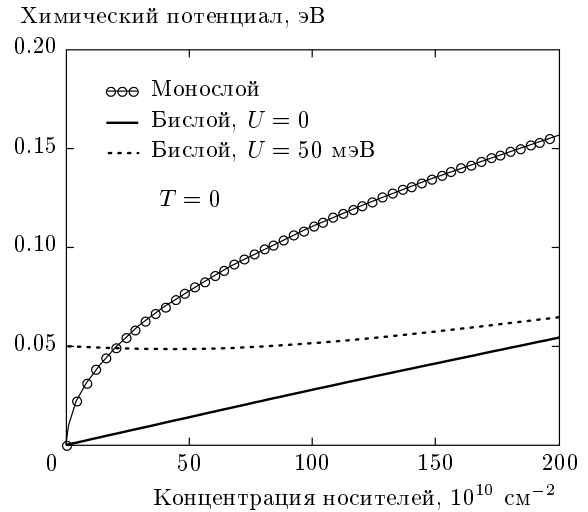


Рис. 2. Химический потенциал при нулевой температуре (энергия Ферми) как функция концентрации электронов

откуда следует

$$2p dp = (2 + Z(\varepsilon, t_\perp, U)) \varepsilon d\varepsilon,$$

где $Z(\varepsilon, t_\perp, U) = \zeta^2(\zeta^2\varepsilon^2 - U^2 t_\perp^2)^{-1/2}$, $\zeta^2 = t_\perp^2 + 4U^2$. Тогда

$$N = \frac{S}{\pi v_F^2 \hbar^2} \int_U^\infty |f(\varepsilon - \mu) - f(\varepsilon + \mu)| \times [2 + Z(\varepsilon, t_\perp, U)] \varepsilon d\varepsilon. \quad (6)$$

Из выражения (6) мы можем найти зависимость ХП от концентрации носителей и температуры. При нулевой температуре и электронном допировании из (6) получим

$$\varepsilon_F = \sqrt{\pi v_F^2 \hbar^2 n + t_\perp^2 / 2 + U^2} - \sqrt{\zeta^2 \pi v_F^2 \hbar^2 n + t_\perp^4 / 4}. \quad (7)$$

На рис. 2 показана зависимость химического потенциала от концентрации носителей для монослоя и бислоя при нулевой температуре. На рисунке видно, что в случае бислоя без щели в спектре зависимость вблизи точки Дирака почти линейная. Дело в том, что спектр бислоя вблизи этой точки имеет параболическую форму, а зависимость энергии Ферми от концентрации для двумерной системы с параболическим спектром, как известно, является линейной. Ситуация существенно меняется, если в спектре имеется запрещенная щель (рис. 2).

Рассмотрим предельные случаи низких и высоких температур.

При низких температурах ($\mu \gg k_B T$) удобно дифференцировать уравнение (6) по температуре. При $\mu \gg k_B T$ функция $f(\varepsilon + \mu) \rightarrow 0$. Учитывая, что число допированных электронов не зависит от температуры, получим

$$0 = 4 \int \frac{d}{dT} [f(\varepsilon - \mu)] \frac{d^2 \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^2}. \quad (8)$$

Также мы имеем

$$\begin{aligned} \frac{d}{k_B dT} [f(\varepsilon - \mu)] &= \\ &= - \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} + \frac{d\mu}{k_B dT} \right) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [f(\varepsilon - \mu)]. \end{aligned} \quad (9)$$

Функция (9) лишь в окрестности точки $\varepsilon = \mu$ заметно отлична от нуля. В связи с этим мы можем разложить функцию $\varepsilon Z(\varepsilon, t_\perp, U)$ по степеням $\varepsilon - \mu$:

$$\varepsilon Z(\varepsilon, t_\perp, U) \approx \zeta(\mu^2 - K)^{-3/2} [\mu^3 - \varepsilon K], \quad (10)$$

где $K = t_\perp^2 U^2 / \zeta^2$. Тогда из (8) можно получить

$$\frac{d\mu}{dT} = - \frac{\pi^2 k_B^2}{3\mu} \left(1 + \frac{\zeta \mu^2}{2(\mu^2 - K)^{3/2} - \zeta K} \right)^{-1} T, \quad (11)$$

причем химический потенциал при нулевой температуре определяется из формулы (7). Легко видеть, что при $t_\perp, U \rightarrow 0$ получается результат для монослоя (см., например, [16]). В случае высоких температур ($\mu \ll k_B T$) можно разложить (6) по степеням μ :

$$\pi v_F^2 \hbar^2 n = \frac{\mu}{2k_B T} \int_U^\infty \frac{2 + Z(\varepsilon, t_\perp, U)}{\text{ch}^2(\varepsilon/2k_B T)} \varepsilon d\varepsilon, \quad (12)$$

и легко получить зависимость химического потенциала от температуры. При интегрировании (12) нужно перейти к переменной $z = \varepsilon/2k_B T$ и положить нижний предел равным нулю, так как условие $\mu \ll k_B T$ автоматически означает, что $U \ll k_B T$, а следовательно, $U/2k_B T \rightarrow 0$.

4. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Рассмотрим теперь электронную теплоемкость бислоя графена при постоянном значении площади. Энергия носителей дается выражением

$$E = 4S \int_0^\infty \varepsilon |f(\varepsilon - \mu) - f(\varepsilon + \mu)| \frac{d^2 \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^2}. \quad (13)$$

Оно с точностью до множителя ε совпадает с (6), следовательно мы можем использовать приближения, приведенные выше. При низких температурах имеем

$$\begin{aligned} C_S = \frac{dE}{dT} &= - \frac{2S}{\pi v_F^2 \hbar^2} \int_U^\infty \left(\frac{\varepsilon - \mu}{T} + \frac{d\mu}{dT} \right) \times \\ &\times \frac{\partial f(\varepsilon - \mu)}{\partial \varepsilon} \left(2\varepsilon + \zeta(\mu^2 - K)^{-3/2} [\mu^3 - \varepsilon K] \right) \varepsilon d\varepsilon, \end{aligned} \quad (14)$$

