ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

УДК 538.931

РОЛЬ СДВИГОВЫХ ВОЛН В ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОМ УВЛЕЧЕНИИ В КРИСТАЛЛАХ КАЛИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2020 г. И. И. Кулеев^{а,} *, И. Г. Кулеев^а

^{*а*}Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990 Россия **e-mail: kuleev@imp.uran.ru* Поступила в редакцию 14.05.2020 г. После доработки 30.06.2020 г.

Принята к публикации 03.07.2020 г.

Исследовано влияние анизотропии упругой энергии на электрон-фононное увлечение и термоэлектрические явления в кристаллах калия при низких температурах. Для продольных компонент упругих мод использована стандартная теория деформационного потенциала. Учтено влияние сдвиговых волн на термоэдс увлечения. Из сопоставления результатов расчета термоэдс и решеточной теплопроводности с экспериментальными данными определена константа электрон-фононного взаимодействия для сдвиговых компонент колебательных мод. Она оказалась на порядок величины меньше, чем для продольных компонент. Показано, что сдвиговые волны вносят значительный вклад в электрон-фононную релаксацию и термоэдс увлечения. Он составляет от 28 до 40% полной термоэдс увлечения для различных образцов и в 4–6 раз превышает вклад продольных фононов.

Ключевые слова: термоэдс, теплопроводность, фононы, электрон-фононная релаксация **DOI:** 10.31857/S001532302010006X

введение

Кристаллы калия являются удобной модельной системой для исследования влияния анизотропии упругой энергии на электронный и фононный транспорт [1-4]. Они имеют близкий к изотропному спектр электронов проводимости и аномально большой по сравнению с полупроводниковыми кристаллами параметр анизотропии упругой энергии k - 1 ($k - 1 = (c_{12} + 2c_{44} - 1)$ $(-c_{11})/(c_{11}-c_{44}), c_{ii}$ – упругие модули второго порядка) [1-4]. Поэтому отклонения направлений групповых и фазовых скоростей фононов в кристаллах калия, приводящее к их фокусировке [2, 3], значительно сильнее сказывается на анизотропии теплопроводности [1, 2] и термоэдс увлечения [3, 4], чем для полупроводниковых кристаллов [5]. Термоэлектрические эффекты и решеточная теплопроводность в щелочных металлах при низких температурах были измерены в работах [6-9]. Полученные результаты интерпретировали в модели изотропной среды [6–10]. В этой модели только продольные фононы могут участвовать в электрон-фононном увлечении [11, 12]. В работах [1-3] был определен спектр и вектора поляризации фононов и проанализированы термоэдс увлечения и решеточная теплопроводность в объёмных кристаллах калия и наноструктурах на его основе. В работах [2, 3] авторы предполагали, что

квазипоперечные фононы в кристаллах калия могут взаимодействовать с электронами только благодаря их продольной компоненте, а вероятность рассеяния, пропорциональная константе деформационного потенциала $E_{0\lambda}$ (λ – индекс поляризации фонона), одинакова для всех колебательных мод. Согласно теории деформационного потенциала [11–13]: $E_{0\lambda} \cong (n/N(\varepsilon_F)) = (2/3)\varepsilon_F \cong 1.41$ эВ, n - 1.41концентрация электронов, $N(\varepsilon_{\rm F})$ – плотность состояний на уровне Ферми є_г. В работах [2, 3] показано, что в кристаллах калия вклад медленных квазипоперечных мод в термоэдс увлечения на порядок величины превышал вклад продольных фононов. Более того, в кристаллах калия, свободных от дислокаций, суммарный вклад квазипоперечных мод, который ранее не учитывали (см. [6– 10]), достигает 96%, тогда как на продольные фононы остается 4%. Очевидно, что анализ роли квазипоперечных фононов в термоэдс требует тщательного изучения.

Расчет термоэдс увлечения в объёмных кристаллах калия, проведенный в [4] при учете актуальных механизмов релаксации фононов и константе $E_{0\lambda} \cong 1.41$ эВ для фононов всех поляризаций, дал значения почти в два раза меньшие данных [9] в интервале T = 1-3 К. В [4] показано, что добиться согласования с результатами [9] можно при константе деформационного взаимодействия продольной компоненты квазипоперечных фононов с электронами в два раза большей, чем для продольных фононов. Однако этот результат противоречит теории деформационного потенциала, поскольку продольные компоненты как продольных, так и квазипоперечных фононов должны описываться одной и той же константой связи с электронами, поскольку обусловлены деформациями сжатия и растяжения. Поэтому предположение о том, что квазипоперечные фононы могут взаимодействовать с электронами только благодаря их продольной компоненте, является некорректным. Сдвиговые компоненты этих мод также могут привести к релаксации электронов. Ранее Займан в монографии [11] указал, что сфера Ферми в шелочных металлах полходит достаточно близко к границе зоны Бриллюэна и деформируется в соответствии с симметрией решетки. Согласно оценкам [11, 13], для кристаллов калия отклонение изоэнергетической поверхности от сферы Ферми $|K - K_{\rm F}|/K$ составляет 7%. Спектр электронов проводимости с энергией Ферми становится анизотропным, и они получают возможность взаимодействовать со сдвиговыми деформациями, т.е. с поперечной компонентой колебательных мод (см., например, [14, 15]). Таким образом, результаты экспериментальных исследований [9] свидетельствуют, что квазипоперечные фононы могут участвовать в электрон-фононном увлечении за счет поперечной компоненты.

