

РОЛЬ КВАЗИПРОДОЛЬНЫХ И КВАЗИПОПЕРЕЧНЫХ ФОНОНОВ В ТЕРМОЭДС УВЛЕЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ КАЛИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

И. И. Кулеев , И. Г. Кулеев*

*Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 17 июля 2018 г.,
после переработки 18 января 2019 г.
Принята к публикации 6 февраля 2019 г.

Исследовано влияние анизотропии упругой энергии на электрон-фононное увлечение и термоэлектрические явления в кристаллах калия. Показано, что при низких температурах, когда диффузное рассеяние фононов на границах является доминирующим механизмом релаксации, фокусировка приводит к анизотропии термоэдс увлечения. С увеличением сечения образца конкуренция граничного и объемных механизмов релаксации фононов приводит к немонотонному изменению анизотропии термоэдс увлечения: при переходе от режима кнудсеновского течения фононного газа она сначала возрастает от 16 % до 30 %, а затем исчезает при переходе к объемным образцам. Изучена роль квазипродольных и квазипоперечных фононов в термоэдс увлечения в кристаллах калия при низких температурах. Показано, что вклад медленных квазипоперечных фононов в термоэдс увлечения объемных кристаллов калия на порядок величины превышает вклад квазипродольных фононов. Поэтому модель изотропной среды не может дать адекватного описания электрон-фононного увлечения в металлах. Необходимо учитывать влияние анизотропии упругой энергии на спектр и вектора поляризации фононов.

DOI: 10.1134/S004445101907006X

1. ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–4] были измерены термоэлектрические эффекты в щелочных металлах при низких температурах, а также проанализировано влияние электрон-фононного увлечения на термоэдс. Полученные результаты, как и термоэдс увлечения в других металлах, интерпретировались в модели изотропной среды [1–5]. В этой модели полагается: (1) спектр фононов изотропный, направления групповой и фазовой скоростей фононов совпадают, и эффект фокусировки отсутствует; (2) все колебательные моды являются чисто продольными или чисто поперечными модами. В этой модели только продольные фононы могут взаимодействовать с электронами и участвовать в электрон-фононном увлечении [6–9]. В упруго анизотропных кристаллах спектр фононов является анизотропным, групповые и фазовые скорости фононов неколлинеарны, что

приводит к фокусировке фононов и, соответственно, к анизотропии теплопроводности [10–15]. Второй эффект связан с влиянием анизотропии упругой энергии на вектора поляризации фононов. Поскольку в упруго анизотропных кристаллах распространяются квазипродольные и квазипоперечные фононы, которые имеют отличную от нуля продольную компоненту [16,17], в рамках стандартной теории потенциала деформации все колебательные моды могут взаимодействовать с электронами [6–9]. В связи с этим при анализе термоэдс увлечения, во-первых, необходимо учитывать анизотропию спектра фононов, которая приводит к фокусировке колебательных мод, и анизотропии теплопроводности и термоэдс [10–15]. А во-вторых, в отличие от модели изотропной среды, мы должны рассчитать вклады всех колебательных мод в электрон-фононное увлечение. Результат этого анализа оказался неожиданным: для объемных кристаллов калия вклад медленных квазипоперечных фононов в термоэдс увлечения на порядок величины превышает вклад продольных фононов. Очевидно, что модель изотропной среды не является корректной для описания

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

электрон-фононного увлечения в металлах и его влияния на термоэдс и термомагнитные явления.

Впервые влияние неравновесности фононной системы на термоэдс металлов было рассмотрено Гуревичем [18]. Херринг [19] развил теорию термоэлектрических явлений в полупроводниках и объяснил экспериментальные данные Джебола и Халла [20], обнаруживших эффект электрон-фононного увлечения в германии. В дальнейших исследованиях термоэдс увлечения в полупроводниках и металлах в работах [21–24], а также монографиях [6–9] для подсистемы фононов в неравновесной электрон-фононной системе использовалась модель изотропной среды. Влияние анизотропии упругой энергии кристалла на спектр, вектора поляризации и распространение фононов не рассматривалось. Эти эффекты были впервые учтены в работе [25] при расчете термоэдс увлечения в бесщелевом полупроводнике HgSe:Fe. Показано, что при достаточно низких температурах фокусировка фононов приводит к анизотропии термоэдс увлечения. Однако бесщелевые полупроводники HgSe:Fe являются не очень удобным объектом для исследования анизотропии термоэдс увлечения, так как концентрация примесей железа в них достаточно велика ($N_{\text{Fe}} = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) и рассеяние фононов на дефектах и примесях доминирует вплоть до температуры 0.4 К, поэтому имеются большие трудности для реализации режима кнудсеновского течения фононного газа, поскольку нельзя пренебречь рассеянием фононов на примесях. Более удобной системой для анализа влияния фокусировки фононов на термоэлектрические эффекты являются кристаллы щелочных металлов Li, Na, K. Они обладают кубической симметрией, упругая энергия определяется тремя модулями упругости, а спектр электронов проводимости считается изотропным. Поскольку кристаллы Li и Na при температурах ниже 36 К испытывают мартенситный переход из ОЦК в ГПУ и при более низких температурах они представляют двухфазную систему, основное внимание уделено исследованию термоэдс увлечения в кристаллах калия.

Целью настоящей работы является исследование влияния анизотропии упругой энергии на электрон-фононное увлечение в нанопластинах и объемных кристаллах калия при низких температурах. Анализ динамических характеристик упругих волн в кубических кристаллах показал, что вклад поперечной компоненты в квазипродольные колебания в кубических кристаллах мал, и им можно пренебречь [17]. Вклад продольных компонент в квазипоперечные моды не является малым: его максималь-

ное значение для медленной поперечной моды составляет 14 % и 16.5 % для кристаллов Si и Ge [17] и достигает, согласно нашим оценкам, 30 %, 70 % и 60 %, соответственно для кристаллов K, Na и Li. Расчет вкладов различных мод в термоэдс увлечения в режиме кнудсеновского течения фононного газа показал, что для кристаллов калия медленные квазипоперечные фононы для большинства направлений вносят преобладающий вклад в электрон-фононное увлечение, значительно превышающий вклад продольных фононов. Исключение составляют направления, близкие к направлениям фокусировки продольных фононов [111], где их вклад становится большим в полтора раза.

В работе [4] исследовались образцы с прямоугольным сечением $D \times W = 0.15 \times 0.5 \text{ см}^2$ и длиной $L = 3.8 \text{ см}$. Мы зафиксировали температуру 2 К, параметры образцов $\mu = W/D = 3.3$ и $k_0 = L/2D = 12.15$ и проанализировали зависимости термоэдс от толщины пластинок D в интервале от 50 нм до 1 см. В этом случае при $D = 0.15 \text{ см}$ получаем образцы калия, исследованные в работе [4]. Это позволяет сравнить результаты расчета термоэдс с экспериментальными данными. Согласно [4], актуальными при низких температурах механизмами релаксации фононов являются рассеяния на электронах, дислокациях и изотопическом беспорядке. Учет этих механизмов позволил получить оценки геометрических параметров нанопластинок, при которых кнудсеновское течение фононного газа может быть реализовано. Проведенный анализ показал, что с увеличением толщины пластинки роль объемных механизмов релаксации возрастает, а анизотропия вкладов в термоэдс от фононов различных поляризаций убывает. Однако благодаря более сильному рассеянию продольных фононов на электронах, их относительный вклад в термоэдс убывает, тогда как вклады медленных и быстрых квазипоперечных мод возрастают. В результате анизотропия полной термоэдс увлечения изменяется немонотонным образом: при переходе от режима кнудсеновского течения фононного газа она сначала возрастает, достигает максимума, затем при переходе к режиму объемных механизмов релаксации исчезает. Этот новый эффект в анизотропии термоэдс увлечения, обусловленный конкуренцией граничного и объемных механизмов релаксации фононов различных поляризаций, открывает новые перспективы для экспериментальных исследований электрон-фононного увлечения в металлах. Для образцов калия с $D = 0.15 \text{ см}$, исследованных в [4], рассеяние фононов на границах становится неэффективным, доминируют объ-

емные механизмы релаксации и термоэдс уже не зависит от геометрических параметров образцов. В этом случае вклад медленных квазипоперечных фононов оказался на порядок величины больше вклада продольных фононов. Однако наиболее впечатляющий результат дал анализ вкладов квазипоперечных фононов в термоэдс увлечения в объемных кристаллах калия, свободных от дислокаций: суммарный вклад квазипоперечных мод, который ранее не учитывался (см. [1–5]), достигает 96%. Очевидно, что модель изотропной среды не является корректной для описания электрон-фононного увлечения в металлах.