проведя интегрирование, получаем

$$\begin{aligned} C_S = \frac{2S}{\pi v_F^2 \hbar^2} \times \\ \times \left[\frac{\pi^2}{3} k_B^2 T \mu \left(4 + (\mu^2 - 2K)\zeta(\mu^2 - K)^{-3/2} \right) + \right. \\ \left. + \frac{d\mu}{dT} \left(2\mu^2 + 2 \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{3} + \zeta(\mu^2 - K)^{-3/2} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \left(\mu^4 - K \left(k_B^2 T^2 \frac{\pi^2}{3} + \mu^2 \right) \right) \right) \right]. \end{aligned} \quad (15)$$

Используя выражение (11) и пренебрегая членами, содержащими $k_B T/\mu$ в степени выше первой, получим окончательно

$$\begin{aligned} C_S(k_B T \ll \mu) &\approx \frac{2\pi S}{3v_F^2 \hbar^2} \times \\ &\times k_B^2 \mu \left[2 + \zeta(\mu^2 - K)^{-1/2} \right] T. \end{aligned} \quad (16)$$

При высоких температурах имеем

$$E = \frac{\mu S}{2\pi k_B T v_F^2 \hbar^2} \int_U^\infty \frac{2 + Z(\varepsilon, t_\perp, U)}{\text{ch}^2(\varepsilon/2k_B T)} \varepsilon^2 d\varepsilon, \quad (17)$$

а с учетом выражения (12) получаем

$$E = \frac{2nS k_B T (\pi^2/6 + I_1)}{\ln 2 + I_2}, \quad (18)$$

где

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_0^\infty \frac{Z(2k_B T z, t_\perp, U)}{\text{ch}^2 z} z^2 dz, \\ I_2 &= \int_0^\infty \frac{Z(2k_B T z, t_\perp, U)}{\text{ch}^2 z} z dz. \end{aligned} \quad (19)$$

Чтобы рассчитать интегралы I_1 и I_2 , можно воспользоваться условием $U \ll k_B T$ и пренебречь в $Z(2k_B T z, t_\perp, U)$ членом $t_\perp^2 U^2$. Тогда

$$I_1 \approx \frac{\zeta \ln 2}{2k_B T}, \quad I_2 \approx \frac{\zeta}{2k_B T}, \quad (20)$$

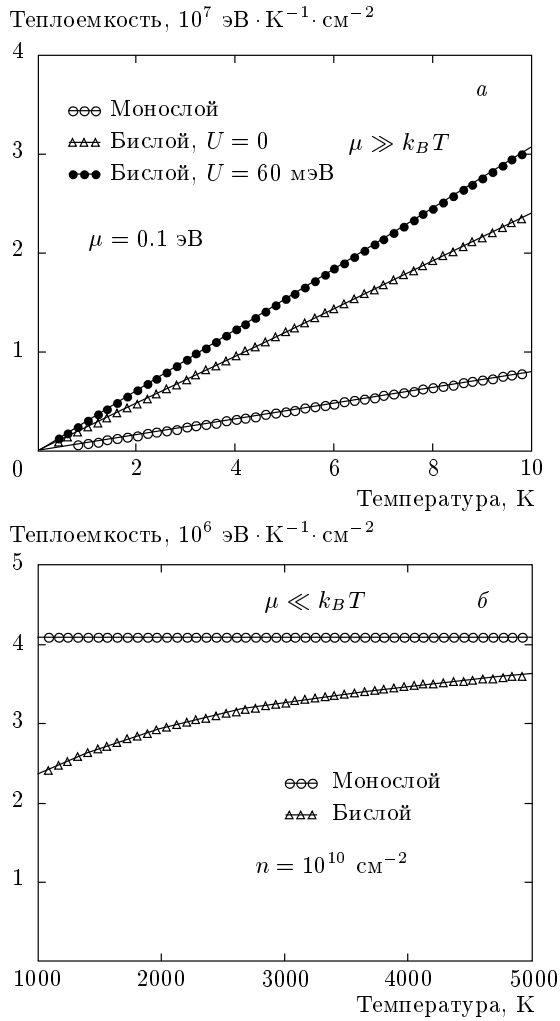


Рис. 3. Теплоемкость как функция от температуры для двух предельных случаев: *a* — случай низких температур, *б* — случай высоких температур

причем $k_B T < \zeta$. В результате, для теплоемкости получим

$$C_S(k_B T \gg \mu) \approx \frac{2nS k_B}{2k_B T \ln 2 + \zeta} \times \left[k_B T \left(\frac{\pi^2}{3} + \zeta \frac{\pi^2/3 - 2(\ln 2)^2}{2k_B T \ln 2 + \zeta} \right) + \zeta \ln 2 \right]. \quad (21)$$

При $t_{\perp}, U \rightarrow 0$ получается следующий результат для монослоя [16]:

$$C_S^{MG}(k_B T \ll \mu) \approx \frac{4\pi S}{3v_F^2 \hbar^2} k_B^2 \mu T, \quad (22)$$

$$C_S^{MG}(k_B T \gg \mu) \approx \frac{nS k_B}{\ln 2} \frac{\pi^2}{3}. \quad (23)$$

На рис. 3 представлены зависимости теплоемкости от температуры. На рис. 3*a* видно, что теплоемкость

бислоя графена при низких температурах более чем в два раза больше теплоемкости монослоя. Открытие запрещенной щели в спектре еще больше увеличивает теплоемкость. Увеличение теплоемкости, по-видимому, связано с тем, что наличие дополнительного взаимодействия между слоями делает электроны более «инертными». При высоких температурах (рис. 3*б*) теплоемкость монослоя не зависит от температуры и больше теплоемкости бислоя. Кроме того, теплоемкость монослоя, по сравнению с бислоем, быстрее растет с температурой и, следовательно, быстрее достигает максимального значения (насыщается); к тому же, ввиду условия $U \ll k_B T$ открытие запрещенной щели практически не влияет на теплоемкость бислоя. Наконец, уместно отметить, что при малых концентрациях носителей становится существенным кулоновское взаимодействие. Термодинамика носителей монослоя графена с учетом этого взаимодействия была изучена в работе [16]. Однако здесь мы пренебрегли кулоновским взаимодействием.

5. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ЗЕЕБЕКА И ТОМСОНА

Исследование термоэлектрических эффектов является важной задачей для физики графена, так как эти эффекты могут играть существенную роль в охлаждении графеновых контактов [26]. Последнее чрезвычайно важно при создании современных элементов нанoeлектроники на базе графена. Монослой графена обладает сравнительно уникальными термоэлектрическими свойствами [27, 28]. Действительно, термоэдс графена при комнатной температуре составляет около $30 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ [29] (для сравнения, термоэдс металлов порядка $0.01 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$). Гигантские значения термоэдс наблюдаются в щелевом графене, когда химический потенциал приближается к краю запрещенной щели [30, 31]. Аномальный рост термоэдс наблюдается также и в монослое графена, сформированного на поверхности полупроводниковой подложки [32, 33].

В настоящей работе мы рассмотрим термоэлектрические эффекты Зеебека и Томсона в бислое графена с помощью простого подхода, развитого в недавней работе [25]. Этот подход состоит в следующем. Температурный градиент вдоль оси *x* приводит к возникновению вдоль этой оси электрического поля. Для стационарных полей величина электрохимического потенциала $\mu + e\varphi$ (φ — электростатический потенциал) остается постоянной. Последнее дает

$$\nabla_x (e\varphi + \mu(T, n)) = 0, \quad (24)$$

откуда

$$E_x = -\nabla_x \varphi = \frac{1}{e} \frac{d\mu}{dT} \nabla_x T. \quad (25)$$

А с учетом того, что величина дифференциальной термоэдс (коэффициент Зеебека) определяется как $S_{xx} = E_x / \nabla_x T$, окончательно получаем

$$S_{xx} = \frac{1}{e} \frac{d\mu}{dT}. \quad (26)$$

Эффект Томсона состоит в выделении или поглощении дополнительной теплоты в проводнике с градиентом температуры и постоянным током. Количественно этот эффект характеризуется коэффициентом Томсона, который можно определить с помощью соотношения Томсона

$$T = T \frac{dS_{xx}}{dT} = \frac{T}{e} \frac{d^2 \mu}{dT^2}. \quad (27)$$

Таким образом, используя выражения для химического потенциала, полученные выше, мы можем сделать простые оценки коэффициентов Зеебека и Томсона в бислое графена. В частности, при низких температурах коэффициенты Зеебека и Томсона равны. Используя соотношение (11), можно сделать вывод, что эти коэффициенты для бислоя больше, чем для монослоя, при одинаковых химических потенциалах.

Уместно отметить, что при низких температурах результат совпадает с тем, который получается из простой формулы Мотта [29, 30]

$$S_{xx} = -\frac{\pi^2}{3e} k_B^2 T \frac{d}{d\mu} [\ln \sigma(\mu, T = 0)], \quad (28)$$

где $\sigma(\mu, T = 0)$ — действительная часть продольной проводимости при нулевой температуре. Действительно, если, например, использовать элементарную формулу Друде–Больцмана для проводимости,

$$\sigma(\mu, T = 0) = \frac{1}{3} e^2 v \tau \rho(\mu),$$

где $\rho(\mu)$ — плотность состояний, а скорость v и время релаксации τ предполагаются не зависящими от энергии, то с помощью формулы (28) получаем для графена

$$S_{xx} = -\frac{\pi^2}{3e} \frac{k_B^2 T}{\mu},$$

где мы воспользовались формулой $\rho(\mu) = \mu S / \pi v_F^2 \hbar^2$. Последнее выражение полностью совпадает с тем, которое получается из формул (11) и (26).

6. УРОВНИ ЛАНДАУ

Здесь мы рассмотрим задачу об уровнях Ландау (УЛ) в бислое графена. Необходимо подчеркнуть, что в магнитном поле графен также проявляет необычные свойства. Так, УЛ в графене неэквидистантны [3, 13], имеется нулевой УЛ. Разность между двумя первыми УЛ в магнитном поле 10 Тл имеет величину более 1000 К. Все это приводит к необычному магнитотранспорту: дробный квантовый эффект Холла, который можно наблюдать при комнатной температуре, гигантские магнитооптические и термомагнитные эффекты и т. д., что делает графен перспективным материалом и для магнитоэлектроники.

В отличие от существующих работ, мы будем, следуя Лифшицу и Каганову [34, 35] и недавним работам [25, 36, 37], использовать квазиклассический подход, основанный на использовании условия квантования Лифшица–Онзагера [38, 39], которое для двумерной системы (мы считаем, что электронный газ находится в плоскости xy , а магнитное поле направлено вдоль оси z) можно записать в виде

$$A(\varepsilon) = \frac{2\pi\hbar e H}{c} (n + \gamma_\sigma), \quad (29)$$

где $A(\varepsilon)$ — площадь сечения поверхности $\varepsilon(\mathbf{p}) = \varepsilon$, $\gamma_\sigma = \gamma + 1/2(m(\mu)/m)\sigma$ с $\sigma = \pm 1$, $m(\varepsilon) = (2\pi)^{-1} dA/d\varepsilon$ — циклотронная масса, γ — постоянная, которая в случае квадратичного спектра равна $1/2$ (в случае графена $\gamma = 0$), m — масса электрона, μ — химический потенциал. В настоящей работе мы пренебрегаем зеэмановским расщеплением уровней, т. е. считаем, что $m(\mu)/m = 0$. Величину $A(\varepsilon)$ можно найти из следующего выражения [26, 27]:

$$A(\varepsilon) = \int d\varepsilon \oint \frac{dl}{v(p)}, \quad (30)$$

где dl — элемент дуги кривой $\varepsilon = \text{const}$ в импульсном пространстве, $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$. Сразу отметим, что γ для бислоя графена, вообще говоря, не является постоянной величиной, а зависит от энергии и напряжения на затворе. Это было показано в работе [25]. Однако для проведения качественных исследований мы здесь пренебрегаем этой зависимостью. Легко показать, что для электронов бислоя графена изоэнергетическая траектория есть окружность с радиусом

$$R(\varepsilon) = \frac{1}{v_F} \sqrt{\varepsilon^2 + U^2 + \sqrt{(4U^2 + t_\perp^2)\varepsilon^2 - U^2 t_\perp^2}}. \quad (31)$$