Поэтому основными проблемами работы являются формулировка феноменологического метода, позволяющего учесть влияние сдвиговых волн на электрон-фононную релаксацию и термоэдс увлечения в металлах, а также определение константы связи электронов с фононами в этом механизме релаксации для кристаллов калия.

ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В УПРУГОАНИЗОТРОПНЫХ КРИСТАЛЛАХ

В щелочных металлах подсистема электронов является сильно вырожденной. Для них в электрон-фононном взаимодействии могут участвовать только электроны, находящиеся в пределах теплового размытия поверхности Ферми. Поэтому при температурах, гораздо меньших дебаевской, основной вклад в релаксацию электронов будут вносить длинноволновые фононы с волновым вектором $q \ll q_D (q_D -$ дебаевский волновой вектор) [1–3]. В связи с этим для фононов мы воспользуемся моделью анизотропного континуума [16, 17]. В этой модели спектр фононов $\omega_q^{\lambda} = S^{\lambda}(\theta, \varphi)q$ и фазовая скорость $S^{\lambda}(\theta, \varphi)$ и e^{λ} – вектора поляризаций фононов определены в работах [1–3]. Индекс поляризации L соответствует продольным фононам, t_1 и t_2 – "быстрой" и "медленной" поперечным ко-

лебательным модам. Значения модулей упругости второго порядка при T = 4.2 К взяты из работы [18]. Параметры анизотропии k - 1 в щелочных кристаллах значительно превышают величины для Si (см. [4], табл. 1). Поэтому фокусировка фононов и электрон-фононная релаксация в кристаллах калия существенно отличается от полупроводниковых кристаллов (см. подробнее [1–3]). Увеличение средних значений продольных компонент $\langle (\mathbf{e}^{\lambda}\mathbf{n})^2 \rangle$ при переходе от кристаллов Si к калию в четыре раза приводит к значительному возрастанию вклада квазипоперечных мод в электрон-фононное увлечение.

В кубических кристаллах для каждого направления волнового вектора в кристалле существуют три независимые волны со своими фазовыми скоростями $S_0^{\lambda}(\theta, \phi)$ и взаимно перпендикулярными смещениями [19]. В общем случае ни одно из этих смещений не совпадает ни с нормалью к фронту волны, ни с перпендикулярным направлением к нормали: т.е. волны не являются ни чисто продольными, ни чисто поперечными [16, 17]. Продольная компонента колебательных мод определяется скалярным произведением ($e^{\lambda}n$). Поэтому квазипоперечные фононы могут вносить вклад в термоэдс увлечения за счет продольной компоненты [2, 3]. В этом случае фурье-компонента матричного элемента имеет вид:

$$\left(C_0^{\lambda}(\boldsymbol{\theta},\boldsymbol{\varphi})\right)^2 = \left(E_{0L}^2\left(\mathbf{e}^{\lambda}\mathbf{n}\right)^2\right)\hbar / S^{\lambda}(\boldsymbol{\theta},\boldsymbol{\varphi})\rho.$$
(1)

Максимальное значение продольной компоненты медленной квазипоперечной моды t₂ достигает 28%, и в два раза больше, чем для кристаллов кремния, а среднее значение $\langle (\mathbf{e}^{t_2} \mathbf{n})^2 \rangle$, входящее в константу электрон-фононного взаимодействия, при переходе от кристаллов Si к калию увеличивается в четыре раза (см. [4], табл. 1). В металлах вопрос о механизме взаимодействия электронов проводимости со сдвиговыми волнами относится к слабо разработанным. Поэтому мы воспользуемся феноменологическим подходом, основанным на представлениях, развитых в [18]. В [18] показано, что поле смещений в изотропной среде $\mathbf{u} = A \mathbf{e}^{\lambda}(\mathbf{q}) \exp(i(\omega t - \mathbf{q}\mathbf{r}))$ можно представить в виде суммы двух слагаемых, определяемых продольными и поперечными компонентами смещений (см. подробнее [18], раздел 3):

$$\mathbf{u} = grad\boldsymbol{\psi} + rot\mathbf{A} \Rightarrow \mathbf{n}\left(\mathbf{e}^{\lambda}\mathbf{n}\right) + \left[\mathbf{e}^{\lambda}\mathbf{n}\right], \qquad (2)$$

где первый член характеризует потенциальное поле – поле смещений для продольных волн, обусловленных деформациями сжатия и растяжения, а второй – вихревое поле для поперечных волн, обусловленных сдвиговыми деформациями, для которых div $\mathbf{A} = 0$. В упругоанизотропных кристаллах у всех колебательных мод имеются и продольные, и поперечные компоненты. Поэтому мы предполагаем, что в упругоанизотропных кристаллах продольные компоненты колебательных мод, обусловленные деформациями сжатия и растяжения, могут быть описаны в рамках обычного потенциала деформации, а поперечные компоненты смещений – вихревым полем. Разложим вектор поляризации $\mathbf{e}^{\lambda}(\mathbf{q})$ на две компоненты: продольную $\mathbf{e}^{\lambda}_{\uparrow} = \mathbf{n} \left(\mathbf{e}^{\lambda} \mathbf{n} \right)$ и поперечную $\mathbf{e}^{\lambda}_{\perp} = \left[\mathbf{e}^{\lambda} \mathbf{n} \right]$ (обусловленную сдвиговыми деформациями решетки):

$$\mathbf{e}^{\lambda} = \mathbf{e}_{\uparrow\uparrow}^{\lambda} + \mathbf{e}_{\perp}^{\lambda} = \mathbf{n} \left(\mathbf{e}^{\lambda} \mathbf{n} \right) + \left[\mathbf{e}^{\lambda} \mathbf{n} \right].$$
(3)