В настоящей работе нам удалось не только сделать существенный шаг вперед в изучении эффектов, обусловленных влиянием анизотропии упругой энергии на электрон-фононное увлечение в металлах, но и проанализировать связь низкотемпературных асимптотик термоэдс и решеточной теплопроводности с механизмами релаксации фононов. Обобщение экспериментальных данных по исследованию термоэлектрических явлений в металлах привел авторов монографии [5] к выводу о том, что при низких температурах термоэдс увлечения в металлах следует асимптотике $\alpha \approx AT + BT^3$ (см. формулу (4.18) в [5]), причем первый член соответствует диффузионной термоэдс, а второй — термоэдс увлечения. Такая асимптотика использовалась для щелочных и благородных металлов, а также ряда других металлов (см. [1–5]). В отличие от [5] мы рассмотрели режим кнудсеновского течения фононного газа, когда доминирует рассеяние фононов на границах образца. Показано, что в этом случае термоэдс увлечения $\alpha_{drag}(T)$ и решеточная теплопроводность $\kappa(T)$ в щелочных металлах будут анизотропными и следовать зависимостям

$$\alpha_{drag} \approx B_2 T^4, \quad \kappa(T) \approx C T^3.$$

Из полученных формул следует, что при доминирующей роли объемных механизмов релаксации фононов на электронах или на дислокациях термоэдс увлечения и решеточная теплопроводность в калии следуют асимптотикам $\alpha_{drag}(T) \approx AT^3$ и $\kappa(T) \approx BT^2$, будут изотропными и не зависят от геометрических параметров образцов.

Для того чтобы излишне не усложнять анализ новых эффектов, мы ограничимся учетом только анизотропии, связанной с подсистемой фононов. 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, волновой вектор которых существенно меньше дебаевского волнового вектора q_D [6–9]. В связи с этим для фононов мы воспользуемся моделью анизотропного континуума [16]. В этой модели упругая энергия кубического кристалла определяется тремя модулями упругости второго порядка c_{11} , c_{12} , c_{44} . Решение уравнений Кристоффеля позволяет определить спектр и векторы поляризации акустических мод аналогично [17] и проанализировать влияние упругой анизотропии на увлечение электронов фононами.

2. ФОКУСИРОВКА И ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОНОНОВ В КРИСТАЛЛАХ КАЛИЯ

Прежде чем переходить к анализу термоэдс увлечения, рассмотрим динамические характеристики и фокусировку фононов в кристаллах калия. В модели анизотропного континуума [16, 17] спектр фононов с поляризацией λ при $q \ll q_D$ может быть представлен в виде $\omega_q^\lambda = S^\lambda(\theta, \varphi) q$. Фазовая скорость $S^\lambda(\theta, \varphi)$, определяющая анизотропию спектра, зависит от угловых переменных θ и φ вектора \mathbf{q} . В системе координат по ребрам куба, она определена в работе [17]. Индексы поляризации фононов λ выберем следующим образом: индекс L будет соответствовать продольным фононам, а t_1 и t_2 — соответственно «быстрой» и «медленной» поперечным колебательным модам. Векторы поляризаций фононов определяются выражениями [17]

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

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

$$k = \frac{c_{12} + c_{44}}{c_{11} - c_{44}},$$

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 [17]). Значения модулей упругости второго порядка при $T = 4.2$ К взяты из работы [26]. Следует отметить, что величины параметров анизотропии $k - 1$ в щелочных кристаллах

Таблица. Модули упругости второго порядка c_{ij} , плотность ρ , параметр анизотропии $k - 1$ для кристаллов калия, HgSe:Fe и Si

Соединение	c_{11} , 10^{12} дин/см ²	c_{12} , 10^{12} дин/см ²	c_{44} , 10^{12} дин/см ²	ρ , г/см ³	$k - 1$	$\langle\langle \mathbf{e}^L \cdot \mathbf{n} \rangle\rangle^2$	$\langle\langle \mathbf{e}^{t1} \cdot \mathbf{n} \rangle\rangle^2$	$\langle\langle \mathbf{e}^{t2} \cdot \mathbf{n} \rangle\rangle^2$
HgSe:Fe	0.69	0.51	0.23	8.26	0.61	0.99	$6.7 \cdot 10^{-4}$	$7.0 \cdot 10^{-3}$
Si	1.677	0.65	0.804	2.33	0.67	0.99	$7.5 \cdot 10^{-4}$	$7.9 \cdot 10^{-3}$
K	0.0457	0.0374	0.0263	0.91	2.284	0.965	0.0028	0.0323

значительно превышают значения для Si и HgSe:Fe (см. таблицу), поэтому фокусировка фононов в кристаллах калия существенно отличается от фокусировки в полупроводниковых кристаллах.

Что касается векторов поляризации, то для медленной моды скалярное произведение $\langle\langle \mathbf{e}^{t2} \cdot \mathbf{n} \rangle\rangle$ обращается в нуль для симметричных направлений, а его максимальное значение составляет 14% для кристаллов Si и увеличивается до 28% для калия. Усредненные величины $\langle\langle \mathbf{e}^{t2} \cdot \mathbf{n} \rangle\rangle^2$, входящие в константу электрон-фононного взаимодействия при переходе от кристаллов Si и HgSe:Fe к калию увеличиваются более, чем в четыре раза (см. таблицу). Это приводит к значительному увеличению вклада квазипоперечной моды в термоэдс увлечения. Для быстрой поперечной моды усредненные величины $\langle\langle \mathbf{e}^{t1} \cdot \mathbf{n} \rangle\rangle^2$ оказываются на порядок меньше, чем для моды t_2 , поэтому следует ожидать, что вклад этой моды в термоэдс увлечения будет мал, тогда как для продольных фононов в рассматриваемых кристаллах этот фактор мало отличается от единицы.

Направления переноса энергии и фокусировка фононов определяется групповыми скоростями фононов, которые могут быть представлены в виде [14, 27]

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

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. Векторы \mathbf{n} , \mathbf{e}_θ и \mathbf{e}_φ образуют взаимно ортогональную тройку единичных векторов. Проанализируем анизотропию длин свободного пробега для всех акустических мод в кристаллах калия аналогично тому, как это было сделано в работах [13, 14] для образцов

Si с квадратным сечением. Анализ угловых зависимостей длин свободного пробега фононов в режиме кнудсеновского течения фононного газа позволяет сделать качественные оценки анизотропии термоэдс увлечения в металлах. Дело в том, что чем больше длина свободного пробега относительно рассеяния фононов на границах образца, тем больше вероятность электрона столкнуться с неравновесным фононом и получить дополнительный импульс от градиента температуры. Поэтому термоэдс увлечения должна иметь максимальные значения в направлениях максимумов длин пробега, которые обычно совпадают с направлениями фокусировки для рассматриваемых мод [13, 14, 25].

В образцах Si длины свободного пробега для каждой моды достигают максимальных значений в направлениях фокусировки, причем в этих направлениях они превышают длины пробега фононов остальных мод (см. [13, 14]). Однако в кристаллах калия из-за аномально больших величин параметра анизотропии $k - 1$ абсолютные максимумы длин пробега для моды t_2 достигаются не в направлениях фокусировки, а в направлениях, соответствующих групповым скоростям в точках нулевой кривизны на изоэнергетических поверхностях при углах $\theta_{max} = 0.58 \pm (\pi/2)n$. А в направлениях фокусировки реализуются локальные минимумы длин пробега, значения которых оказываются на 23% меньше. Минимумы длин пробега моды t_2 реализуются для Si в направлениях типа [110], а для калия — в направлениях типа [111]. Наибольшую анизотропию проявляет вклад продольных фононов: отношение длин пробега в направлениях фокусировки [111] и дефокусировки [100] равно 2.33.

Если главную роль в электрон-фононном увлечении будут играть продольные фононы, то максимальные значения термоэдс при достаточно низких температурах должны наблюдаться в направлениях типа [111], а минимальные значения в направлениях их дефокусировки — [100]. Если главную роль в

электрон-фононном увлечении (как это имеет место для теплопроводности) будет играть медленная квазипоперечная мода, то максимальные значения термоэдс при достаточно низких температурах должны наблюдаться в направлениях групповых скоростей в точках нулевой кривизны. Следует отметить, что соотношение этих вкладов (а также положение максимумов) в значительной степени будут определяться величинами констант деформационного взаимодействия электронов с фононами и факторами $(\mathbf{e}^\lambda \cdot \mathbf{n})^2$.