Для величины $A(\varepsilon)$ получаем

$$A(\varepsilon) = \frac{\pi}{v_F^2} \left(\varepsilon^2 + U^2 + \sqrt{(4U^2 + t_\perp^2)\varepsilon^2 - U^2 t_\perp^2} \right). \quad (32)$$

Легко заметить, что при $t_\perp, U \rightarrow 0$ получается результат для монослоя $A(\varepsilon) = \pi\varepsilon^2/v_F^2$:

$$\varepsilon_n = \left\{ \frac{2\hbar e H n v_F^2}{c} + \frac{t_\perp^2}{2} + U^2 - \sqrt{(t_\perp^2 + 4U^2) \frac{2\hbar e H n v_F^2}{c} + \frac{t_\perp^4}{4}} \right\}^{1/2}. \quad (33)$$

При $\zeta \rightarrow 0$ мы имеем $\varepsilon_n = \sqrt{2\hbar e H n/c}$. На рис. 4 показаны зависимости энергии уровней Ландау бислоя от номера уровня и магнитного поля при различных значениях параметров задачи. На рисунках видно, что энергия УЛ в бислое меньше, чем в монослое. Открытие запрещенной щели в бислое приводит к исчезновению нулевого УЛ и существенно ослабляет зависимость энергии УЛ от магнитного поля.

7. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Термодинамический потенциал двумерного электронного газа в магнитном поле записывается как

$$\Omega = -\frac{2eHk_B T S}{\pi\hbar c} \sum_n \ln \left(1 + \exp \frac{\mu - \varepsilon_n}{k_B T} \right). \quad (34)$$

Мы здесь рассматриваем случай электронного допирования, т. е. $\mu > 0$. Используя формулу Пуассона для суммирования

$$\sum_{n=0}^{\infty} F(n) = \int_0^{\infty} F(x) dx + 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^{\infty} \int_a^{\infty} F(x) e^{i2\pi kx} dx, \quad (35)$$

где $-1 < a < 0$, получим

$$\Omega = -\frac{2eHk_B T S}{\pi\hbar c} \left[\int_a^{\infty} \ln \left(1 + \exp \frac{\mu - \varepsilon_x}{k_B T} \right) dx + 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^{\infty} \int_a^{\infty} \ln \left(1 + \exp \frac{\mu - \varepsilon_x}{k_B T} \right) e^{i2\pi kx} dx \right]. \quad (36)$$

Мы выберем константу a так, чтобы $\varepsilon_{n=a} = 0$ (хотя такой выбор абсолютно не принципиален для наших

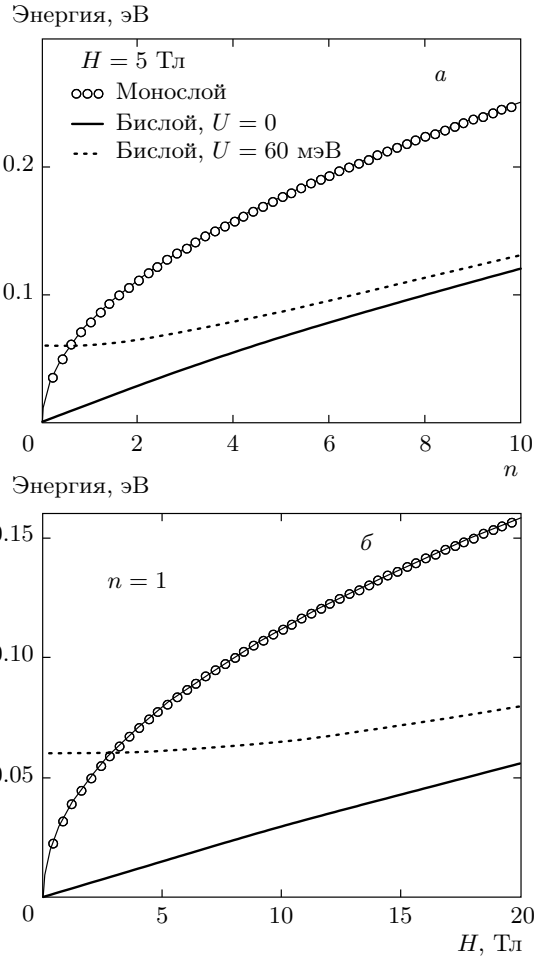


Рис. 4. Энергия уровней Ландау как функция номера уровня (а) и энергия первого уровня Ландау как функция напряженности магнитного поля (б)

расчетов). Проводя интегрирование по частям и используя условие квантования Лифшица–Онзагера (29), получим

$$\Omega = \frac{2eHk_B T S a}{\pi\hbar c} \ln \left(1 + \exp \frac{\mu}{k_B T} \right) - \frac{S}{(\pi\hbar)^2} \int_0^{\infty} A(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu) d\varepsilon - \frac{2eHS}{\pi^2\hbar c} \operatorname{Re} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{ik} \int_0^{\infty} f(\varepsilon - \mu) e^{ikcA(\varepsilon)/\hbar eH} d\varepsilon. \quad (37)$$

Далее нас будет интересовать лишь магнитная часть термодинамического потенциала. Для магнитных осцилляций важны энергии $\varepsilon \sim \mu$. Разложим функцию $A(\varepsilon)$ вблизи μ :

$$A(\varepsilon) \approx A(\mu) + 2\pi m(\mu)(\varepsilon - \mu).$$

Подставляя, интегрируя и учитывая еще, что $\mu \gg \gg k_B T$, получим окончательно следующее выражение [16, 40]:

$$\Omega_H = \Omega_H^{nosc} + \Omega_H^{osc}, \quad (38)$$

где

$$\Omega_H^{nosc} \approx \frac{2eH\mu Sa}{\pi\hbar c}, \quad (39)$$

$$\Omega_H^{osc} = \frac{2m(\mu)\omega_c k_B T S}{\pi\hbar} \times \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} \frac{\cos[kA(\mu)c/\hbar eH]}{\text{sh}[k \cdot 2\pi^2 k_B T/\hbar\omega_c]}, \quad (40)$$

где $\omega_c = eH/m(\varepsilon_F)c$. Формула (40) содержит единственную неизвестную величину $A(\varepsilon)$, которая получена выше для различных бислоев. Подставляя эту функцию в формулу (40), можно получить магнитный момент и исследовать различные осцилляционные эффекты: эффект де Гааза–ван Альфена, осциллирующий магнитокалорический эффект и т. д. Ниже исследуются некоторые из них.