Поперечную компоненту можно определить из условия нормировки $(\mathbf{e}^{\lambda}, \mathbf{e}^{\lambda'}) = \delta_{\lambda,\lambda'}$. Учитывая, что $(\mathbf{e}^{\lambda}_{\uparrow} \mathbf{e}^{\lambda}_{\perp}) = 0$, получим

$$\left(\mathbf{e}_{\perp}^{\lambda}\right)^{2} = 1 - \left(\mathbf{e}_{\uparrow\uparrow}^{\lambda}\right)^{2} = 1 - \left(\mathbf{e}^{\lambda}\mathbf{n}\right)^{2} = \left(\left[\mathbf{e}^{\lambda}\mathbf{n}\right]\right)^{2}.$$
 (4)

Поэтому фурье-компоненту матричного элемента электрон-фононного взаимодействия при выделении продольных и поперечных компонент колебательных мод можно представить в виде

$$\left(C_{0}^{\lambda}(\boldsymbol{\theta},\boldsymbol{\varphi})\right)^{2} = \left\{E_{0L}\left(\mathbf{e}^{\lambda}\mathbf{n}\right) + E_{0L}\left[\left[\mathbf{e}^{\lambda}\mathbf{n}\right]\right]\right\}^{2}\hbar/S^{\lambda}(\boldsymbol{\theta},\boldsymbol{\varphi})\rho.(5)$$

Поскольку средние значения смешанных произведений продольных и поперечных компонент малы по сравнению с их квадратами (см. табл. 1), то (7) преобразуем к виду:

$$\left(C_0^{\lambda}(\boldsymbol{\theta},\boldsymbol{\varphi}) \right)^2 \cong \left(E_{eff}^{\lambda} \right)^2 \hbar \left/ S^{\lambda}(\boldsymbol{\theta},\boldsymbol{\varphi}) \boldsymbol{\rho}; \\ \left(E_{eff}^{\lambda} \right)^2 = \left(E_{0L}^2 \left(\mathbf{e}^{\lambda} \mathbf{n} \right)^2 + E_{0t}^2 \left(\left[\mathbf{e}^{\lambda} \mathbf{n} \right]^2 \right) \right).$$

$$(6)$$

Кроме константы $E_{0L} = 1.41$ эВ, характеризующей взаимодействие электронов с продольными компонентами, мы ввели константу E_{0l} , характеризующую взаимодействие электронов со сдвиговы ми волнами (поперечными компонентами колебательных мод). Будем рассматривать ее как подгоночный параметр при согласовании результатов расчетов термоэдс увлечения в кристаллах калия с экспериментальными данными [9].

РОЛЬ СДВИГОВЫХ ВОЛН В ТЕРМОЭДС УВЛЕЧЕНИЯ И РЕШЕТОЧНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КРИСТАЛЛОВ КАЛИЯ

Детали расчета термоэдс увлечения приведены в работах [2, 3], поэтому их здесь мы не воспроизводим, а ограничимся конечными выражениями, затем конкретизируем некоторые детали для калия. Термоэдс металлов является аддитивной суммой

Таблица 1. Средние значения продольных и поперечных компонент, а также их произведений для колебательных мод в кристаллах калия

	L	T1	T2	
$\left< \left(\mathbf{e}^{\lambda} \mathbf{n} \right)^2 \right>$	0.9649	0.0028	0.0323	
$\left< \left[\mathbf{e}^{\lambda} \mathbf{n} \right]^2 \right>$	0.0351	0.9972	0.9677	
$\left\langle \left[e^{\lambda} n \right] (e^{\lambda} n) \right\rangle$	2.8591×10^{-6}	6.91×10^{-9}	1.18×10^{-8}	

диффузионного вклада и термоэдс электрон-фононного увлечения [11, 12]:

$$\alpha = \alpha_{\rm dif} + \alpha_{\rm drag}, \quad \alpha_{\rm dif} = \frac{k_B}{e} \left(\frac{\pi^2 k_B T}{3 \varepsilon_{\rm F}} \right) A_{\rm dif},$$

$$A_{\rm dif} = \frac{\varepsilon_{\rm F} d}{d\varepsilon} \left[\ln \left(\frac{k^3(\varepsilon) \tau(\varepsilon)}{m(\varepsilon)} \right) \right]_{\varepsilon = \varepsilon_{\rm F}}.$$
(7)