3. ВЛИЯНИЕ ФОКУСИРОВКИ НА РЕЛАКСАЦИЮ ИМПУЛЬСА КВАЗИЧАСТИЦ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЙ СИСТЕМЕ

Вычислим поток заряда, обусловленный действием электрического поля ($\mathbf{E} = \{E_x, 0, 0\}$) и градиента температуры $\nabla T = (\nabla_x T, 0, 0)$, в металле с изотропным законом дисперсии носителей тока. Исходим из системы кинетических уравнений для неравновесных электронной $f(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ и фононной $N^\lambda(\mathbf{q}, \mathbf{r})$ функций распределения и интегралов столкновений электронов с фононами (см. [21–25]). Ограничимся линейным приближением по внешним возмущениям и представим функции распределения электронов и фононов в виде локально равновесных частей $f_0(\varepsilon_k)$ и $N_{q\lambda}^0$ и неравновесных добавок к ним $\delta f_{\mathbf{k}}$ и $g^\lambda(\mathbf{q})$. Линеаризуем интегралы столкновений по этим добавкам, тогда для неравновесных функций получим (см. подробнее [25]):

$$\begin{aligned} \delta f_{\mathbf{k}} &= \delta f_{\mathbf{k}}^{(1)} + \delta f_{\mathbf{k}}^{(eph)}, \\ \delta f_{\mathbf{k}}^{(1)} &= e\tau_e(\varepsilon_k) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_k} \right) \times \\ &\quad \times \left(\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \left(\mathbf{E} + \frac{k_B}{e} \left(\frac{\varepsilon_k - \zeta}{k_B T} \right) \nabla T \right) \right), \quad (3) \\ \delta f_{\mathbf{k}}^{(eph)} &= -\tau_e(\varepsilon_k) I_{eph} (f_0(\varepsilon_k), g^\lambda(\mathbf{q})), \\ \tau_e(\varepsilon_k) &= -[v_{ei}(k) + v_{eph}(k)]^{-1}. \end{aligned}$$

Здесь $\tau_e(\varepsilon_k)$ — полное время релаксации электронов, $v_{ei}(k)$ — скорость релаксации электронов на примесях [8, 9], $v_{eph}(k)$ — скорость релаксации электрона на фононах в модели анизотропного континуума [25]:

$$v_{eph}(k) = \frac{m}{8\pi^2 \hbar^3 (k)^3} \sum_{\pm} \int_0^{2k \pm q_0} (Z_q^\lambda)^5 dZ_q^\lambda \times \\ \times \int_0^{2\pi} d\varphi_q |C_0^\lambda|^2 (qT\lambda)^5 N_{q\lambda}^0 (N_{q\lambda}^0 + 1) \Phi_\lambda^\pm(\varepsilon_k, q), \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \Phi_\lambda^\pm(\varepsilon_k, q) &= \pm \left[\frac{f(\varepsilon_{\mathbf{k} \pm \hbar\omega_q^\lambda}) - f(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{f_0(1 - f_0)} \right] \left[1 \mp \frac{q_0^\lambda(\theta, \varphi)}{q} \right], \\ q_T^\lambda &= \frac{k_B T}{\hbar S^\lambda(\theta, \varphi)}, \quad Z_q^\lambda = \frac{q}{q_T^\lambda}, \\ q_0^\lambda(\theta, \varphi) &= \frac{2m_e S_0^\lambda(\theta, \varphi)}{\hbar}, \end{aligned}$$

где $N_{q\lambda}^0$ — функция Планка. Неравновесную функцию $\delta f_{\mathbf{k}}$ мы разбили на две части. Функция $\delta f_{\mathbf{k}}^{(1)}$ обусловлена непосредственным действием электрического поля и градиента температуры на систему электронов, она имеет известный вид [8, 9]. Второй член $\delta f_{\mathbf{k}}^{(eph)}$ учитывает передачу импульса от неравновесных фононов к электронам и обуславливает эффект увлечения [25]:

$$\begin{aligned} \delta f_{\mathbf{k}}^{(eph)} &= -\tau_e(\varepsilon_k) \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} |C_q^\lambda|^2 g^\lambda(\mathbf{q}) \times \\ &\quad \times \{ [f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})] \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_q^\lambda) - \\ &\quad - [f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}} - f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}))] \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_q^\lambda) \}. \quad (5) \end{aligned}$$

Здесь $|C_q^\lambda(\theta, \varphi)|^2 = (C_0^\lambda(\theta, \varphi))^2 q$, $(C_0^\lambda(\theta, \varphi))^2 = E_{0\lambda}^2 (\mathbf{e}^\lambda(\theta, \varphi) \cdot \mathbf{n})^2 \times \hbar/S^\lambda(\theta, \varphi)\rho$, $E_{0\lambda}$ — константа деформационного потенциала, для щелочных металлов $E_{0\lambda} \approx (2/3)\varepsilon_F$ [6]. Для неравновесной функции фононов $g^\lambda(\mathbf{q})$ в низкотемпературной области можно пренебречь влиянием ангармонических процессов фонон-фононного рассеяния и ограничиться диффузионным приближением, тогда получим

$$g^\lambda(\mathbf{q}) = -\frac{N_{q\lambda}^0 (N_{q\lambda}^0 + 1)}{v_{ph}^\lambda(q)} \frac{\hbar\omega_q^\lambda}{k_B T^2} (\mathbf{V}_g^\lambda \nabla T), \quad (6)$$

$$v_{ph}^\lambda(q) = v_{phB}^\lambda(q) + v_{phI}^\lambda(q) + v_{phd}^\lambda(q) + v_{phe}^\lambda(q).$$

Здесь $\mathbf{V}_g^\lambda = \partial\omega_q^\lambda/\partial\mathbf{q}$ — групповая скорость фонона с поляризацией λ . Полная скорость релаксации фононов $v_{ph}^\lambda(q)$ включает рассеяние на границах образца $v_{phB}^\lambda(q)$, дислокациях $v_{phd}^\lambda(q)$, электронах $v_{phe}^\lambda(q)$ и изотопическом беспорядке $v_{phI}^\lambda(q)$. В отличие от ранее выполненных исследований мы проанализируем влияние фокусировки фононов на электрон-фононное увлечение, а также роль квазипоперечных фононов в термоэдс увлечения.

4. ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ УПРУГОЙ ЭНЕРГИИ НА ТЕРМОЭДС УВЛЕЧЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ

Релаксация импульса электронной подсистемы обеспечивается резистивными процессами рассеяния — рассеянием электронов на примесях и дефектах. Механизмы электрон-фононной релаксации, характеризующиеся частотами v_{eph} и v_{phe} , приводят к перераспределению импульса внутри электрон-фононной системы. Перенормировку термоэдс за счет взаимного увлечения электронов и фононов мы не рассматриваем. Обусловлено это тем, что такие эффекты, как термоэдс и теплопроводность находятся 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 передача импульса упорядоченного движения электронов в фононную подсистему мала и влиянием неравновесности электронов на электроны через подсистему фононов можно пренебречь [21–23]. С другой стороны, при наличии градиента температуры существует стационарный поток фононов от горячего конца образца к холодному и передача импульса упорядоченного движения фононов электронам в значительной степени определяет величины термоэдс. Разделим ток проводимости \mathbf{j} на две части, пропорциональные неравновесным добавкам $\delta f_{\mathbf{k}}^{(1)}$ и $\delta f_{\mathbf{k}}^{(eph)}$:

$$\mathbf{j} = -\frac{2e}{V} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \left(\delta f_{\mathbf{k}}^{(1)} + \delta f_{\mathbf{k}}^{(eph)} \right) = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_{drag}. \quad (7)$$

Подстановка выражений (5), (6) в (7) дает

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_1 &= \sigma_{xx} E_x - \beta_{xx} \nabla_x T, \quad \sigma_{xx} = \frac{e^2 n_e \langle \tau(x) \rangle}{m_F}, \\ n_e &= \frac{(k_F)^3}{3(\pi)^2}, \quad \langle \tau(x) \rangle = \int_0^\infty dx \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) x^{3/2} \tau(x), \\ x &= \left(\frac{k}{k_F} \right)^2, \quad \beta_{xx} = \frac{k_B}{e} \sigma_{xx} \left(\frac{\pi^2 k_B T}{3\varepsilon_F} \right) A_{dif}, \\ A_{dif} &= \varepsilon_F \frac{d}{d\varepsilon} \left[\ln \left(\frac{k^3(\varepsilon) \tau(\varepsilon)}{m(\varepsilon)} \right) \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F}, \\ \mathbf{j}_{drag} &= -\beta_{drag} \nabla_r T. \end{aligned} \quad (8)$$

