

ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ УПРУГОЙ ЭНЕРГИИ НА ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ УВЛЕЧЕНИЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОЭДС В КРИСТАЛЛАХ КАЛИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2019 г. И. И. Кулеев^{а, *}, И. Г. Кулеев^а

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: kuleev@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 14.03.2019 г.

После доработки 28.05.2019 г.

Принята к публикации 03.06.2019 г.

Исследовано влияние анизотропии упругой энергии на электрон-фононное увлечение и термоэлектрические явления в кристаллах калия. Рассчитаны температурные зависимости теплопроводности, термоэдс и вкладов в них от фононов различных поляризаций. Результаты расчета согласованы с экспериментальными данными путем вариации константы электрон-фононного взаимодействия для квазипоперечных фононов. Установлено, что вклад медленных квазипоперечных фононов в термоэдс увлечения объемных кристаллов калия на порядок величины превышает вклад квазипродольных фононов. Определены максимальные величины термоэдс увлечения в совершенных кристаллах калия. Показано, что они не зависят от значений констант электрон-фононного взаимодействия, а определяются упругими модулями второго порядка и концентрацией электронов.

Ключевые слова: щелочные металлы, упругая энергия, термоэдс, электрон-фононное увлечение, квазипоперечные фононы, решеточная теплопроводность

DOI: 10.1134/S001532301911010X

ВВЕДЕНИЕ

В [1–4] были измерены термоэлектрические эффекты в щелочных металлах при низких температурах, определена решеточная теплопроводность, а также проанализировано влияние электрон-фононного увлечения на термоэдс. Полученные результаты, как и термоэдс увлечения в других металлах, интерпретировали в модели изотропной среды [1–5]. В этой модели только продольные фононы могут взаимодействовать с электронами и участвовать в электрон-фононном увлечении [6–9]. Целью настоящей работы является исследование влияния анизотропии упругой энергии на электрон-фононное увлечение в щелочных металлах при низких температурах. Анизотропия спектра фононов приводит к неколлинеарности групповых и фазовых скоростей фононов и к анизотропии фононного транспорта [10]. Кроме того, в упругоанизотропных кристаллах распространяются квазипоперечные фононы, которые имеют отличную от нуля продольную компоненту [11, 12] и в рамках стандартной теории потенциала деформации могут участвовать в электрон-фононном увлечении [6–9]. Поэтому, в

отличие от модели изотропной среды, необходимо учитывать вклады всех колебательных мод в электрон-фононное увлечение. Наиболее подходящими кристаллами для анализа этих эффектов являются щелочные металлы Li, Na, K, для которых спектр электронов проводимости считается изотропным. Они обладают кубической симметрией и максимальными параметрами анизотропии упругой энергии $k - 1$ ($k - 1 = (c_{12} + 2c_{44} - c_{11}) / (c_{11} - c_{44})$), c_{ij} – упругие модули второго порядка), которые в значительной степени определяют отклонения направлений групповых и фазовых скоростей фононов и, соответственно, фокусировку фононов (табл. 1). В связи с этим продольная компонента квазипоперечных фононов также имеет максимальное значение, существенно превосходящее величины для полупроводниковых кристаллов (см. табл. 1). Однако кристаллы Li и Na при температурах ниже 36 К испытывают мартенситный переход из оцк в гпу и при более низких температурах представляют двухфазную систему. Поэтому основное внимание уделено исследованию термоэдс увлечения в кристаллах калия.

Таблица 1. Упругие модули второго порядка c_{ij} (10^{12} дин/см²), плотность ρ (г/см³), параметр анизотропии $k - 1$ для кристаллов HgSe:Fe и Si, K, Li, Na

Соединение	c_{11}	c_{12}	c_{44}	ρ	$k - 1$	$\langle (\mathbf{e}^L \mathbf{n})^2 \rangle$	$\langle (\mathbf{e}^{t_1} \mathbf{n})^2 \rangle$	$\langle (\mathbf{e}^{t_2} \mathbf{n})^2 \rangle$
HgSe:Fe	0.69	0.51	0.23	8.26	0.61	0.99	6.7×10^{-4}	7.0×10^{-3}
Si	1.677	0.65	0.804	2.33	0.67	0.99	7.5×10^{-4}	7.9×10^{-3}
K	0.0457	0.0374	0.0263	0.91	2.284	0.965	0.0028	0.0323
Li	0.148	0.125	0.108	0.55	4.825	0.942	0.0044	0.0536
Na	0.0615	0.0469	0.0592	1.01	45.13	0.902	0.0069	0.0908