8. ОСЦИЛЛЯЦИИ ДЕ ГААЗА–ВАН АЛЬФЕНА

Здесь мы рассмотрим осцилляции намагниченности. Исследование магнитных осцилляций дает важную информацию об энергетическом спектре. Магнитный момент определяется из известного соотношения

$$M = -\partial\Omega_H/\partial H. \quad (41)$$

На рис. 5 приведены осцилляции намагниченности в зависимости от величины, обратной магнитному полю (рис. 5а), и химического потенциала (рис. 5б). На рисунке, в первую очередь, видно, что период осцилляций для бислоя меньше, чем для монослоя. Это связано с тем, что расстояние между УЛ в бислое меньше, чем в монослое. Открытие щели также сказывается на периоде осцилляций. Период осцилляций, как легко видеть, определяется из выражения

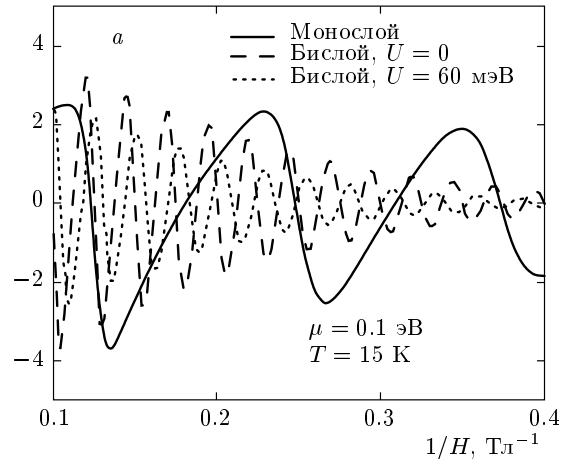
$$\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{2\pi\hbar e}{A(\mu)c},$$

с помощью которого становятся понятными указанные особенности осцилляций.

9. ОСЦИЛЛИРУЮЩИЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Магнитокалорический эффект (МКЭ), впервые открытый Варбургом в 1881 г. [41], является одним

Намагниченность, 10^{-3} эрг · Тл $^{-1}$ · см $^{-2}$



Намагниченность, 10^{-3} эрг · Тл $^{-1}$ · см $^{-2}$

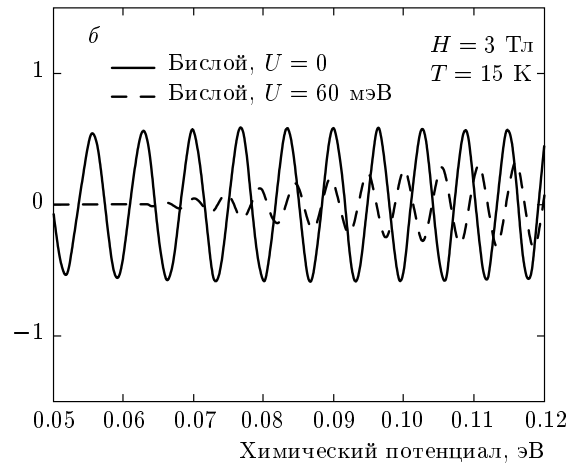


Рис. 5. Намагниченность как функция обратного магнитного поля (а) и химического потенциала (б)

из основных объектов исследования физики конденсированного состояния [42, 43]. Он объясняется изменением энтропии магнитной подсистемы (S_m) при включении (или выключении) магнитного поля. При адиабатическом процессе ($\Delta S = 0$) это приводит к изменению энтропии других подсистем, в частности, тепловой, что и приводит к изменению температуры. Этот эффект наиболее сильно проявляется в магнитоупорядоченных системах (см., например, [44–47]) вблизи температуры Кюри, так как вблизи этой температуры происходит наиболее сильное изменение энтропии. Однако недавно был исследован осциллирующий МКЭ в диамагнитных материалах [48–52]. Природа осцилляций такая же, как в эффекте де Гааза–ван Альфена. Этот эффект был исследован автором в двумерных и трехмерных

нерелятивистских материалах [48, 49, 52], а также в графене [50, 51]. Получен интересный результат: температура, при которой наблюдается пик МКЭ, в графене почти в 50 раз больше, чем в нерелятивистских материалах. Конечно, МКЭ в диамагнитных материалах намного слабее, чем МКЭ в магнитоупорядоченных материалах. Однако осциллирующий МКЭ интересен, в основном, как новый эффект, с помощью которого можно получить дополнительную информацию о системе, в частности, об энергетическом спектре носителей. Действительно, по характеру осцилляций можно судить о фундаментальных особенностях системы, по аналогии с такими эффектами, как эффект де Гааза–ван Альфена или эффект Шубникова–де Гааза. Здесь мы рассмотрим ОМКЭ в бислое графена.