Подставим (3) и (5) в (7) и получим исходное выражение для тока увлечения:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{drag} &= \frac{2e}{V} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \tau_e(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} |C_{\mathbf{q}}^\lambda|^2 g_\lambda(\mathbf{q}) \times \\ &\times \{ [f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})] \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}^\lambda) - \\ &- [f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})] \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}^\lambda) \} = \\ &= -\beta_{drag} \nabla_r T. \end{aligned} \quad (9)$$

Из условия $\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_{drag} = 0$ для термоэдс находим

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha_{dif} + \alpha_{drag} = \frac{\beta_{xx}^{dif} + \beta_{drag}}{\sigma_{xx}}, \\ \alpha_{dif} &= \frac{\beta_{xx}^{dif}}{\sigma_{xx}} = \frac{k_B}{e} \left(\frac{\pi^2 k_B T}{3\varepsilon_F} \right) A_{dif}. \end{aligned} \quad (10)$$

В условиях сильного вырождения диффузионная термоэдс α_{dif} является величиной первого порядка малости по параметру вырождения $k_B T / \varepsilon_F \ll 1$.

В отличие от работ [17–19] релаксацию импульса фононов в неравновесной электрон-фононной системе мы учитываем, не ограничиваясь линейным приближением по параметру неупругости. Предполагая спектр электронов изотропным, вычислим угловые интегралы по волновым векторам электронов в (9) и снимем δ -функции в законах сохранения энергии для процессов поглощения (+) и испускания (–) фононов в электрон-фононных столкновениях. Детали соответствующих выкладок для вырожденных полупроводниках приведены в [25], поэтому их здесь мы не воспроизводим, а ограничимся конечным выражением, затем конкретизируем некоторые детали для металлов. Определим ток увлечения $\mathbf{j}_{drag} = -\beta_{drag} \nabla_r T$ и из условия равенства полного тока через образец $\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_{drag} = 0$ находим термоэдс фононного увлечения:

$$\begin{aligned} \alpha_{drag} &= \frac{k_B}{e} \sum_{\lambda, \pm} \left(\frac{3}{8\pi} \right) \int d\Omega_{\mathbf{q}} \times \\ &\times \left\{ \int_0^{Z_{2k_F+q_0}^\lambda} (Z_q^\lambda)^3 dZ_q^\lambda \left(\frac{v_{eph0}^\lambda(k_F, q_T^\lambda)}{v_{ph}^\lambda(q)} \right) \times \right. \\ &\times \delta^\lambda(\theta, \varphi) \operatorname{th} \left(\frac{Z_q^\lambda}{2} \right) (Z_q^\lambda - \delta^\lambda) \{ \tilde{V}_{g3}^\lambda n_{g3} \} + \\ &+ \int_0^{Z_{2k_F-q_0}^\lambda} (Z_q^\lambda)^3 dZ_q^\lambda \left(\frac{v_{eph0}^\lambda(k_F, q_T^\lambda)}{v_{ph}^\lambda(q)} \right) \delta^\lambda(\theta, \varphi) \times \\ &\times \operatorname{th} \left(\frac{Z_q^\lambda}{2} \right) (Z_q^\lambda + \delta^\lambda) \{ \tilde{V}_{g3}^\lambda n_{g3} \} \left. \right\}, \\ \delta^\lambda(\theta, \varphi) &= \frac{2m_F (S^\lambda(\theta, \varphi))^2}{k_B T} = \frac{T_\delta^\lambda(\theta, \varphi)}{T}; \\ d\Omega_{\mathbf{q}} &= \sin \theta d\theta d\varphi. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь \tilde{V}_{g3}^λ и n_{g3} — проекции групповой скорости и единичного волнового вектора фонона на направление градиента температур. В коэффициенте α_{drag} мы выделили $v_{eph0}^\lambda(k_F, q_T^\lambda)$ — скорость релаксации электрона с импульсом k_F на тепловом фононе с импульсом q_T^λ :

$$v_{eph0}^\lambda(k_F, q_T^\lambda) = \frac{m_F(C_0^\lambda)^2}{2\pi\hbar^3 k_F^3} (q_T^\lambda)^5 N_{q\lambda}^0 (N_{q\lambda}^0 + 1),$$

$$q_T^\lambda = \frac{k_B T}{\hbar S^\lambda(\theta, \varphi)}, \quad Z_q^\lambda = \frac{q}{q_T^\lambda} = \frac{\hbar\omega_q^\lambda}{k_B T}. \quad (12)$$

В предельном случае сильного вырождения ($\varepsilon_k = \varepsilon_F$) мы выделили в явном виде члены, соответствующие поглощению (+) и испусканию (−) фонона и представили функцию $\Phi_\lambda^\pm(\varepsilon_k, q)$ в виде

$$\Phi_\lambda^\pm(\varepsilon_F, q) = 2 \operatorname{th} \left(\frac{Z_q^\lambda}{2} \right) \frac{Z_q^\lambda \mp \delta^\lambda}{Z_q^\lambda}.$$

В работах [3, 4] исследования термоэдс и теплопроводности проводились на кристаллах калия с параметрами: концентрацией электронов $n_e = 1.4 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $k_F = 0.75 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$, эффективной массой $m_F \approx 1.1m_0$ (m_0 — масса свободного электрона) и энергией Ферми $\varepsilon_F = 2.12 \text{ эВ}$, $\rho \approx 0.91 \cdot 10^8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, а $E_{0\lambda} \approx (2/3)\varepsilon_F = 1.41 \text{ эВ}$. Из значений фазовых скоростей ($S_L^{[100]} = 224 \cdot 10^6 \text{ см/с}$ и $S_t^{[100]} = 1.7 \cdot 10^5 \text{ см/с}$) следует, что величина q_0 на три порядка меньше, чем $2k_F$, поэтому в верхнем пределе интегрирования (11) мы можем пренебречь добавкой $\pm q_0$. Тогда для коэффициента α_{drag} получим

$$\alpha_{drag} = \frac{k_B}{e} \sum_\lambda \left(\frac{3}{4\pi} \right) \int d\Omega_q \int_0^{T_F^\lambda(\theta, \varphi)/T} (Z_q^\lambda)^4 \times$$

$$\times \operatorname{th} \left(\frac{Z_q^\lambda}{2} \right) dZ_q^\lambda \left(\frac{v_{eph0}^\lambda(k_F, q_T^\lambda)}{v_{ph}^\lambda(q)} \right) \times \quad (13)$$

$$\times \left(\frac{T_\delta^\lambda}{T} \right) \{ \tilde{v}_{g3}^\lambda n_{g3} \}, \quad T_\delta^\lambda = \frac{2m_F (S^\lambda(\theta, \varphi))^2}{k_B}.$$

Здесь $T_F^\lambda(\theta, \varphi) = 2\hbar k_F S^\lambda(\theta, \varphi)/k_B$. В выражении (13) верхний предел интегрирования будет определяться 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 ($T_F^{[100]L} = 258 \text{ К}$ и $T_F^{[100]t} = 196 \text{ К}$), при температурах порядка 1 К мы можем распространить верхний предел интегрирования в (13) до бесконечности. Для дальнейших оценок и анализа температурных зависимостей термоэдс в калии мы учтем актуальные в низкотемпературной области механизмы релакса-

ции фононов: рассеяние на границах образца, дислокациях, электронах и дефектах (изотопическом беспорядке). Для этих механизмов скорость релаксации может быть представлена в виде

$$v_{ph}^\lambda(q, \theta, \varphi) = v_{phB}^\lambda(\theta, \varphi) + \frac{k_B T}{\hbar} [v_{phd}^{*\lambda}(\theta, \varphi) + v_{phe}^{*\lambda}(\theta, \varphi)] + v_{phi}^{*\lambda}(q, \theta, \varphi). \quad (14)$$