В [13] мы главным образом ограничились исследованием влияния фокусировки фононов на анизотропию термоэдс увлечения в кристаллах калия. Рассмотрена возможность реализации режима кнудсеновское течение фононного газа в монокристаллических нанопластинках калия при низких температурах. Показано, что этот режим реализуется при уменьшении толщины пластинок до $D < 10^{-5}$ см, когда граничное рассеяние в кристаллах калия становится доминирующим механизмом релаксации фононов. Анализ вкладов различных мод в термоэдс увлечения и решеточную теплопроводность кристаллов калия показал, что медленные квазипоперечные фононы вносят преобладающий вклад в электрон-фононное увлечение, на порядок величины превышающий вклад продольных фононов [13]. Очевидно, что модель изотропной среды не является корректной для описания электрон-фононного увлечения в металлах. Необходимо учитывать влияние анизотропии упругой энергии на спектр и вектора поляризации фононов. В настоящей работе мы рассчитали температурные зависимости решеточной теплопроводности и термоэдс увлечения для кристаллов калия и согласовали результаты расчета с экспериментальными данными [1, 4]. Анализ вкладов квазипродольных и квазипоперечных фононов в температурные зависимости теплопроводности и термоэдс увлечения показал, что результаты расчета могут быть согласованы с экспериментальными данными только в предположении, что константа деформационного взаимодействия поперечных фононов с электронами E_{0r} в два раза превышает ее значение для продольных фононов. Аналитически рассчитан предел, определяющий максимальные значения термоэдс увлечения в кристаллах калия без дислокаций. Определены максимальные значения термоэдс увлечения в совершенных кристаллах калия. Показано, что они определяются исключительно упругими модулями второго порядка и не зависят от значений констант электрон-фононного взаимодействия. Ниже мы ограничимся учетом только анизотропии, связанной с подсистемой фононов.

ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОНОНОВ В КРИСТАЛЛАХ КАЛИЯ

В щелочных металлах подсистема электронов является сильно вырожденной. В этом случае благодаря законам сохранения энергии и импульса в электрон-фононных взаимодействиях могут участвовать только электроны, находящиеся в пределах теплового размытия поверхности ферми.

Поэтому для них при температурах, гораздо меньших температуры Дебая основной вклад в релаксацию электронов будут вносить длинноволновые фононы с волновым вектором $q \ll q_D$ (q_D – дебаевский волновой) [6–9]. В связи с этим для описания фононов мы воспользуемся моделью анизотропного континуума [11, 12]. В этой модели спектр фононов с поляризацией λ представим в виде $\omega_q^\lambda = S^\lambda(\theta, \varphi)q$. фазовая скорость $S^\lambda(\theta, \varphi)$ зависит от угловых переменных θ и φ вектора \mathbf{q} . В системе координат по ребрам куба она определена в работе [12]. Индекс поляризации L соответствует продольным фононам, t_1 и t_2 – “быстрой” и “медленной” поперечным колебательным модам, соответственно. векторы поляризации фононов определяются выражениями [12]:

$$e_j^\lambda = \frac{1}{A_\lambda} \left\{ \frac{n_j}{\psi_j^\lambda} \right\}, \quad A_\lambda = \pm \sqrt{\sum_j \frac{n_j^2}{(\psi_j^\lambda)^2}};$$

$$(\mathbf{e}^\lambda \mathbf{n}) = \frac{1}{A_\lambda} \sum_j \frac{n_j^2}{\psi_j^\lambda}, \quad \psi_j^\lambda = \frac{1}{3} + z_\lambda + (k-1)n_j^2; \quad (1)$$

$$k = (c_{12} + c_{44}) / (c_{11} - c_{44}),$$

где c_{ij} – упругие модули второго порядка, $\mathbf{n} = \mathbf{q}/q = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$ – единичный волновой вектор фонона, z_λ – корни уравнения Кристоффеля, определяющие спектр и вектора поляризации (см. подробнее [10]). Значения модулей упругости второго порядка при $T = 4.2$ К взяты из работы [14]. Как видно из табл. 1, средние величины $\langle (\mathbf{e}^{t_2} \mathbf{n})^2 \rangle$, входящие в константу электрон-фононного взаимодействия при переходе от кри-

сталлов Si к калию и натрию, увеличиваются в четыре и одиннадцать раз, соответственно. Это приводит к значительному увеличению вклада квази-поперечных мод в электрон-фононное увлечение.

Направления переноса энергии и фокусировка фононов определяются групповыми скоростями фононов, которые могут быть представлены в виде [10]:

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_g^\lambda(\theta, \varphi) &= S^\lambda(\theta, \varphi) \tilde{\mathbf{V}}_g^\lambda(\theta, \varphi), \\ \tilde{\mathbf{V}}_g^\lambda(\theta, \varphi) &= \mathbf{n} + S_\theta^\lambda \mathbf{e}_\theta + S_\varphi^\lambda \mathbf{e}_\varphi, \\ S_\theta^\lambda(\theta, \varphi) &= \left(\frac{1}{S^\lambda} \right) \frac{\partial S^\lambda}{\partial \theta}, \quad S_\varphi^\lambda(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sin \theta} \left(\frac{1}{S^\lambda} \right) \frac{\partial S^\lambda}{\partial \varphi}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $\mathbf{e}_\theta = (\cos \theta \cos \varphi, \cos \theta \sin \varphi, -\sin \theta)$, $\mathbf{e}_\varphi = (-\sin \varphi, \cos \varphi, 0)$, а вектор \mathbf{n} определен выше. Вектора \mathbf{n} , \mathbf{e}_θ и \mathbf{e}_φ образуют взаимно ортогональную тройку единичных векторов. Параметры анизотропии $k - 1$ в щелочных кристаллах значительно превышают значения для Si и HgSe:Fe (табл. 1). Поэтому фокусировка фононов в кристаллах калия существенно отличается от полупроводниковых кристаллов (см. подробнее [15]).

ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ УПРУГОЙ ЭНЕРГИИ НА ТЕРМОЭДС УВЛЕЧЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ

Впервые влияние анизотропии упругой энергии кристалла на спектр, векторы поляризации и фокусировку фононов при анализе термоэдс увлечения проводниках с вырожденной статистикой носителей тока учтено в работе [16]. Для этого была решена система кинетических уравнений для неравновесных электронной $f(k, r)$ и фононной $N^\lambda(q, r)$ функций распределения в линейном приближении по внешним возмущениям, обусловленным действием электрического поля ($E = \{E_x, 0, 0\}$) и градиента температуры $\nabla T = (\nabla_x T, 0, 0)$. Отметим, что такие эффекты, как термоэдс и теплопроводность находят из условия равенства нулю полного тока через образец. В этом случае средняя скорость упорядоченного движения электронов в любом физически малом объеме образца равна нулю. Поэтому перенормировку термоэдс за счет взаимного увлечения электронов и фононов мы не рассматриваем. В этом случае градиент температуры приводит к стационарному потоку фононов от горячего конца образца к холодному, и передача импульса упорядоченного движения фононов к электронам в значительной степени определяет величину полной термоэдс при низких температурах. В результате термоэдс может быть представлена в виде аддитивной суммы диффузионного вклада и термоэдс электрон-фононного увлечения: $\alpha = \alpha_{\text{dif}} + \alpha_{\text{drag}}$.

Диффузионная термоэдс определяется известным выражением [6–9]:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{dif}} &= \frac{k_B}{e} \left(\frac{\pi^2 k_B T}{3 \epsilon_F} \right) A_{\text{dif}}, \\ A_{\text{dif}} &= \frac{\epsilon_F d}{d \epsilon} \left[\ln \left(\frac{k^3(\epsilon) \tau(\epsilon)}{m(\epsilon)} \right) \right]_{\epsilon=\epsilon_F}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь k_B – постоянная Больцмана, T – температура, ϵ_F – энергия Ферми. Полное время релаксации электронов $\tau(\epsilon_k) = [v_{\text{ei}}(\epsilon_k) + v_{\text{eph}}(\epsilon_k)]^{-1}$, где $v_{\text{ei}}(k)$ – скорость релаксации электронов на примесях [8, 9], $v_{\text{eph}}(k)$ – скорость релаксации электрона на фононах в модели анизотропного континуума [25]:

$$\begin{aligned} v_{\text{eph}}(\epsilon_k) &= \frac{m}{8\pi^2 \hbar^3 (k)^3} \sum_{\pm} \int_0^{2k \pm q_0} (Z_q^\lambda)^5 dZ_q^\lambda, \\ &\int_0^{2\pi} d\varphi_q \left| C_0^{\lambda} \right|^2 (q_{T\lambda})^5 N_{q\lambda}^0 (N_{q\lambda}^0 + 1) \Phi_\lambda^\pm(\epsilon_k, q), \\ \Phi_\lambda^\pm(\epsilon_k, q) &= \pm \left[\frac{f_0(\epsilon_k \pm \hbar \omega_q^\lambda) - f_0(\epsilon_k)}{f_0(1 - f_0)} \right] \left[1 \mp \frac{q_0^\lambda(\theta, \varphi)}{q} \right], \\ q_T^\lambda &= \frac{k_B T}{\hbar S^\lambda(\theta, \varphi)}, \quad Z_q^\lambda = \frac{\hbar \omega_q^\lambda}{k_B T}, \\ q_0^\lambda(\theta, \varphi) &= \frac{2m_e S_0^\lambda(\theta, \varphi)}{\hbar}, \end{aligned} \quad (4)$$

где $N_{q\lambda}^0$ – функция Планка, $|C_0^\lambda(\theta, \varphi)|^2 = (C_0^\lambda(\theta, \varphi))^2 q$, $(C_0^\lambda(\theta, \varphi))^2 = E_{0\lambda}^2 (\mathbf{e}^\lambda(\theta, \varphi) \mathbf{n})^2 \hbar / S^\lambda(\theta, \varphi) \rho$, $E_{0\lambda}$ – константа деформационного потенциала, для щелочных металлов $E_{0\lambda} \cong (2/3) \epsilon_F$ [6].