Здесь k_в – постоянная Больцмана, *T* – темпе-

ратура, $\tau(\varepsilon_k) = [v_{ei}(\varepsilon_k) + v_{ep}(\varepsilon_k)]^{-1}$ — полное время релаксации электронов, $v_{ei}(k)$ — скорость релаксации электрона на примесях, $v_{ep}(k)$ определена в работах [2, 4]. Для термоэдс увлечения, согласно [2–4]), имеем:

$$\alpha_{\rm drag} = \frac{k_{\rm B}}{e} \sum_{\lambda} 3 \left\langle \int_{0}^{Z_{q_{\rm D}}^{\lambda}} \left(Z_{q}^{\lambda} \right)^{4} th \left(Z_{q}^{\lambda} / 2 \right) dZ_{q}^{\lambda} \times \left(\frac{\nu_{\rm eph0}^{\lambda} \left(k_{\rm F}, q_{T}^{\lambda} \right)}{\nu_{\rm ph}^{\lambda} \left(q \right)} \right) \left(\frac{T_{\delta}^{\lambda}}{T} \right) \left\{ \tilde{V}_{g3}^{\lambda} n_{q3} \right\} \right\rangle, \qquad (8)$$

$$T_{\delta}^{\lambda} = 2m_{\rm F} \left(S^{\lambda}(\theta, \varphi) \right)^{2} / k_{\rm B}, \quad q_{T}^{\lambda} = \frac{k_{\rm B}T}{\hbar S^{\lambda}(\theta, \varphi)}, \qquad \left\langle A(\theta, \varphi) \right\rangle = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_{q} A(\theta, \varphi),$$

где \tilde{V}_{g3}^{λ} и n_{q3} — проекции групповой скорости и единичного волнового вектора фонона на направление градиента температур. В выражении (8) учтено, что в верхнем пределе интегрирования волновой вектор фонона всегда $q < q_{\rm D}$, поскольку для калия $q_{\rm D} < 2k_{\rm F}$. Скорость релаксации электронов с импульсом $k_{\rm F}$ на тепловом фононе с импульсом q_T^{λ} имеет вид:

$$\nu_{eph0}^{\lambda}\left(k_{\rm F}, q_{T}^{\lambda}\right) = \frac{m(\varepsilon_{\rm F})\left(C_{0}^{\lambda}\right)^{2}}{2\pi\hbar^{3}k_{\rm F}^{3}}\left(q_{T}^{\lambda}\right)^{5}N_{q\lambda}^{0}\left(N_{q\lambda}^{0}+1\right).$$
 (9)

Здесь $N_{q\lambda}^0$ – функция Планка, фурье-компонента $(C_0^{\lambda}(\theta, \varphi))^2$ определена выражением (6). Поскольку параметр Z_{qD}^{λ} при температурах ~1–3 К имеет

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 121 № 10 2020

порядок 10², то верхний предел интегрирования в (8) можно распространить до бесконечности. В работах [6–9] исследования термоэдс и решеточной теплопроводности проводили на кристаллах калия с концентрацией электронов $n_e =$ = 1.4 × 10²² см⁻³, $k_F = 0.75 × 10^8$ см⁻¹, эффективной массой $m_F = 1.1m_0$ (m_0 – масса свободного электрона), $\varepsilon_F \simeq 2.12$ эВ, $\rho \simeq 0.91 × 10^8$ г см⁻³. Для актуальных механизмов рассеяния скорость релаксации фононов может быть представлена в виде [1–4]:

Здесь $v_{pB}^{\lambda}(\theta, \phi)$ и $v_{pi}^{\lambda}(q, \theta, \phi)$ — скорости релаксации фононов на границах и изотопическом беспорядке приведены в работах [1–4]. Согласно оценкам [1, 2, 9], вклад изотопического рассеяния в теплосопротивление кристаллов калия при T = 2 К составлял менее 1.5%, при учете дополнительного рассеяния на примесях с концентрацией 300 ррм он не превышал 3% [9], а рассеяние на границах порядка 1%. Из анализа температурных зависимостей теплопроводности [1, 2] следует, что доминирующими механизмами релаксации фононов в кристаллах калия при низких температурах 1–3 К являются рассеяние на электронах и дислокациях

[1, 4]. Параметры $v_{pe}^{*\lambda}(\theta, \phi)$ и $v_{pd}^{*\lambda}(\theta, \phi)$ являются безразмерными скоростями релаксации фононов на электронах и дислокациях [1, 4]. Согласно [1, 2], $v_{pd}^{*\lambda}(\theta, \phi) \cong 2.03 \times 10^{-4} \tilde{N}_{d}$, $N_{d} = 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \tilde{N}_{d}$ – концентрация дислокаций, \tilde{N}_{d} является подгоночным параметром для образцов с различной степенью деформации. Скорость релаксации фононов с поляризацией λ на электронах можно представить в виде:

$$\mathbf{v}_{pe}^{*\lambda}(\theta,\phi) = m_{\rm F}^2 \left(E_{\rm eff}^{\lambda} \right)^2 / 2\pi S^{\lambda}(\theta,\phi) \rho \hbar^3.$$
(11)

Как видно из (10), при понижении температуры роль рассеяния на дислокациях и электронах уменьшается. Учитывая актуальные для калия при низких температурах механизмы релаксации фононов, представим выражение для решеточной теплопроводности в виде:

$$\kappa(T) = \frac{J_{3}k_{\rm B}}{2\pi^{2}} \left(\frac{k_{\rm B}T}{\hbar}\right)^{2} \times \sum_{\lambda} \left\langle \frac{\left(V_{g3}^{\lambda}(\theta, \varphi)\right)^{2}}{\left(S^{\lambda}(\theta, \varphi)\right)^{3} \left[v_{pd}^{*\lambda}(\theta, \varphi) + v_{pe}^{*\lambda}(\theta, \varphi)\right]} \right\rangle, \qquad (12)$$
$$J_{3} = \frac{1}{4} \int_{0}^{Z_{qD}^{\lambda}} dZ_{q}^{\lambda} \frac{\left(Z_{q}^{\lambda}\right)^{3}}{\left(\operatorname{sh}\left(Z_{q}^{\lambda}/2\right)\right)^{2}} \approx 7.21.$$