МКЭ определяется изменением энтропии $\Delta S = S^{total}(T, H) - S(T, 0)$. Используя для энтропии известное выражение из термодинамики, получим

$$S = -\frac{\partial \Omega_H}{\partial T} = S_H^{nosc} + S_H^{osc}. \quad (42)$$

Беря производную в формуле (38) и пренебрегая малыми членами, окончательно получим

$$S_H^{nosc} \approx 0,$$

$$S_H^{osc} = \frac{\pi m(\mu) k_B^2 T S}{\hbar^2} \times \sum_{k=1}^{\infty} \frac{L(k \cdot 2\pi^2 k_B T / \hbar \omega_c) \cos[kA(\mu)c / \hbar e H]}{\text{sh}[k \cdot 2\pi^2 k_B T / \hbar \omega_c]}, \quad (43)$$

где $L(x) = \text{cth } x - 1/x$ — функция Ланжевена. Примечательно, что в общем случае немагнитную часть энтропии можно представить в виде

$$S(T, 0) = \frac{S}{4\pi^2 \hbar^2} \frac{1}{k_B T^2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon - \mu}{\text{ch}^2 \frac{\varepsilon - \mu}{2kT}} A(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (44)$$

Поскольку подынтегральная функция заметно отлична от нуля лишь в окрестности точки $\varepsilon = \mu$, можно провести разложение: $A(\varepsilon) \approx A(\mu) + 2\pi m(\mu)(\varepsilon - \mu)$. Тогда

$$S(T, 0) \approx \frac{2\pi m(\mu) S k_B^2 T}{3\hbar^2}. \quad (45)$$

На рис. 6а показана зависимость магнитной энтропии от температуры при различных значениях магнитного поля. При построении кривых мы, следуя работам [48–53], ограничились лишь одним первым членом $k = 1$, что справедливо, вообще говоря, в

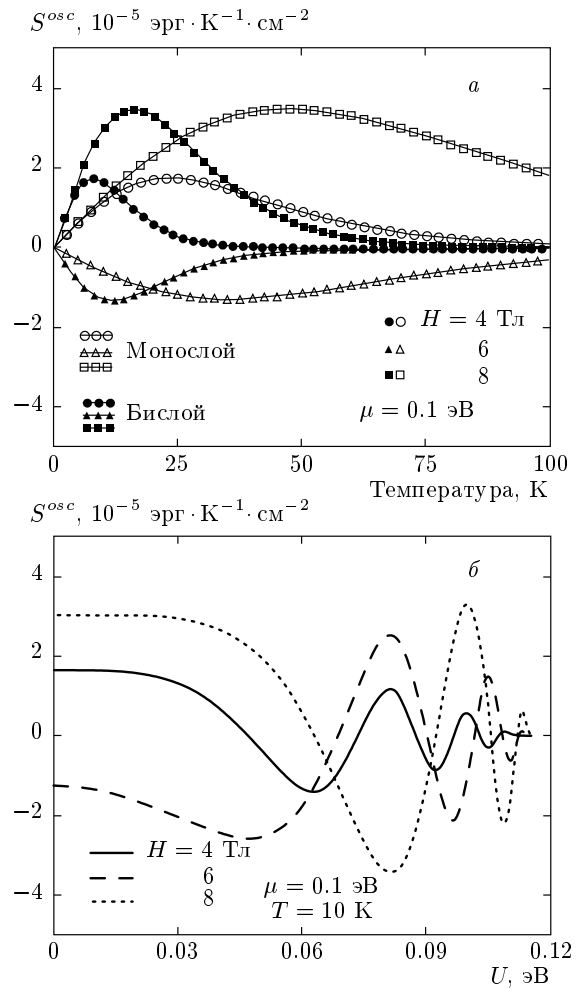


Рис. 6. Осциллирующая часть энтропии как функция температуры (а) и напряжения на затворе (б)

пределе низких температур. На рис. 6 видно, что магнитная энтропия изменяет знак при изменении магнитного поля. Очевидно, это явление имеет ту же природу, что и осцилляции намагниченности в эффекте де Гааза–ван Альфена. Новый эффект, который имеется только в бислое графена, состоит в том, что знак энтропии зависит от внешнего напряжения на затворе. Этот эффект демонстрируется на рис. 6б. Он обусловлен тем, что с помощью напряжения на затворе можно перестраивать уровни Ландау.

Изменение энтропии нельзя экспериментально измерить прямыми методами, так как эта величина не является наблюдаемой. Обычно для этих целей используются косвенные методы, например, измерение через намагниченность. В связи с этим оценим адиабатическое изменение электронной температу-

ры, что является наблюдаемым явлением. Без магнитного поля мы имеем $S = S(T, 0)$, а в магнитном поле $S' = S(T', 0) + S_H(T')$. В адиабатическом процессе изменение полной энтропии равно нулю, т.е. $S = S'$. Это условие дает

$$\Delta S = -S_H(T'), \quad (46)$$

т.е. изменение тепловой части энтропии, которое определяет изменение температуры, равно магнитной части энтропии, взятой со знаком минус. Из формул (43) и (45) окончательно получаем

$$\Delta T = -6T' \times \sum_{k=1}^{\infty} \frac{L(k \cdot 2\pi^2 k_B T' / \hbar \omega_c) \cos[kA(\mu)c / \hbar e H]}{\text{sh}[k \cdot 2\pi^2 k_B T' / \hbar \omega_c]}. \quad (47)$$

Нетрудно понять, что в данном случае мы имеем дело с самосогласованной задачей. Это связано с тем, что в формуле (14) $T' = T + \Delta T$, где T — температура без магнитного поля. Поэтому определить ΔT можно лишь численно. В связи с этим мы воспользуемся методом итераций, в котором ΔT определим с помощью выражения

$$\Delta T \approx -6(T + \Delta T_0) \times \sum_{k=1}^{\infty} \frac{L(k \cdot 2\pi^2 k_B (T + \Delta T_0) / \hbar \omega_c) \cos[kA(\mu)c / \hbar e H]}{\text{sh}[k \cdot 2\pi^2 k_B (T + \Delta T_0) / \hbar \omega_c]}, \quad (48)$$