Детали расчета термоэдс увлечения приведены в [13, 16], поэтому их здесь мы не воспроизводим, а ограничимся конечным выражением, затем конкретизируем некоторые детали для металлов. В отличие от ранее опубликованных [17, 18], релаксацию импульса фононов в неравновесной электрон-фононной системе мы учитываем, не ограничиваясь линейным приближением по параметру неупругости Z_q^λ . В [1–4] исследования термоэдс и решеточной теплопроводности проводили на кристаллах калия с концентрацией электронов $n_e = 1.4 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $k_F = 0.75 \times 10^8 \text{ см}^{-1}$, эффективной массой $m_F \cong 1.1 m_0$ (m_0 – масса свободного электрона) и энергией Ферми $\epsilon_F = 2.12 \text{ эВ}$, $\rho \cong 0.91 \times 10^8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $E_{0\lambda} \cong (2/3) \epsilon_F = 1.41 \text{ эВ}$. Из значений фазовых скоростей ($S_L^{1001} = 2.24 \times 10^5 \text{ см/с}$ и $S_t^{1001} = 1.7 \times 10^5 \text{ см/с}$) следует, что величина q_0

на три порядка меньше, чем $2k_F$. Поэтому в термоэдс увлечения можно пренебречь добавкой $\pm q_0^\lambda$ по сравнению с $2k_F$ и объединить члены, соответствующие испусканию и поглощению фононов. Тогда получим [13, 16]:

$$\alpha_{\text{drag}} = \frac{k_B}{e} \sum_{\lambda} \left(\frac{3}{4\pi} \right) \int d\Omega_q \int_0^{T_F^\lambda(\theta, \varphi)/T} (Z_q^\lambda)^4 \text{th}(Z_q^\lambda/2) dZ_q^\lambda \times \\ \times \left(\frac{v_{\text{eph0}}^\lambda(k_F, q_T^\lambda)}{v_{\text{ph}}^\lambda(q)} \right) \left(\frac{T_\delta^\lambda}{T} \right) \{ \tilde{V}_{g^3 n_{q^3}}^\lambda \}, \quad (5) \\ T_\delta^\lambda = \left(2m_F (S^\lambda(\theta, \varphi))^2 \right) / k_B.$$

Здесь $\tilde{V}_{g^3}^\lambda$ и n_{q^3} – проекции групповой скорости и единичного волнового вектора фонона на направление градиента температур, $v_{\text{eph0}}^\lambda(k_F, q_T^\lambda)$ – скорость релаксации электрона с импульсом k_F на тепловом фононе с импульсом q_T^λ :

$$v_{\text{eph0}}^\lambda(k_F, q_T^\lambda) = \frac{m(\epsilon_F)(C_0^\lambda)^2}{2\pi\hbar^3 k_F^3} (q_T^\lambda)^5 N_{q^\lambda}^0 (N_{q^\lambda}^0 + 1), \quad (6) \\ q_T^\lambda = \frac{k_B T}{\hbar S^\lambda(\theta, \varphi)}, \quad Z_q^\lambda = \frac{q}{q_T^\lambda} = \frac{\hbar \omega_q^\lambda}{k_B T}.$$

В выражении (5) верхний предел интегрирования определяется отношением $T_F^\lambda(\theta, \varphi)/T = 2\hbar k_F S^\lambda(\theta, \varphi)/k_B T$. Поскольку величины $T_F^\lambda(\theta, \varphi)$ имеют порядок 10^2 К ($T_F^{100L} = 258$ К и $T_F^{100V} = 196$ К), то при температурах порядка 1–3 К мы можем распространить верхний предел интегрирования до бесконечности.

Для дальнейших оценок и анализа температурных зависимостей термоэдс в калии мы учтем актуальные в низкотемпературной области механизмы релаксации фононов: рассеяние на границах образца, дислокациях, электронах и дефектах (изотопическом беспорядке). Для этих механизмов скорость релаксации может быть представлена в виде

$$v_{\text{ph}}^\lambda(q, \theta, \varphi) = v_{\text{phB}}^\lambda(\theta, \varphi) + \frac{k_B T}{\hbar} Z_q^\lambda \left[v_{\text{phd}}^{*\lambda}(\theta, \varphi) + v_{\text{phe}}^{*\lambda}(\theta, \varphi) \right] + v_{\text{phi}}^\lambda(q, \theta, \varphi). \quad (7)$$

Здесь $v_{\text{phB}}^\lambda(\theta, \varphi)$ – скорость релаксации фононов на границах (см. [10]), $v_{\text{phd}}^{*\lambda}(\theta, \varphi) = Ab^2 N_d$, $v_{\text{phe}}^{*\lambda}(\theta, \varphi) \cong \frac{m_F^2}{\hbar^4} \frac{E_{0\lambda}^2}{2\pi S^\lambda(\theta, \varphi)^2} (\mathbf{e}^\lambda(\theta, \varphi) \mathbf{n})^2$ – безразмерные величины. Согласно [4], $A \approx 1$, $b \approx 4.5 \times 10^{-8}$ см – вектор Бюргерса, $N_d = 10^{11}$ см $^{-2}$ · \tilde{N}_d . Приведенная концентрация дислокаций \tilde{N}_d является подго-