Здесь $v_{phB}^\lambda(\theta, \varphi)$ — скорость релаксации фононов на границах (см. [13, 14]),

$$v_{phd}^{*\lambda}(\theta, \varphi) = Ab^2 N_d,$$

$$v_{phe}^{*\lambda}(\theta, \varphi) \cong \frac{m_F^2}{\hbar^4} \frac{E_{0\lambda}^2}{2\pi \cdot S^\lambda(\theta, \varphi)\rho} (\mathbf{e}^\lambda(\theta, \varphi) \cdot \mathbf{n})^2$$

— безразмерные величины. Согласно [4], $A \approx 1$, $b \approx 4.5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ — вектор Бюргерса, $N_d = 10^{11} \tilde{N}_d \text{ см}^{-3}$ концентрация дислокаций. \tilde{N}_d является подгочным параметром для образцов с различной степенью деформации. Для приведенных выше параметров калия находим

$$v_{phd}^{*\lambda}(\theta, \varphi) \approx 2.03 \cdot 10^{-4} \tilde{N}_d,$$

$$v_{phe}^{*\lambda}(\theta, \varphi) \approx \frac{6.59 \cdot 10^{-4}}{\tilde{S}^\lambda(\theta, \varphi)} (\mathbf{e}^\lambda(\theta, \varphi) \cdot \mathbf{n})^2, \quad (15)$$

$$\tilde{S}^\lambda(\theta, \varphi) = S^\lambda(\theta, \varphi) \cdot 10^{-6}.$$

Для скорости релаксации фононов на изотопическом беспорядке имеем [28, 29]

$$v_{iso} \approx A_{iso} (T Z_q^\lambda)^4,$$

$$A_{iso} = \frac{g V_0}{12\pi} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^4 \langle (S_0^\lambda)^{-3} \rangle. \quad (16)$$

Здесь V_0 — объем, приходящийся на один атом, $g = 1.64 \cdot 10^{-4}$ — фактор изотопического беспорядка. Для константы A_{iso} в калии получим: $A_{iso} = 2.85 \times 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$.

Оценим зависимости термоэдс увлечения от температуры, эффективной массы и концентрации электронов при достаточно низких температурах, когда доминирует рассеяние фононов на границах и для каждой из фононных мод выполняется неравенство $T \ll T_F^\lambda(\theta, \varphi)$. В этом случае верхний предел интегрирования по Z_q^λ в (13) устремим к бесконечности. Тогда для термоэдс получим

$$\alpha_{drag} = J_4 \frac{k_B}{e} \sum_\lambda \left(\frac{m_F^2 E_{0\lambda}^2}{\rho n_e (\pi \hbar)^3} \left[\frac{k_B T}{\hbar S_{[100]}^\lambda} \right]^4 \right) \left(\frac{1}{4\pi} \right) \times$$

$$\times \int d\Omega_q (\mathbf{e}_q^\lambda \cdot \mathbf{n})^2 \left(\frac{\tilde{V}_{g3}^\lambda n_{g3}}{v_{phB}^\lambda(q) (\tilde{S}^\lambda(\theta, \varphi))^4} \right), \quad (17)$$

$$J_4 = \frac{1}{4} \int_0^\infty (Z_q^\lambda)^4 \left(\operatorname{th} \frac{Z_q^\lambda}{2} \right) / \left(\operatorname{sh} \frac{Z_q^\lambda}{2} \right)^2 dZ_q^\lambda \equiv 24.1.$$

В пределе кнудсеновского течения фононного газа, когда доминирует граничное рассеяние фононов, термоэдс увлечения будет иметь характерную зависимость:

$$\alpha_{drag}(\lim T \rightarrow 0) \rightarrow m_F^2 T^4 E_{0\lambda}^2 / n_e \approx \approx m_F^2 T^4 \varepsilon_{F0\lambda}^2 / n_e \approx m_F^2 T^4 n_e^{1/3}. \quad (18)$$

Как следует из (18), зависимость от концентрации электронов становится слабо возрастающей, для зависимости от эффективной массы имеем известный результат [21–23]: чем легче электроны, тем меньше они увлекаются фононами. Зависимость термоэдс в режиме граничного рассеяния от температуры $\alpha_{drag} \approx BT^4$ может наблюдаться в достаточно чистых металлах при низких температурах. Аналитическим оценкам поддается так же актуальный для металлов случай доминирующей роли релаксации фононов на электронах. В этом случае

$$v_{ph}^\lambda(q, \theta, \varphi) = \frac{k_B T}{\hbar} Z_q^\lambda v_{phe}^{*\lambda}(q, \theta, \varphi),$$

тогда

$$\alpha_{drag} = J_3 \frac{k_B}{e} \sum_\lambda \left(\frac{m_F^2 E_{0\lambda}^2}{\rho n_e (\pi \hbar)^3} \left[\frac{k_B T}{\hbar S_{[100]}^\lambda} \right]^3 \right) \left(\frac{1}{4\pi} \right) \times \times \int d\Omega_q (\mathbf{e}_q^\lambda \cdot \mathbf{n})^2 \left(\frac{\tilde{V}_{g3}^\lambda n_{q3}}{v_{phe}^{*\lambda}(q) (\tilde{S}^\lambda(\theta, \varphi))^4} \right), \quad (19)$$

$$J_3 = \frac{1}{4} \int_0^\infty (Z_q^\lambda)^3 \left(\operatorname{th} \frac{Z_q^\lambda}{2} \right) / \left(\operatorname{sh} \frac{Z_q^\lambda}{2} \right)^2 dZ_q^\lambda \equiv 6.1.$$

Нетрудно убедиться, что после подстановки $v_{phe}^{*\lambda}(\theta, \varphi)$ в (19) зависимость от эффективной массы и от константы деформационного взаимодействия сократится, поэтому в случае, когда доминирует рассеяние фононов на электронах, термоэдс увлечения будет иметь характерную зависимость

$$\alpha_{drag}(\lim T \rightarrow 0) \rightarrow T^3 / n_e. \quad (20)$$

Она убывает с увеличением концентрации электронов и согласуется с низкотемпературной зависимостью термоэдс увлечения, наблюдаемой в эксперименте, для значительного числа металлов [5]. Отметим, что к такой же температурной зависимости

термоэдс приведет рассеяние на дислокациях, но в этом случае она будет пропорциональна квадрату эффективной массы и слабо возрастать с концентрацией электронов:

$$\alpha_{drag}(\lim T \rightarrow 0) \rightarrow m_F^2 T^3 \varepsilon_{F0\lambda}^2 / n_e \approx \approx m_F^2 T^3 n_e^{1/3}. \quad (21)$$

Итак, отмеченная в [5] низкотемпературная асимптотика термоэдс увлечения $\alpha_{drag}(T) \approx BT^3$ может быть обусловлена рассеянием фононов на электронах или дислокациях.

5. АНИЗОТРОПИЯ ТЕРМОЭДС УВЛЕЧЕНИЯ В РЕЖИМЕ «ГРАНИЧНОГО» РАССЕЯНИЯ

Рассмотрим влияние фокусировки фононов на анизотропию термоэдс увлечения в режиме «граничного» рассеяния. Для того чтобы проанализировать зависимости термоэдс от толщины пластинок D в широком интервале от 50 нм до 1 см и при $D = 0.15$ см, а также сравнить результаты расчетов с экспериментальными данными [4], мы зафиксировали параметры $\mu = 3.3$ и $k_0 = 12.15$. Воспользуемся выражениями для скоростей релаксации фононов на границах образцов с прямоугольным сечением [13, 14]. Проанализируем угловые зависимости термоэдс увлечения для кристаллов калия при вращении градиента температуры в плоскостях $\{100\}$ и $\{110\}$. Для этого определим систему координат с осью «3» вдоль направления теплового потока. В образцах с прямоугольным сечением ось «1» ортогональна широкой грани образца, а ось «2» — узким граням. Причем, ось «1» является осью вращения. тогда компоненты групповой скорости фононов для рассматриваемых случаев могут быть представлены в виде [13, 14]

$$\begin{aligned} 1) \quad & V_{g3}^\lambda = -V_{gy}^\lambda \sin \psi + V_{gz}^\lambda \cos \psi, \\ & V_{g2}^\lambda = V_{gy}^\lambda \cos \psi + V_{gz}^\lambda \sin \psi, \quad V_{g1}^\lambda = V_{gx}^\lambda, \\ 2) \quad & V_{g3}^\lambda = \frac{-V_{gx}^\lambda + V_{gy}^\lambda}{\sqrt{2}} \sin \psi + V_{gz}^\lambda \cos \psi, \\ & V_{g2}^\lambda = \frac{-V_{gx}^\lambda + V_{gy}^\lambda}{\sqrt{2}} \cos \psi - V_{gz}^\lambda \sin \psi, \\ & V_{g1}^\lambda = \frac{V_{gx}^\lambda + V_{gy}^\lambda}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (22)$$