где ΔT_0 определяется из выражения (14) с $T' = T$. Осцилляции температуры в приближении (48) приведены на рис. 7. Необходимо отметить, что эти осцилляции гигантские (амплитуда этих осцилляций сравнима с изменением температуры магнитоупорядоченных систем). Например, аналогичные расчеты для изменения температуры в обычной системе с параболическим спектром дают значения порядка десятых долей градуса [54]. В монослое, в отличие от бислоя, аналогичные изменения температуры наблюдаются при значительно меньших полях (рис. 7б). На рис. 7 не рассмотрены слишком большие значения магнитного поля, так как для больших полей приближение (48) перестает выполняться. Большое значение изменения электронной температуры в данном случае, по-видимому, можно объяснить следующим образом. Температура системы определяется энтропией, которая, в свою очередь, определяется концентрацией энергетических состояний в окрестности заданной энергии (по Больцману) или полным числом состояний с энергией меньше заданной (по Гиббсу). Перестройка этих состояний

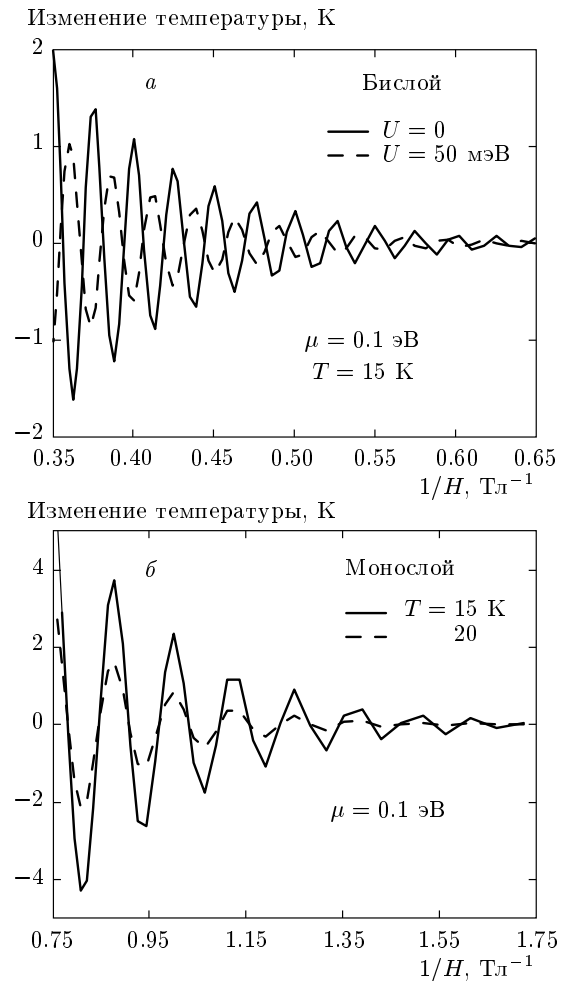


Рис. 7. Осцилляции изменения температуры в бислое (а) и монослое (б)

и будет определять изменение температуры. В магнитном поле число состояний уменьшается из-за появления уровней Ландау. Очевидно, что чем больше расстояние между этими уровнями, тем меньше число уровней, а следовательно, тем сильнее изменение энтропии. Учитывая, что расстояние между уровнями Ландау в графене много больше, чем в обычных материалах, становится понятным полученный результат.

В работах [48–52] мало внимания уделялось обсуждению поведения энтропии как функции температуры. Здесь мы отметим следующий наиболее интересный, на наш взгляд, результат этих исследований. На рис. 6 (см. также аналогичные рисунки из работ [48–52]) видно, что изменение энтропии имеет максимум при некотором значении температуры. Заметим, что в магнитоупорядоченных материалах такое поведение энтропии не наблюда-

ется. В данном случае мы имеем принципиальное отличие от случая магнитоупорядоченных систем. В случае последних энтропия делится на две части: магнитную и тепловую. Магнитная часть энтропии связана со спинами частиц, а тепловая — с их тепловым движением. Приложение магнитного поля упорядочивает спины, тем самым уменьшая их энтропию. Увеличение температуры приводит к увеличению интенсивности теплового движения и нарушению ориентации спинов. Следовательно, энтропия системы возрастает. Дальнейшее увеличение температуры приведет к возрастанию тепловой части энтропии, в то время как магнитная часть будет стремиться к насыщению (состоянию с максимально хаотической ориентацией спинов или с нулевым магнитным моментом). Обратимся теперь к случаю диамагнитной системы в квантующем магнитном поле. Рассмотрим для простоты двумерный случай, когда энергия электронов полностью квантована. В квантующем магнитном поле электроны занимают определенное количество уровней Ландау и создают магнитный момент системы. При повышении температуры электроны получают дополнительную энергию. Но электроны не могут изменить свою кинетическую энергию, пока тепловая энергия не будет превышать разность между уровнями Ландау. Поэтому повышение температуры приведет только к разупорядочению моментов. Как следствие этого, магнитная часть энтропии увеличится. Когда тепловая энергия будет больше разности между уровнями Ландау, у электронов появится возможность покинуть данный уровень и перейти на другой, т. е. тепловая энергия расходуется в основном на изменение энергии электрона и в меньшей степени на нарушение взаимной ориентации магнитных моментов. В системе восстанавливается магнитный порядок, т. е. магнитная часть энтропии уменьшается. Понятно, что температура, при которой энтропия принимает максимальное значение, будет тем больше, чем больше расстояние между уровнями Ландау. А тот факт, что в графене эта температура в несколько десятков раз больше, чем в нерелятивистских материалах [50], говорит только в пользу данного объяснения.

10. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе рассмотрен ряд вопросов термодинамики электронов в бислое графена. Полученные аналитические закономерности и построенные кривые могут сыграть важную роль для термо-

электронных и термомагнитных приложений бислоя графена.

Исследование осциллирующего магнитокалорического эффекта, как было показано в работе [53], дает важную информацию о фундаментальных физических константах. Это особенно усиливает интерес к данному новому явлению. И, наконец, отметим, что экспериментально изменение энтропии может быть оценено косвенными методами, например, через намагниченность. Такая оценка является традиционной для экспериментального изучения МКЭ. Однако прямыми методами можно непосредственно оценить изменение температуры. Здесь необходимо подчеркнуть, что мы оценили здесь электронную температуру. Чтобы найти изменение температуры кристалла (в нашем случае графена), необходимо еще учесть фононную часть энтропии. Этот вопрос является предметом отдельного рассмотрения.