ночным параметром для образцов с различной степенью деформации. Для приведенных выше параметров калия находим:

$$v_{\text{phd}}^{*\lambda}(\theta, \varphi) \cong 2.03 \times 10^{-4} \tilde{N}_d, \\ v_{\text{phe}}^{*\lambda}(\theta, \varphi) \cong \frac{6.59 \times 10^{-4}}{\tilde{S}^\lambda(\theta, \varphi)} (\mathbf{e}^\lambda(\theta, \varphi) \mathbf{n})^2, \quad (8) \\ \tilde{S}^\lambda(\theta, \varphi) = S^\lambda(\theta, \varphi) \times 10^{-6}.$$

Для скорости релаксации фононов на изотопическом беспорядке имеем [15, 20, 21]:

$$v_{\text{iso}} \cong A_{\text{iso}} (TZ_q^\lambda)^4, \quad A_{\text{iso}} = \frac{gV_0}{12\pi} (k_B/\hbar)^4 \left\langle (S_0^\lambda)^{-3} \right\rangle. \quad (9)$$

Здесь V_0 – объем, приходящийся на один атом, $g = 1.64 \times 10^{-4}$ – фактор изотопического беспорядка. Для константы A_{iso} в калии получим: $A_{\text{iso}} = 2.85 \times 10^4$ с $^{-1}$ К $^{-1}$. Как видно из (5)–(8), при понижении температуры роль рассеяния на дислокациях и электронах уменьшается. В случае, когда доминирует граничное рассеяние фононов, термоэдс увлечения будет следовать зависимости $\alpha_{\text{drag}} \approx BT^4$, а при доминирующей роли рассеяния на дислокациях и электронах $\alpha_{\text{drag}} \approx CT^3$.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОЭДС УВЛЕЧЕНИЯ И РЕШЕТОЧНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ В КРИСТАЛЛАХ КАЛИЯ

Из анализа температурных зависимостей теплопроводности [15] следует, что доминирующими механизмами релаксации фононов в калии при низких температурах 1–3 К являются рассеяние на электронах и дислокациях. В пользу этих механизмов рассеяния указывают температурные зависимости теплопроводности $\kappa(T) \approx T^\delta$, где показатель $\delta_{\text{exp}} \sim 1.6 - 2.4$, и для большинства образцов он близок к двум [4]. Согласно оценкам [15], вклад изотопического рассеяния в полное теплопроводление при $T = 2$ К составлял менее 1.5%, а при учете дополнительного рассеяния на примесях с концентрацией 300 ppm этот вклад не превышает 3% [15], а рассеяние на границах – порядка 1%. В работах [13, 15] мы рассчитали температурные зависимости решеточной теплопроводности образцов К4 и К5 с деформациями $\epsilon \approx 0.05$ и $\epsilon \approx 0.1$ в интервале 1.5–3 К и согласовали результаты расчета с данными эксперимента [4]. В расчетах использована скорость релаксации фононов (7) с константой деформационного потенциала одинаковой для фононов различных поляризаций $E_{0\lambda} \cong (2/3)\epsilon_F = 1.41$ эВ. Приведенная концентрация дислокаций \tilde{N}_d использована в качестве подгоночного параметра. Для образцов К4 с деформациями $\epsilon \approx 0.05$ и $\epsilon \approx 0.1$ значения \tilde{N}_d равны 0.3

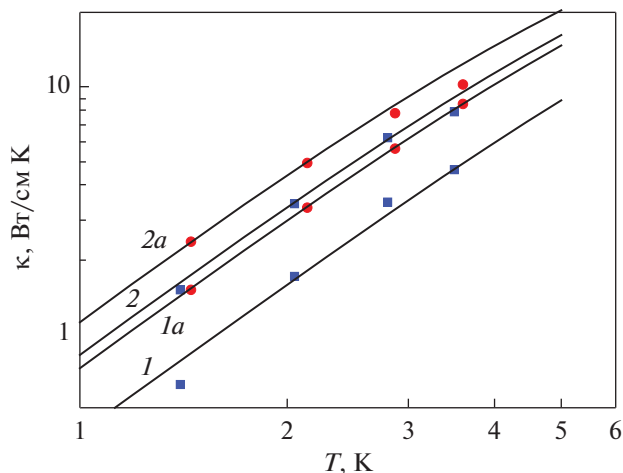


Рис. 1. Температурные зависимости теплопроводности образцов калия с прямоугольным сечением $D \times \mu D = 0.15 \times 0.5 \text{ см}^2$ ($\mu = 3.3$) и длиной $L = 3.8 \text{ см}$ с деформациями: для K4 $\epsilon \approx 0.1$ и $\epsilon \approx 0.05$ (кривые 1 и 2) и K5 с $\epsilon \approx 0.053$ и $\epsilon \approx 0.027$ (кривые 1a и 2a), значения \tilde{N}_d приведены в табл. 3. Точки – экспериментальные значения [4].