Как показал анализ экспериментальных данных [9], для образцов с различной степенью деформации температурная зависимость теплопроводности имела вид к(T) $\approx T^{\delta}$, где показатель степени δ близок к 2. Для этих механизмов релаксации термоэдс увлечения может быть представлена в виде [1–4]:

$$\alpha_{\rm drag}(T) \approx BT^{3}, \quad B = \frac{k_{\rm B} (m_{\rm F})^{2} J_{3ne}}{e n_{e0} \pi^{3} \hbar^{4}} \times \\ \times \sum_{\lambda} \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_{q} \left(\frac{k_{\rm B}}{\hbar S^{\lambda}(\theta, \phi)} \right)^{3} \times \\ \times \left(\frac{\left(C_{0}^{\lambda}(\theta, \phi) \right)^{2} \left\{ \tilde{V}_{g3}^{\lambda} n_{q3} \right\}}{\left[\nabla_{\rm pd}^{*\lambda}(\theta, \phi) + \nabla_{pe}^{*\lambda}(\theta, \phi) \right]} \right), \quad (13)$$

$$J_{3ne} = \int_{0}^{\infty} \Phi \left(Z_{q}^{\lambda} \right) dZ_{q}^{\lambda} = 6.1,$$

$$\Phi \left(Z_{q}^{\lambda} \right) = \left(Z_{q}^{\lambda} \right)^{3} \operatorname{th} \left(Z_{q}^{\lambda} / 2 \right) / \left\{ 4 \times \left(\operatorname{sh} \left(Z_{q}^{\lambda} / 2 \right) \right)^{2} \right\}.$$

Здесь $\Phi\left(Z_q^{\lambda}
ight)$ – функция распределения наиболее эффективных для термоэдс фононов. В настоящей работе при согласовании результатов расчета термоэдс и решеточной теплопроводности с данными [9] мы используем два подгоночных параметра: концентрацию дислокаций $ilde{N}_{
m d}$ и константу E_{0t} . Результаты такой подгонки приведены в табл. 2. Оказалось, что константа взаимодействия электронов с поперечными компонентами квазипоперечных мод в кристаллах калия $E_{0t} = 0.11$ эВ. Она более чем на порядок величины меньше, чем для продольных компонент $E_{0L} = 1.41$ эВ. Это не удивительно, так как, согласно оценкам [13], отклонение поверхности Ферми от сферической в кристаллах калия составляет 7%. Такое соотношение констант E_{0L} и E_{0t} существенно отличается от полупроводниковых кристаллов, где благодаря значительно большей анизотропии спектра носителей тока константа E_{0t} на два порядка больше, и как правило, превышает значение Е01 для продольных фононов [14, 15]. Расчет температурных зависимостей теплопроводности образцов К4 и К5 в интервале 1.5-3 К с использованием параметров, при веденных в табл. 2, показал хорошее согласие с экспериментальными данными [9]. Естественно, что подгоночные параметры \tilde{N}_d отличаются от полученных в работе [4] (см. [4], табл. 3). Следует отметить любопытный результат, который дал анализ вкладов колебательных мод в решеточную теплопроводность кристаллов калия при учете сдвиговых волн. Оказалось, что суммарный вклад квазипоперечных мод составляет 99%, тогда как на продольные фононы остается всего лишь 1%. Отметим, что в отличие от моде-

	-	- 01			<u>.</u>				-
Образцы	$ ilde{N}_{ m d}$	<i>А</i> , нВ/К ²	<i>А</i> *, нВ/К ²	<i>В</i> , нВ/К ⁴	<i>В</i> *, нВ/К ⁴	С, нВ/К	<i>С</i> *, нВ/К	θ_U, K	θ^*_U, K
K5 $\varepsilon = 0.053$	0.17	-4	5	-6.08	-10	5×10^4	2.5×10^{4}	20	15.2
K5 $\epsilon = 0.027$	0.03			-7.76				20	
K5 $\varepsilon = 0$	0	-9	-0.5	-8.33	-12.2	9×10^4	3×10^4	20	15.2
K4 $\varepsilon = 0.1$	0.55	1	7	-4.13	-7.3	2.3×10^{4}	1.9×10^{4}	20	15.9
K4 $\varepsilon = 0.05$	0.14			-6.35				20	
K4 $\varepsilon = 0$	0	7.8	9	-8.33	-9.4	8×10^4	2.6×10^{4}	20	15.9

Таблица 2. Значения параметров \tilde{N}_d , A, B, C и θ^* для образцов калия K4 и K5 с различной концентрацией дислокаций, вычисленные при $E_{0L} = 1.41$ эВ и $E_{0L} = 0.11$ эВ, значения A^* , B^* , C^* , θ^*_U взяты из табл. 1 работы [9]