Автор искренне благодарен Л. А. Фальковскому за весьма полезные замечания по работе. Автор благодарит М. Реиса (Бразилия) за интересное обсуждение результатов по ОМКЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al., *Nature* **438**, 197 (2005).
2. M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Nature Phys.* **2**, 620 (2006).
3. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres et al., *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2008).
4. V. P. Gusynin and S. G. Sharapov, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146801 (2005); L. A. Falkovsky and A. A. Varlamov, *Eur. Phys. J. B* **56**, 281 (2007).
5. Л. А. Фальковский, *ЖЭТФ* **133**, 663 (2008).
6. S. Das Sarma, Sh. Adam, E. H. Hwang et al., *Rev. Mod. Phys.* **83**, 407 (2011).
7. Л. А. Фальковский, *ЖЭТФ* **142**, 560 (2012); *ЖЭТФ* **142**, 1309 (2012).
8. Ю. В. Скрипник, В. М. Локтев, *Письма в ЖЭТФ* **94**, 605 (2011).
9. Ю. В. Скрипник, В. М. Локтев, *Письма в ЖЭТФ* **93**, 787 (2011).
10. Л. А. Фальковский, *Письма в ЖЭТФ* **94**, 783 (2011).
11. E. G. Mishchenko, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 216801 (2007).

12. Yu. E. Lozovik and A. A. Sokolik, Письма в ЖЭТФ **87**, 61 (2008).
13. M. I. Katsnelson, *Graphene: Carbon in Two Dimensions*, Cambridge Univ. Press, New York (2012).
14. E. V. Castro, K. S. Novoselov, S. V. Morozov et al., Phys. Rev. Lett. **99**, 216802 (2007).
15. З. З. Алисултанов, Письма в ЖЭТФ **98**, 121 (2013).
16. L. A. Falkovsky, Письма в ЖЭТФ **98**, 183 (2013).
17. З. З. Алисултанов, Н. А. Мирзегасанова, Письма в ЖЭТФ **40**(4), 49 (2014).
18. A. B. Kuzmenko, E. van Heumen, D. Marel et al., Phys. Rev. B **79**, 115441 (2009).
19. A. B. Kuzmenko, I. Crassee, D. Marel et al., Phys. Rev. B **80**, 165406 (2009).
20. L. M. Zhang, Z. Q. Li, D. N. Basov et al., Phys. Rev. B **78**, 235408 (2008).
21. L. M. Malard, J. Nilsson, D. C. Elias et al., Phys. Rev. B **76**, 201401(R) (2007).
22. L. M. Malard, J. Nilsson, D. L. Mafra et al., Phys. Stat. Sol. b **245**, 2060 (2008).
23. H. Min, B. Sahu, S. K. Banerjee, and A. H. MacDonald, Phys. Rev. B **75**, 155115 (2007).
24. P. Gava, M. Lazzeri, A. Marco Saitta, and F. Mauri, Phys. Rev. B **79**, 165431 (2009).
25. A. Yu. Ozerin and L. A. Falkovsky, Phys. Rev. B **85**, 205143 (2012).
26. K. L. Grosse et al., Nature Nanotechnol. **6**, 287 (2011).
27. D. Dragoman and M. Dragoman, Appl. Phys. Lett. **91**, 203116 (2007).
28. P. Wei, W. Bao, Y. Pu et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 166808 (2009).
29. S. G. Sharapov and A. A. Varlamov, Phys. Rev. B **86**, 035430 (2012).
30. А. А. Варламов, А. В. Кавокин, И. А. Лукьянчук, С. Г. Шарапов, УФН **55**, 1146 (2012).
31. Z. Z. Alisultanov, Low Temp. Phys. **39**(7), 767 (2013).
32. З. З. Алисултанов, Н. А. Мирзегасанова, ФНТ **40**(5) (2014).
33. A. A. Varlamov and A. V. Kavokin, Euro Phys. Lett. **103**, 47005 (2013).
34. И. М. Лифшиц, М. И. Каганов, УФН **69**, 419 (1959).
35. И. М. Лифшиц, М. Я. Азбель, М. И. Каганов, *Электронная теория металлов*, Наука, Москва (1971).
36. Z. Z. Alisultanov, Physica B **438**, 41 (2014).
37. З. З. Алисултанов, Письма в ЖЭТФ **99**, 258 (2014).
38. И. М. Лифшиц, А. М. Косевич, ЖЭТФ **29**, 730 (1955).
39. L. Onsager, Phil. Mag. **43**, 1006 (1952).
40. I. A. Luk'yanchuk and Y. Kopelevich, Phys. Rev. Lett. **93**, 166402 (2004).
41. E. Warburg, Ann. Phys. **13**, 141 (1881).
42. A. M. Tishin and Y. L. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and its Applications*, Inst. of Physics Pub. Inc., Cornwall (2003).
43. N. A. de Oliveira and P. J. von Ranke, Phys. Rep. **489**, 89 (2010).
44. S. A. Nikitin, E. V. Talalaeva, L. A. Chernikova et al., JETP **38**, 1028 (1974).
45. S. A. Nikitin, E. V. Talalaeva, L. A. Chernikova et al., JETP **47**, 105 (1978).
46. V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, and S. B. Roy, J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 1869 (2007).
47. I. K. Kamilov, A. G. Gamzatov, A. M. Aliev et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 4413 (2007).
48. M. S. Reis, Appl. Phys. Lett. **99**, 052511 (2011).
49. M. S. Reis, Sol. St. Comm. **152**, 921 (2012).
50. M. S. Reis, Appl. Phys. Lett. **101**, 222405 (2012).
51. M. S. Reis, Sol. St. Comm. **161**, 19 (2013).
52. M. S. Reis, J. Appl. Phys. **113**, 243901 (2013).
53. M. S. Reis, Phys. Lett. A **378**, 918 (2014).
54. M. S. Reis, Sol. St. Comm. **152**, 921 (2012).