и 0.55, для K5 с $\epsilon \approx 0.053$ и $\epsilon \approx 0.027$ значения \tilde{N}_d равны 0.33 и 0.17 соответственно (см. [15]). Как видно из рис. 3 работы [13], результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Для этих механизмов релаксации из выражений (5)–(7) термоэдс увлечения может быть представлена в аналитическом виде:

$$\alpha_{\text{drag}}(T) \approx BT^3, \quad B = \sum_{\lambda} B_{\lambda} = \frac{k_B}{e} \times \sum_{\lambda} \left(\frac{(m_F)^2 E_{0\lambda}^2}{4(\pi)^4 \rho \hbar^3 n_{e0}} \right) \int d\Omega_q \left(\frac{k_B}{\hbar S^{\lambda}(\theta, \varphi)} \right)^3 \times \left(\frac{e^{\lambda}(\theta, \varphi) \mathbf{n}}{\left[v_{\text{phd}}^{*\lambda}(\theta, \varphi) + v_{\text{phe}}^{*\lambda}(\theta, \varphi) \right] S^{\lambda}(\theta, \varphi)} \right) \{ \tilde{V}_{g^3 n_{q3}}^{\lambda} \}; \quad (10)$$

$$J_3 = (1/4) \int_0^{\infty} (Z_q^{\lambda})^3 \text{th}(Z_q^{\lambda}/2) / (\text{sh}(Z_q/2))^2 dZ_q^{\lambda} = 6.1$$

Однако расчетные значения термоэдс увлечения при тех же параметрах $E_{0\lambda} \cong (2/3)\epsilon_F = 1.41 \text{ эВ}$ и \tilde{N}_d оказались меньше экспериментальных данных при $T = 2 \text{ К}$ почти в два раза. Анализ вкладов квазипродольных и квазипоперечных фононов в термоэдс увлечения кристаллов калия, проведенный в [15], показал, что вклад медленных квазипоперечных фононов, который ранее не учитывали (см. [1–5]), оказался на порядок величины больше вклада продольных фононов: для образца K5 с деформацией $\epsilon \cong 0.05$ вклад медленной квазипоперечной моды составляет 86%, тогда как

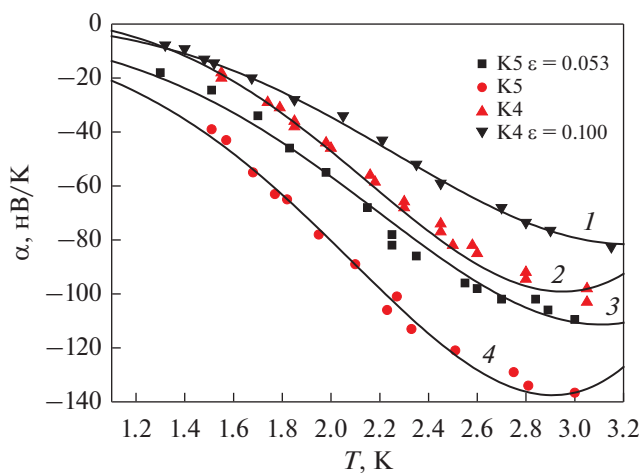


Рис. 2. Температурная зависимость термоэдс: для K4 $\epsilon \approx 0.1$ $\tilde{N}_d = 0.4$ и $\epsilon \approx 0$ (кривые 1 и 2) и K5 с $\epsilon \approx 0.053$ $\tilde{N}_d = 0.14$ и $\epsilon \approx 0$ (кривые 3 и 4). Символы – экспериментальные значения [4].

вклады α_{drag}^L и $\alpha_{\text{drag}}^{n1}$ – 8 и 6% [13]. Очевидно, что подгонка результатов расчета может быть осуществлена только за счет увеличения константы деформационного взаимодействия поперечных фононов с электронами E_{0r} . По-видимому, имеется дополнительный механизм влияния сдвиговых деформаций на энергию электронов проводимости. Кстати, на это в свое время указывал Займан в классической монографии [6]. Поэтому мы провели одновременную подгонку температурных зависимостей теплопроводности и термоэдс при вариации константы деформационного потенциала $E_{0r2} = E_{0r1} = E_{0r}$ при фиксированном значении $E_{0L} \cong 1.41 \text{ эВ}$. В результате были определены значения $E_{0r} \cong 2.81 \text{ эВ}$ и подгоночные параметры \tilde{N}_d . Как видно из рис. 1 и 2, результаты расчета теплопроводности и термоэдс хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Ранее при анализе термоэдс щелочных металлов в [1–4] использована эмпирическая формула (см. формулу (4.18) в [5]):

$$\alpha = AT + BT^3 + C \exp(-\theta^*/T). \quad (11)$$

Здесь первый член соответствует вкладу диффузионной термоэдс (см. формулу (3)), второй член – вклад нормальных процессов электрон-фононного рассеяния в термоэдс увлечения ($\alpha_{\text{drag}}(T) \approx BT^3$), третий член определяет вклад процессов электрон-фононного переброса. В работе [4] все коэффициенты A , B , C и θ^* являлись подгоночными параметрами при сопоставлении выражения (11) с экспериментальными данными. Для значений, приведенных в табл. 2, получено