ли изотропной среды, эффективная константа связи $\left(E_{\text{eff}}^{\lambda}(\theta, \varphi)\right)^2$ является функцией углов θ и φ , которые определяются квадратами продольных и поперечных компонент векторов поляризаций. Как видно из рис. 1, они имеют довольно любопытный вид: для продольных фононов отклонение от изотропного распределения малы, они не превышает 10%. Однако для медленной поперечной моды величина $\left(E_{\text{eff}}^{\prime 2}(\theta, \varphi)\right)^2$ меняется достаточно резко за счет вклада продольной компоненты (кривая *3*), тогда как вклад сдвиговой компоненты остается практически изотропным (кривая *4*) (рис. 16). Для волновых векторов в плоскости грани куба максимальные величины до-

стигаются в направлениях типа $\theta = \pi/6 \pm \pi^* n/2$, минимальные — в направлениях типа $\theta = \pi/4 \pm \pi^* n/2$, при этом отношение максимальных значений к минимальным составляет 13.6. Для волновых векторов в диагональной плоскости максимальные величины $\left(E_{\rm eff}^{\prime 2}(\theta, \varphi)\right)^2$ достигаются в направлениях типа $\theta = \pm 0.274 + \pi^* n$, минимальные — в направлениях типа $\theta = \pi/4 \pm \pi^* n/2$, отношение максимальных значений к минимальных типа $\theta = \pi/4 \pm \pi^* n/2$, отношение максимальных значений к минимальным возрастает до 15.

Ранее [11, 12, 19–21] при расчете термоэдс увлечения предполагали, что интеграл электронфононных столкновений может быть разложен по параметру неупругости $Z_q^{\lambda} \ll 1$. Однако это



Рис. 1. Зависимости квадрата эффективной константы электрон-фононной связи $\left(\tilde{E}_{eff}^{\lambda}(\theta, \varphi)\right)^2$ в кристаллах калия для волновых векторов в плоскости грани куба: кривая 1 - для продольных фононов, кривая 2 - для медленной моды t_2 , кривая 3 - вклад продольной компоненты моды t_2 , кривая 4 - вклад сдвиговой компоненты моды t_2 , кривая 5 - сред-нее значение эффективной константы для моды t_2 .

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 121 № 10 2020

предположение некорректно. Дело в том, что в интеграл столкновений входят комбинации функций Ферми $f_0(\varepsilon_k \pm \hbar \omega_q^{\lambda}) = (\exp(y_k \pm Z_q^{\lambda}) + 1)^{-1},$ $y_k = (\varepsilon_k - \varepsilon_F)/k_BT$, и параметр неупругости $Z_q^{\lambda} = \hbar \omega_q^{\lambda} / (k_{\rm B}T)$ должен сравниваться с величиной y_k . Для электронов на уровне Ферми $y_k = 0$, а в пределах теплового размытия уровня Ферми $|y_k| \le 1$. Как следует из проведенного анализа, функция $\Phi(Z_q^{\lambda})$, определяющая распределение наиболее актуальные для термоэдс фононов, отлична от нуля в интервале $1 < Z_a^{\lambda} < 10$, и достигает максимума при $Z_q^{\lambda} = 4$. Поэтому неравенство $Z_a^\lambda \ll 1$ не выполняется, а степенные ряды по параметру Z_q^{λ} являются расходящимися. Более того, для актуальных фононов в области теплового размытия уровня Ферми $|y_{k}| \leq 1$ выполняется противоположное неравенство: $y_k < Z_q^{\lambda}$. Нами показано, что более корректный учет неупругости приводит к уменьшению термоэдс увлечения в 2.6 раза, по сравнению с теорией возмущений по этому параметру [11, 12, 19-21].

Зависимость типа $\alpha_{drag} \approx BT^3$ для кристаллов калия согласуется с низкотемпературной зависимостью термоэдс увлечения, для значительного числа металлов [6–10]. Естественно, что уменьшение концентрации дислокаций приводит к увеличению термоэдс увлечения, и максимальное значение коэффициент |*B*| достигает при $\tilde{N}_d = 0$. Этот случай представляет особый интерес, поскольку, во-первых, он позволяет сделать оценку максимальных значений термоэдс увлечения, в совершенных кристаллах калия без дислокаций. Коэффициент |*B*_{max}| определяется фазовыми скоростями (упругими модулями второго порядка и плотностью кристалла) и концентрацией электронов:

$$B_{\max} = \frac{15J_{3ne}}{en_{e0}(\pi)^4} \left[\frac{2(\pi)^2 (k_{\rm B})^4}{15\hbar^3} \right] \sum_{\lambda} \left\langle \left(\frac{\left\{ \tilde{V}_{g3}^{\lambda} n_{q3} \right\}}{\left(S^{\lambda}(\theta, \varphi) \right)^3} \right) \right\rangle.$$
(14)

В этом случае отношение вкладов колебательных мод в термоэдс увлечения имеет вид:

$$\alpha_{\rm drag}^{\prime 2} : \alpha_{\rm drag}^{\prime 1} : \alpha_{\rm drag}^{L} : \alpha_{\rm drag} = 0.78 : 0.184 : 0.0366 : 1.$$
(15)

Эти отношения с точностью до 0.1% совпадают с отношениями соответствующих вкладов в теплоемкость. Решеточная теплоемкость в Дебаевском приближении также следует зависимости *T*³:

$$C_{V} = \frac{2\pi^{2}k_{\rm B}^{4}}{15\hbar^{3}}T^{3}\left\{\sum_{\lambda}\left\langle\left(S^{\lambda}\right)^{-3}\right\rangle\right\}.$$
 (16)