Ориентационные параметры $[I(\psi)]$ и $\{J\}$ для произвольного направления теплового потока относительно осей кристалла определяются компонентами

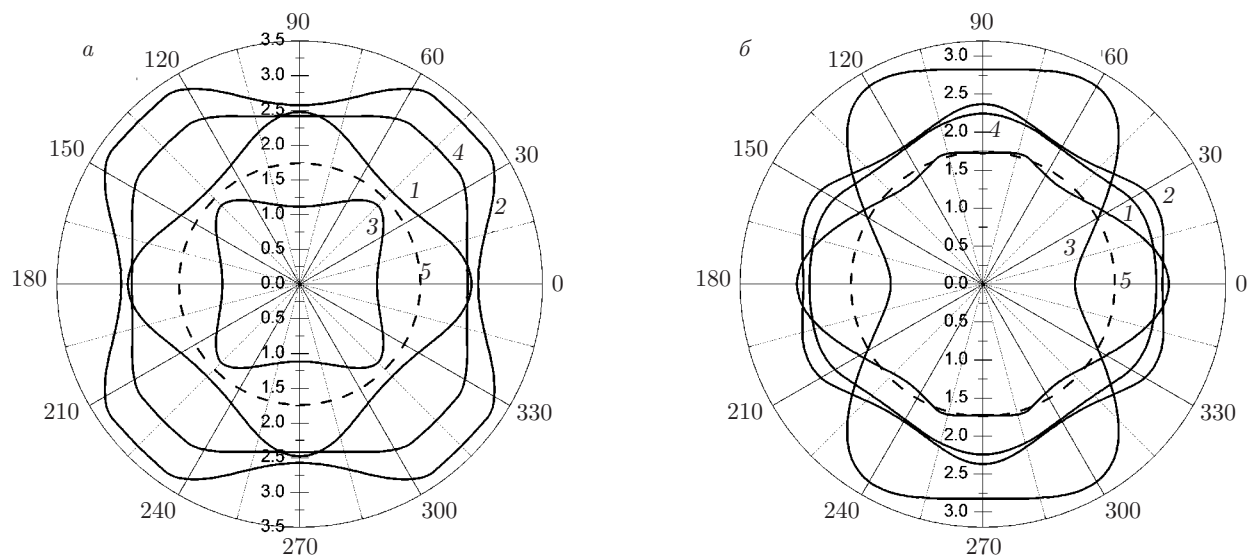


Рис. 1. Угловые зависимости длин свободного пробега фононов $\tilde{\Lambda}_{[I(\psi)]}^{\{J\}\lambda} = \Lambda_{[I(\psi)]}^{\{J\}\lambda} / D$ и $\tilde{\Lambda}_{[I(\psi)]}^{\{J\}} = \Lambda_{[I(\psi)]}^{\{J\}} / D$ в кристаллах калия с прямоугольным сечением $D \times \mu D = 0.15 \times 0.5 \text{ см}^2$ ($\mu = 3.3$) и длиной $L = 3.8 \text{ см}$ в случаях, когда градиент температуры вращается в плоскости грани куба (а) и в диагональной плоскости (б). Кривая 1 — быстрая поперечная мода, кривая 2 — медленная поперечная мода, кривая 3 — продольная мода, кривая 4 — средняя длина свободного пробега, 5 — модель изотропной среды

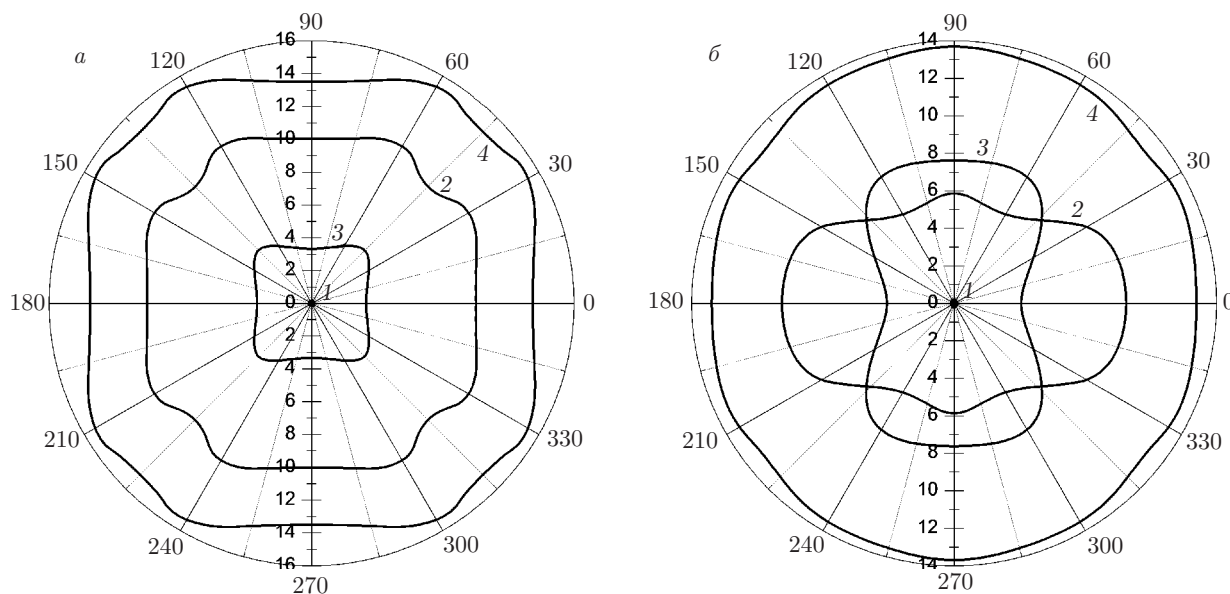


Рис. 2. Угловые зависимости термоэдс α_{drag} (мкВ/К) (кривые 4), а также вкладов продольных α_{drag}^L (кривые 3), квазипоперечных фононов α_{drag}^{t2} (кривые 2) и α_{drag}^{t1} (кривые 1), рассчитанные в режиме кнудsenовского течения фононного газа, согласно формулам (17), для образцов калия с прямоугольным сечением $D \times \mu D = 0.15 \times 0.5 \text{ см}^2$ ($\mu = 3.3$) и длиной $L = 3.8 \text{ см}$ в случаях, когда градиент температуры вращается в плоскости грани куба (а) и в диагональной плоскости (б)

групповой скорости, параллельными и перпендикулярными тепловому потоку. Зависимость направления теплового потока от угла ψ определяется компонентой групповой скорости V_{g3}^λ . Проекция груп-

повой скорости V_{g1}^λ не зависит от угла ψ , поскольку является осью вращения (см. формулы (22)). Мы зафиксировали температуру 2 К и рассчитали длины свободного пробега фононов Λ (см. рис. 1), тер-

моэдс увлечения и вклады в нее от различных ветвей фононного спектра (см. рис. 2) для образцов калия с прямоугольным сечением, исследованных в [4], предполагая, что константы деформационного потенциала для всех мод одинаковы. Оценки показали, что вклад быстрой поперечной моды в термоэдс увлечения мал из-за малости продольной компоненты этой моды, и им можно пренебречь (см. таблицу). Угловые зависимости вклада продольных фононов в термоэдс увлечения и их длины свободного пробега качественно согласуются друг с другом. Они достигают максимумов в направлениях фокусировки [111], а минимумов в направлениях дефокусировки [001] (см. рис. 1 и 2). Вклады продольных фононов в термоэдс увлечения и их длины свободного пробега являются сильно анизотропными. Их отношения для симметричных направлений равны: $\alpha_{[111]}^{L\{110\}} : \alpha_{[110]}^{L\{100\}} : \alpha_{[100]}^{L\{100\}} = 2.3 : 1.4 : 1$ и $\Lambda_{[111]}^{L\{110\}} : \Lambda_{[100]}^{L\{100\}} = 2.63 : 1.1 : 1$.