Таблица 2. Значения параметров A , B , C и θ^* для образцов калия из работы [4]

Образец	ϵ	A , нВ/К ²	B , нВ/К ⁴	C , нВ/К	θ^* , К
K5	$\epsilon = 0.053$	5	-10	2.5×10^4	15.2
K5	$\epsilon = 0$	-0.5	-12.2	3×10^4	15.2
K4	$\epsilon = 0.1$	7	-7.3	1.9×10^4	15.9
K4	$\epsilon = 0$	9	-9.4	2.6×10^4	15.9

Таблица 3. Значения параметров \tilde{N}_d , A , B , C и θ^* для образцов калия K4 и K5 с различной концентрацией дислокаций

Образец	$E_{0L} \cong 1.41 \text{ эВ}$ $E_{0r} \cong 2.81 \text{ эВ}$				
	\tilde{N}_d	A , нВ/К ²	B , нВ/К ⁴	C , нВ/К	θ^* , К
K5 $\epsilon = 0.053$	0.139	-5	-6.13	5.5×10^4	20
K5 $\epsilon = 0.027$	0.06		-6.78		20
K5 $\epsilon = 0$	0	-9	-8.33	9×10^4	20
K4 $\epsilon = 0.1$	0.4	2	-5.04	4×10^4	20
K4 $\epsilon = 0.05$	0.11		-6.33		20
K4 $\epsilon = 0$	0	7.8	-8.33	8×10^4	20

хорошее согласие с экспериментальными данными (см. [4] табл. 1 и рис. 4). Ниже мы рассчитаем коэффициент B и покажем, что параметры, приведенные в табл. 2, не являются корректными. В первую очередь, для процессов электрон-фононного перебора температура θ^* не должна варьироваться от образца к образцу, поскольку она определяется фононным спектром. Ее общепринятое значение 20–22 К (см. [5, 19]), поэтому для нее мы взяли $\theta^* = 20$ К.

В нашей теории для определения полной термоэдс подгоночными параметрами являются коэффициенты A и C . Коэффициент B рассчитывали по формулам (10) и расчет проверяли согласно (5)–(9). Результаты нашей подгонки приведены в табл. 3. Как видно из рис. 2, использование этих значений позволяет согласовать величины полной термоэдс с экспериментальными данными [4]. Естественно, что увеличение концентрации дислокаций приводит к уменьшению термоэдс увлечения, и максимальное значение коэффициента B достигается при $\tilde{N}_d = 0$. Этот случай особенно интересен, поскольку коэффициент B_{\max} определяет значения термоэдс увлечения, которые могут быть достигнуты для совершенных кристаллов калия без дислокаций. Они уже не зависят от значений констант электрон-фононного взаимодействия E_{0d}^2 и факторов $(e^\lambda(\theta, \varphi) \mathbf{n})^2$, а определяются

исключительно упругими модулями второго порядка и концентрацией электронов:

$$B_{\max} = J_3 \frac{k_B}{e} \sum_{\lambda} \left(\frac{1}{2(\pi)^3 n_{e0}} \right) \left(\frac{k_B}{hS_{[100]}^\lambda} \right)^3 \int d\Omega_q \times \left(\frac{\{\tilde{V}_{g^3 n_{q^3}}^\lambda\}}{(\tilde{S}^\lambda(\theta, \varphi))^3} \right), \quad \tilde{S}^\lambda(\theta, \varphi) = \frac{S^\lambda(\theta, \varphi)}{S_{[100]}^\lambda(\theta, \varphi)}. \quad (12)$$

Непосредственный расчет для калия дает $B_{\max} \cong -8.3$, очевидно, что при учете дислокаций $|B| < |B_{\max}| \cong 8.3$. Из сравнения табл. 2 и 3 видно, что значения подгоночных параметров B , выбранных в [4] для образцов калия K4 $B = -9.4$ и K5 $B = -10$ и -12.2 , заметно меньше параметра B_{\max} . Таким образом, подгонка результатов эксперимента, выполненная в работе [4], является некорректной. Именно этот факт послужил основанием для нашего анализа роли квазипоперечных фононов в термоэдс увлечения. В этом пределе вклады медленной и быстрой квазипоперечных мод в α_{drag} составляют 80 и 16%, тогда как вклад продольных фононов – всего 4%. А соотношение коэффициентов B для различных мод имеет вид $B_{l2} : B_{l1} : B_L = 20 : 4 : 1$.

Можно надеяться, что наш метод окажется полезным для оценок максимальных значений тер-

моэдс увлечения в других щелочных и благородных металлах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние анизотропии упругой энергии на температурные зависимости теплопроводности и термоэдс увлечения в кристаллах калия при низких температурах. Основные результаты можно сформулировать следующим образом.