Поэтому термоэдс увлечения в рассматриваемом случае может быть выражена через теплоемкость:

$$\alpha_{\rm drag}(T) \approx B_{\rm max} T^3 = \frac{C_V}{e n_{e0}} R_{\rm drag}, \quad R_{\rm drag} = \frac{15 J_{3ne}}{\left(\pi\right)^4} \times \sum_{\lambda} \left\langle \left(\frac{\left\{ \tilde{V}_{g3}^{\lambda} n_{q3} \right\}}{\left(S^{\lambda}(\theta, \varphi) \right)^3} \right) \right\rangle \right/ \left\langle \left\{ \sum_{\lambda} \left\langle \left(S^{\lambda} \right)^{-3} \right\rangle \right\}, \quad R_{\rm drag} \approx 0.31. \right.$$
(17)

Полученный выше вывод о доминирующей роли медленной поперечной моды в термоэдс увлечения имеет простое физическое объяснение. Ток увлечения определяется импульсом, передаваемым от неравновесных фононов к электронам, поэтому, чем больше импульс фонона при фиксированной энергии, тем больше его вклад в термоэдс увлечения. В связи с этим мода t_2 , имеющая минимальную фазовую скорость и, соответственно, максимальный волновой вектор

при фиксированном значении параметра Z_q^{λ} , вносит максимальный вклад в термоэдс (см. рис. 1 в [1]). Так, например, в направлениях типа [110] при одной и той же энергии фононов волновой вектор моды t_2 в 4 и 2.5 раз больше, чем для продольной и быстрой поперечной моды.

Далее сравним результаты расчета термоэдс волн с данными [9] при использовании эмпирической формулы (см. [10], формулу (4.18)):

$$\alpha = AT + BT^{3} + C \exp(-\theta_{U}/T).$$
(18)

Здесь первый член – вклад диффузионной термоэдс, второй — вклад нормальных процессов электрон-фононного рассеяния в термоэдс увлечения, а третий член определяет вклад процессов электрон-фононного переброса. В работе [9] все коэффициенты А, В, С и Ө* являлись подгоночными параметрами. Хотя в ней получено хорошее согласие температурных зависимостей полной термоэдс с данными эксперимента (см. [9], рис. 4). Однако такая подгонка не является корректной, поскольку для трех из четырех образцов калия К4 и К5 с различной концентрацией дислокаций коэффициенты |В| значительно превосходили предельно допустимую величину $|B_{\text{max}}| = 8.33 \text{ HB/K}^4$ (см. [9], табл. 1). Так, например, для образцов калия К4 $\varepsilon = 0 |B'| = 9.4 \text{ HB/K}^4 \text{ M K5 c} \varepsilon = 0.053 \text{ M} \varepsilon = 0 |B'| =$ = 10 и 12.2 нB/K⁴ (см. табл. 2). В нашей теории для определения полной термоэдс подгоночными параметрами являются коэффициенты А и С. Они использованы для подгонки результатов на концах экспериментального интервала 1.2 < T < 3.5 K. Температура активации процессов электрон-фононного переброса θ_U определяется фононным спектром, поэтому не должна варьироваться от образца к образцу. Ее общепринятое значение 20–23 К (см. [13, 22]). Поэтому для нее мы использовали

значение $\theta_U = 20$ К. Коэффициент *В* рассчитывали по формулам (14) и проверяли, согласно (9)– (13), при учете электрон-фононного увлечения за счет продольных и поперечных компонент колебательных мод. Использование значений $E_{0L} = 1.41$ эВ и $E_{0t} = 0.11$ эВ позволило согласовать температурные зависимости термоэдс с данными [9] и удовлетворить условию $|B| < |B_{max}|$ (см. рис. 2).

С определением константы Е_{0t} возникла нестандартная ситуация. Обычно при определении параметров нового механизма релаксации мы стараемся минимизировать все фоновые механизмы релаксации (рассеяние на дефектах, дислокациях и т.д.). Однако для совершенных кристаллов калия константы $\left(E_{\mathrm{eff}}^{\lambda}
ight)^2$ входят в числитель и знаменатель коэффициента **B**_{max} и взаимно сокращаются, и термоэдс уже не зависит от констант электрон-фононного взаимодействия (см. формулу (14)). Поэтому только наличие дислокаций позволило определить константу взаимодействия электронов с поперечными компонентами колебательных мод. Как видно из табл. 2, коэффициенты В существенно зависят от концентрации дислокаций. Так, например, для образца K4 с деформацией $\varepsilon = 0.1$ коэффициент B оказался в два раза меньше B_{max} . Это позволяет надеяться, что мы надежно определили константу взаимодействия электронов со сдвиговыми волнами. С увеличением концентрации дислокаций вклад продольных фононов в термоэдс увлечения в кристаллах калия возрастает, однако он остается существенно меньше вклада квазипоперечных фононов: так, например, при температуре 2 К для образца К5 с деформацией $\varepsilon = 0.053$ вклад α_{drag}^{L} составляет 5%, а для образца K4 с макси-мальной деформацией $\varepsilon = 0.1$ он возрастает до 7%.