В модели изотропной среды поперечные фононы не вносят вклада в термоэдс увлечения. В противоположность этому наш анализ показал, что в режиме кнудсеновского течения фононного газа медленная квазипоперечная мода для градиента температуры в плоскости {100} вносит преобладающий вклад в термоэдс увлечения в кристаллах калия. В направлении [001] ее вклад превышает вклад продольных фононов в 3.2 раза (см. рис. 2а). Это связано с существенно большим значением параметра анизотропии упругой энергии $k - 1$, чем в полупроводниковых соединениях (см. таблицу). Следует отметить, что угловые зависимости вкладов медленной моды в термоэдс увлечения и длин свободного пробега качественно согласуются. Абсолютные максимумы длин пробега и термоэдс увлечения для моды t_2 при вращении градиента температуры в плоскости {100} достигаются в направлениях $\theta_{max} = 32^\circ$, соответствующих направлениям групповых скоростей в точках нулевой кривизны на изоэнергетических поверхностях (см. рис. 1а и 2а). Они в два раза больше, чем минимальные значения вклада $\alpha_{drag}^{t_2[111]}$ в направлении [111]. Однако для градиента температуры в плоскости {110} в значительном угловом интервале, включающем направления [011] и [111], доминирующий вклад термоэдс увлечения вносят продольные фононы. Так, например, в направлениях [111] и [011] он превышает вклад медленной моды соответственно в 1.3 и 1.2 раза (см. рис. 2б). Отношения длин пробега и вкладов в термоэдс для моды t_2 в симметричных направлениях равны соот-

ветственно $\Lambda_{[110]}^{t_2\{100\}} : \Lambda_{[101]}^{t_2\{110\}} : \Lambda_{[111]}^{t_2\{110\}} = 1.6 : 1.2 : 1$, $\alpha_{drag}^{t_2}(\theta_{max}) : \alpha_{drag}^{t_2[100]} : \alpha_{drag}^{t_2[110]} : \alpha_{drag}^{t_2[111]} = 1.95 : 1.8 : 1.04$. Хотя анизотропия вкладов в термоэдс увлечения от продольных и медленной квазипоперечной моды велики, однако анизотропия полной термоэдс невелика, поскольку максимумы вклада в термоэдс от продольных фононов в значительной степени соответствуют минимумам от моды t_2 . Ввиду компенсации этих вкладов анизотропия полной термоэдс уменьшается до 18%: $\alpha_{drag\{100\}}(\theta_{max}) : \alpha_{drag\{100\}}^{[110]} : \alpha_{drag\{110\}}^{[100]} = 1.18 : 1.14 : 1$, а отношения значений термоэдс в симметричных направлениях дает еще меньшую анизотропию.

Одной из проблем, рассмотренных в настоящей работе, является определение геометрических параметров образцов калия, для которых может быть реализован режим кнудсеновского течения фононного газа. Как показал анализ экспериментальных данных [3, 4], основными механизмами релаксации фононов являются рассеяние на дислокациях, электронах, дефектах и изотопическом беспорядке. Для образцов с различной степенью деформации температурная зависимость теплопроводности имела вид $\kappa(T) \approx T^\delta$, где $\delta \approx 2 \pm 0.5$, что характерно для этих механизмов релаксации. Для реализации кнудсеновского течения фононного газа в кристаллах калия необходимо уменьшить поперечные размеры образцов таким образом, чтобы диффузное рассеяние фононов на границах образца было более эффективно, чем рассеяние при объемных механизмах релаксации, поэтому сначала мы рассчитали температурные зависимости теплопроводности образцов К4 и К5 с деформациями $\varepsilon \approx 0.05$ и $\varepsilon \approx 0.1$ в температурном интервале 1.5 К–3 К и согласовали результаты расчета с данными эксперимента [4], используя концентрацию \tilde{N}_d в качестве подгоночного параметра (см. рис. 3). Оказалось, что для образцов К4 с деформациями $\varepsilon \approx 0.05$ и $\varepsilon \approx 0.1$ значения параметров \tilde{N}_d равны соответственно 0.3 и 0.55. Для образцов К5 с деформациями $\varepsilon \approx 0.053$ и $\varepsilon \approx 0.027$ значения параметров \tilde{N}_d равны соответственно 0.33 и 0.17. Как видно на рис. 3, мы получили хорошее согласие с экспериментальными данными.

Как следует из анализа теплопроводности [30], «граничное» рассеяние становится доминирующим механизмом релаксации при $D < 10^{-5}$ см для направлений, соответствующих максимальным (кривые 1, 2, 3) и минимальным (кривые 1а, 2а, 3а) значениям, заметно различаются. При $D = 1.5 \cdot 10^{-5}$ см для образцов К4 с $\varepsilon \approx 0.1$ и $D = 0.2 \cdot 10^{-4}$ см и для образцов К5 с $\varepsilon \approx 0.053$, граничное рассеяние обеспе-

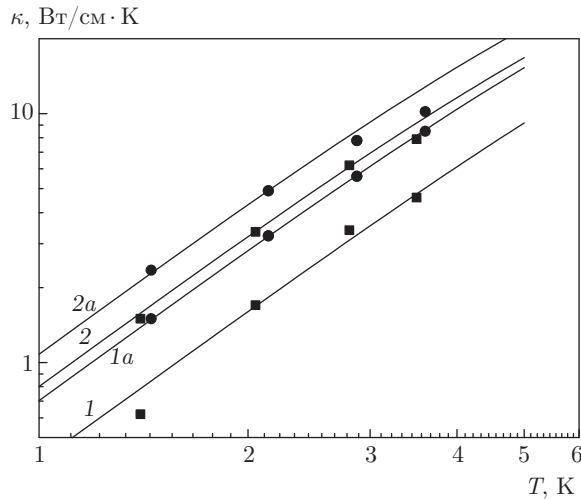


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности образцов калия K4 и K5 с прямоугольным сечением $D \times \mu D = 0.15 \times 0.5 \text{ см}^2$ ($\mu = 3.3$) и длиной $L = 3.8 \text{ см}$ с деформациями $\varepsilon \approx 0.1$ и $\varepsilon \approx 0.05$ (кривые 1 и 2) для K4 и $\varepsilon \approx 0.053$ и $\varepsilon \approx 0.027$ (кривые 1a и 2a) для K5. Точки — экспериментальные значения

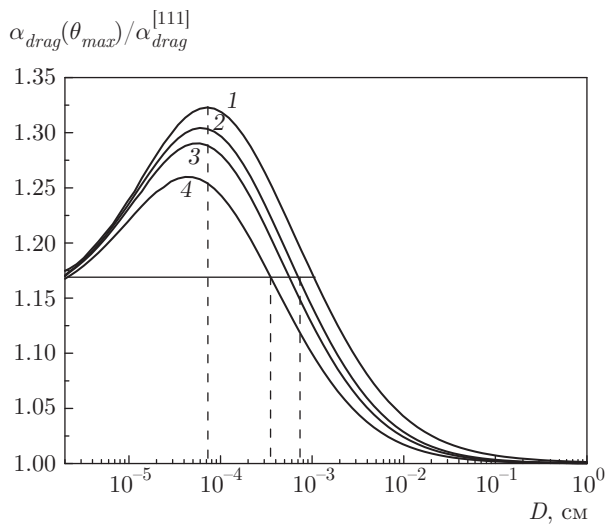


Рис. 4. Зависимости отношения термоэдс $\alpha_{drag}(\theta_{max})/\alpha_{drag}^{[111]}$ для пластин с $\mu = 3.3$ и $k_0 = 12.15$ от толщины D в кристаллах с деформациями $\varepsilon = 0$ (кривая 1), $\varepsilon \approx 0.027$ (кривая 2) и $\varepsilon \approx 0.053$ (кривая 3) для K5, $\varepsilon \approx 0.1$ (кривая 4) для K4

чивает 90 % полного теплосопrotivления. Таким образом, для того чтобы при измерении теплопроводности или термоэдс увлечения реализовать случай кнудсеновского течения фононного газа в кристаллах калия необходимо переходить к пленкам микронных размеров с $D < 10^{-5} \text{ см}$.