1. Анализ вкладов квазипродольных и квазипоперечных фононов в термоэдс увлечения объемных кристаллов калия показал, что для образцов с дислокациями, исследованных в [4], вклад медленных квазипоперечных фононов, который ранее не учитывали, оказался на порядок величины больше вклада продольных фононов. Для объемных кристаллов калия без дислокаций, когда доминирующий вклад в релаксацию фононов вносит рассеяние на электронах, суммарный вклад квазипоперечных фононов достигает 96%, тогда как вклад продольных фононов – всего 4%.

2. Анализ вкладов колебательных мод в термоэдс увлечения показал, что результаты расчета могут быть согласованы с экспериментальными данными только в предположении, что константа деформационного взаимодействия поперечных фононов с электронами E_{0r} в два раза превышает ее значение для продольных фононов.

3. Определены максимальные значения термоэдс увлечения при низких температурах в кристаллах калия без дислокаций. Показано, что они определяются исключительно упругими модулями второго порядка и не зависят от значений констант электрон-фононного взаимодействия.

Проведенный анализ свидетельствует, что модель изотропной среды не может дать адекватного описания электрон-фононного увлечения в металлах. Необходимо учитывать вклады всех мод в термоэдс увлечения.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Функция” АААА-А19-119012990095-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *MacDonald D.K.C., Pearson W.B., Templeton I.M.* Thermo-Electricity at Low Temperatures. VIII. Thermo-Electricity of the Alkali Metals Below 2 K // *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1960. V. 256. P. 334.
2. *Guenault A.M., MacDonald D.K.C.* Electron and phonon scattering thermoelectricity in potassium and alloys at very low temperatures // *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1961. V. 264. P. 41.
3. *Stinson M.R., Fletcher R., Leavens C.R.* Thermomagnetic and thermoelectric properties of potassium // *Phys. Rev. B.* 1979. V. 20. P. 3970–3990.
4. *Fletcher R.* Scattering of phonons by dislocations in potassium // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 36. P. 3042–3051.
5. *Blatt F.J., Schroeder P.A., Foiles C.L., Greig D.* Thermoelectric power of metals. N.Y. and London: Plenum press. 1976.
6. *Займан Дж.* Электроны и фононы. М.: Изд-во ИЛ, 1962.
7. *Блатт Ф.* Физика электронной проводимости в твердых телах. М.: Изд-во ИЛ, 1971.
8. *Гуревич Л.Э.* Термоэлектрические свойства проводников. I // *ЖЭТФ.* 1946. Т. 16. С. 193; Термомагнитные и гальваномагнитные свойства проводников // *ЖЭТФ.* 1946. Т. 16. С. 416.
9. *Herring C.* Theory of the Thermoelectric Power of Semiconductors // *Phys. Rev.* 1954. V. 96. P. 1163.
10. *Кулеев И.Г., Кулеев И.И., Бахарев С.М., Устинов В.В.* Фокусировка фононов и фононный транспорт в монокристаллических наноструктурах. Екатеринбург: “Изд-во УМЦ УПИ”, 2018. 256 с.
11. *Федоров Ф.И.* Теория упругих волн в кристаллах. М.: Наука, 1965. 388 с.
12. *Кулеев И.Г., Кулеев И.И.* Упругие волны в кубических кристаллах с положительной и отрицательной анизотропией модулей упругости второго порядка // *ФТТ.* 2007. Т. 49. № 3. С. 422–429.
13. *Кулеев И.И., Кулеев И.Г.* Роль квазипродольных и квазипоперечных фононов в термоэдс увлечения кристаллов калия при низких температурах // *ЖЭТФ.* 2019. 155. Т. 6. С. 56–70.
14. *Truel V., Elbaum C., Chick V.B.* Ultrasonic methods in solid state physics. Academic Press, N.Y.–London. 1969.
15. *Кулеев И.И., Кулеев И.Г.* Фокусировка фононов и анизотропия решеточной теплопроводности кристаллов калия при низких температурах // *ФММ.* 2018. Т. 119. С. 1141–1147.
16. *Кулеев И.Г., Кулеев И.И., Бахарев С.М., Устинов В.В.* Фокусировка фононов и электрон-фононное увлечение в полупроводниковых кристаллах с вырожденной статистикой носителей тока // *ЖЭТФ.* 2016. Т. 150. С. 567–585.
17. *Гуревич Л.Э., Коренблит И.Я.* Влияние увлечения электронов фононами и их взаимного увлечения на кинетические коэффициенты полуметаллов // *ФТТ.* 1964. Т. 6. С. 856–863.
18. *Mahan G.D., Lindsay L., Brodo D.A.* The Seebeck coefficient and phonon drag in silicon // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 116. P. 245102.
19. *Ekin J.W., Maxfield B.W.* Electrical Resistivity of Potassium from 1 to 25° K // *Phys. Rev. B.* 1971. V. 4. P. 4215–4225.
20. *Жернов А.П., Инюшкин А.В.* Изотопические эффекты в твердых телах. РИЦ “Курчатовский Институт”, М., 2001, 216 с.
21. *Klemens P.G.* The scattering of low-frequency lattice waves by static imperfections // *Proceedings of the Physical Society. Section A.* 1955. V. 68. № 12. P. 1113–1128.