Рассмотрим изменение соотношения различных вкладов в термоэдс. При температурах ниже 1 К роль диффузионного вклада возрастает, и при T == 0.5 К он уже в 3 раза больше фононного. В этом интервале процессы электрон-фононного переброса полностью выморожены. В интервале температур 1.5 < T < 2.5 К в термоэдс преобладает вклад фононного увлечения, обусловленный нормальными процессами электрон-фононного рассеяния. Так, например, при T = 2 К этот вклад на порядок величины превышает как диффузионный, так и вклад процессов электрон-фононного переброса. Поэтому в этом интервале процессами переброса можно пренебречь. Как это видно из температурных зависимостей полной термоэдс, при температурах 3-3.5 К, что соответствует минимуму термоэдс, вклады нормальных процессов электрон-фононного рассеяния и процессов переброса сравниваются. А при дальнейшем увеличении температуры уже доминируют процессы электрон-фононного переброса (см. [22]).



Рис. 2. Температурная зависимость термоэдс: для K4 $\varepsilon \approx 0.1 \ \tilde{N}_{d} = 0.4 \text{ и } \varepsilon \approx 0$ (кривые *1* и *2*) и K5 с $\varepsilon \approx 0.053 \ \tilde{N}_{d} = 0.14 \text{ и } \varepsilon \approx 0$ (кривые *1*а и *2*а). Символы – экспериментальные значения [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализирована роль сдвиговых волн в температурных зависимостях теплопроводности и термоэдс увлечения. Основные результаты можно сформулировать следующим образом.

1. Впервые учтено влияние сдвиговых волн на электрон-фононную релаксацию и термоэдс увлечения в металлах при низких температурах. Определена константа связи электронов со сдвиговыми компонентами колебательных мод в кристаллах калия.

2. Показано, что сдвиговые волны вносят значительный вклад в термоэдс увлечения. Он составляет от 28 до 40% термоэдс увлечения для различных образцов и в 4–6 раз превышает вклад продольных фононов.

3. Установлено, что в совершенных кристаллах калия без дислокаций отношение вкладов колебательных мод в термоэдс увлечения с точностью до 0.1% совпадает с соответствующими отношениями вкладов в теплоемкость. Поэтому она может быть выражена через решеточную теплоемкость.

4. Определена функция распределения по энергии наиболее актуальных для термоэдс фононов. Более точный учет неупругости электрон-фононного рассеяния приводит к уменьшению термоэдс увлечения в 2.6 раза, по сравнению линейным приближением.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема "Функция", № АААА-А19-119012990095-0).

1018

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кулеев И.И., Кулеев И.Г. Фокусировка фононов и анизотропия решеточной теплопроводности кристаллов калия при низких температурах // ФММ. 2018. Т. 119. С. 1203–1209.
- Кулеев И.И., Кулеев И.Г. Роль квазипродольных и квазипоперечных фононов в термоэдс увлечения кристаллов калия при низких температурах // ЖЭТФ. 2019. Т. 156. С. 56–70.
- Kuleyev I.I., Kuleyev I.G. Drag thermopower in nanowires and bulk potassium crystals under the conditions of competition between the boundary and bulk mechanisms of phonon relaxation // J. Phys.: Cond. Matt. 2019. V. 31. 375701(13 pp).
- Кулеев И.И., Кулеев И.Г. Влияние анизотропии упругой энергии на электрон-фононное увлечение и температурные зависимости термоэдс в кристаллах калия при низких температура // ФММ. 2019. Т. 120. С. 1129–1135.
- Кулеев И.Г., Кулеев И.И., Бахарев С.М., Устинов В.В. Фокусировка фононов и фононный транспорт в монокристаллических наноструктурах. "Издательство УМЦ УПИ", Екатеринбург. 2018. 256 с.
- 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. 334–358.
- 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. 41–59.
- Stinson M.R., Fletcher R., Leavens C.R. Thermomagnetic and thermoelectric properties of potassium // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 3970–3990.
- Fletcher R. Scattering of phonons by dislocations in potassium // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 3042–3051.

- Blatt F.J., Schroeder P.A., Foiles C.L., Greig D. Thermoelectric power of metals. New York and London: Plenum press. 1976. 264 c.
- 11. Займан Дж. Электроны и фононы. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 488 с.
- 12. Блатт Ф. Физика электронной проводимости в твердых телах. М.: Изд-во ИЛ, 1971. 470 с.
- 13. Zyman J.M. The thermoelectric power of the alkali metals at low temperatures // Phil. Mag. 1959. V. 4. P. 371–379.
- Herring C., Vogt E. Transport and Deformation-Potential Theory for Many-Valley Semiconductors with Anisotropic Scattering // Phys. Rev. 1956. V. 101. P. 944–961.
- 15. *Кардона П.Ю.М.* Основы физики полупроводников, М.: Физматлит., 2002. 560 с.
- Федоров Ф.И. Теория упругих волн в кристаллах. М.: Наука, 1965. 386 с.
- 17. *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.
- Truel B., Elbaum C., Chick B.B. Ultrasonic methods in solid state physics. Academic Press, N.Y.–London. 1969. 307 c.
- Гуревич Л.Э. Термоэлектрические свойства проводников. I // ЖЭТФ. 1946. Т. 16. С. 193.
- 20. *Herring C*. Theory of the Thermoelectric Power of Semiconductors // Phys. Rev. 1954. V. 96. P. 1163.
- 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.
- Ekin J.W., Maxfield B.W. Electrical Resistivity of Potassium from 1 to 25 K // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. P. 4215–4225.