Рассмотрим изменение анизотропии термоэдс увлечения в условиях конкуренции граничного и

объемных механизмов релаксации фононов в пластинках калия K4 и K5, исследованных в [4]. С увеличением поперечного сечения нанопластинок скорость релаксации фононов на границах ослабляется, а роль объемных механизмов возрастает. В результате этого анизотропия вкладов всех колебательных мод в термоэдс монотонно уменьшается. Однако анизотропия полной термоэдс увлечения при этом изменяется немонотонным образом (см. рис. 4). Благодаря более сильному взаимодействию электронов с продольными фононами, их относительный вклад уменьшается и становится изотропным значительно быстрее, чем вклады квазипоперечных мод (см. рис. 4 и 5). Этот эффект обусловлен тем, что множитель $(\mathbf{e}^\lambda(\theta, \varphi) \cdot \mathbf{n})^2$, входящий в матричный элемент электрон-фононного взаимодействия для продольных фононов, в 30 и 300 раз больше, чем соответственно для медленной и быстрой поперечных мод (см. таблицу). Для иллюстрации, мы рассчитали зависимости отношения $\alpha_{drag}(\theta_{max})/\alpha_{drag}^{[111]}$ от D . В режиме кнудсеновского течения фононного газа в направлениях θ_{max} полная термоэдс достигает максимума и доминирующий вклад в нее вносит медленная мода. В направлениях типа [111] вклад продольных фононов достигает максимума, однако значения полной термоэдс увлечения близки к минимуму (см. рис. 2). В этом случае отношение $\alpha_{drag}(\theta_{max})/\alpha_{drag}^{[111]}$ равно 1.16 (см. рис. 4). При переходе от режима кнудсеновского течения фононного газа ($D < 10^{-5} \text{ см}$) к режиму объемных механизмов релаксации ($D \geq 1 \text{ см}$) с изменением толщины пленки отношение $\alpha_{drag}(\theta_{max})/\alpha_{drag}^{[111]}$ сначала возрастает, достигая максимума при $D \approx 0.6 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, затем уменьшается до единицы при $D \geq 0.1 \text{ см}$ (см. рис. 4). Величина нового эффекта не является малой: при переходе от режима кнудсеновского течения фононного газа анизотропия термоэдс увлечения возрастает от 16 % при $D < 10^{-5} \text{ см}$ до 31 % для пластин с $D \approx 0.6 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, деформацией $\varepsilon \approx 0.027$ и $\tilde{N}_d = 0.17$. Как видно на рис. 4, увеличение концентрации дислокаций приводит к уменьшению величины максимума: для кристаллов K5 с $\varepsilon \approx 0.027$ до 31 %, с $\varepsilon \approx 0.053$ до 29 %, а для K4 с $\varepsilon \approx 0.1$ до 26 %. Отметим, что для пластин, свободных от дислокаций, величина эффекта превышает 32 %. Таким образом, максимальная анизотропия термоэдс увлечения в калии может превышать 30 %. Из рис. 4 следует, что анизотропия термоэдс в 16 % достигается не только в режиме кнудсеновского течения фононного газа, но и при толщинах образцов на два порядка больших: $D \approx (0.4-1) \cdot 10^{-3} \text{ см}$. Поскольку экс-

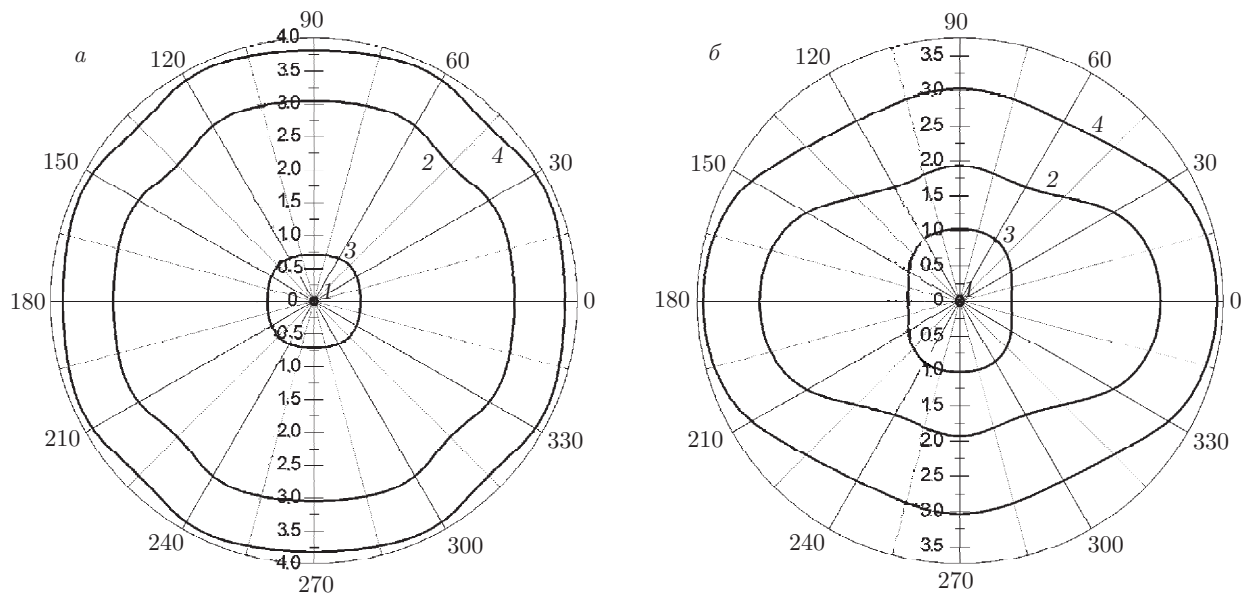


Рис. 5. Угловые зависимости термоэдс α_{drag} (мкВ/К) (кривые 4), а также вкладов продольных α_{drag}^L (кривые 3), квазипоперечных α_{drag}^{t2} (кривые 2) и α_{drag}^{t1} (кривые 1) фононов, рассчитанные по формулам (13) для пластинок с $\mu = 3.3$ и $k_0 = 12.15$ при $D = 6 \cdot 10^{-5}$ см, в случаях, когда градиент температуры вращается в плоскости грани куба (а) и в диагональной плоскости (б)

периментальная погрешность при измерении теплопроводности и термоэдс составляет 5 %, отмеченная выше особенность анизотропии термоэдс существенно упрощает проблему экспериментальной проверки рассчитанных в настоящей работе эффектов.

Этот результат открывает новые перспективы для экспериментальных исследований электрон-фононного увлечения в металлах, поэтому мы рассчитали угловые зависимости термоэдс образцов калия с толщиной $D = 6 \cdot 10^{-5}$ см, чтобы проиллюстрировать эффект деградации фокусировки для фононов различных поляризаций в условиях конкуренции граничного и объемных механизмов релаксации. Как видно на рис. 5, при вращении градиента температуры как в плоскости грани куба, так и в диагональной плоскости доминирует вклад медленной моды α_{drag}^{t2} , который и определяет анизотропию термоэдс. Из сравнения рис. 2 и 5 видно, что вклад продольных фононов становится изотропным и его относительная величина уменьшается: в направлении [001] он становится меньше вклада медленной моды в 4.2 раза. В направлениях типа [111] ситуация качественно меняется: вклад α_{drag}^L при $D = 6 \cdot 10^{-5}$ см становится в 2 раза меньше, чем α_{drag}^{t2} , тогда как в режиме кнудсеновского течения фононного газа наоборот — он был в 1.3 раза больше, чем вклад медленной моды (см. рис. 2 и 5).

6. РОЛЬ КВАЗИПРОДОЛЬНЫХ И КВАЗИПОПЕРЕЧНЫХ ФОНОНОВ В ТЕРМОЭДС УВЛЕЧЕНИЯ В УСЛОВИЯХ КОНКУРЕНЦИИ ГРАНИЧНОГО И ОБЪЕМНЫХ МЕХАНИЗМОВ РЕЛАКСАЦИИ

С увеличением толщины образца вклад «граничного» рассеяния в термоэдс увлечения уменьшается и для рассмотренных образцов при $D > 0.15$ см доминируют объемные механизмы релаксации. Их зависимости «выходят» на насыщение, и обе величины не зависят от направления теплового потока и толщины образца (см. рис. 6). Ввиду того, что величина матричного элемента электрон-фононного взаимодействия для продольных фононов значительно превышает соответствующие значения для квазипоперечных мод, то с увеличением толщины образца их вклад в термоэдс увлечения возрастает значительно медленнее, чем вклады квазипоперечных мод. Таким образом, насыщение для них наблюдается при толщинах на один-два порядка величины меньших, чем для продольных фононов (см. рис. 6), поэтому в кристаллах калия К4 с дислокациями ($\epsilon \approx 0.05$) минимальное значение вклада медленной поперечной моды в направлении [111] $\alpha_{[111]}^{t2\{110\}}$ при $D \geq 0.9 \cdot 10^{-5}$ см становится больше максимального значения вклада продольных фоно-

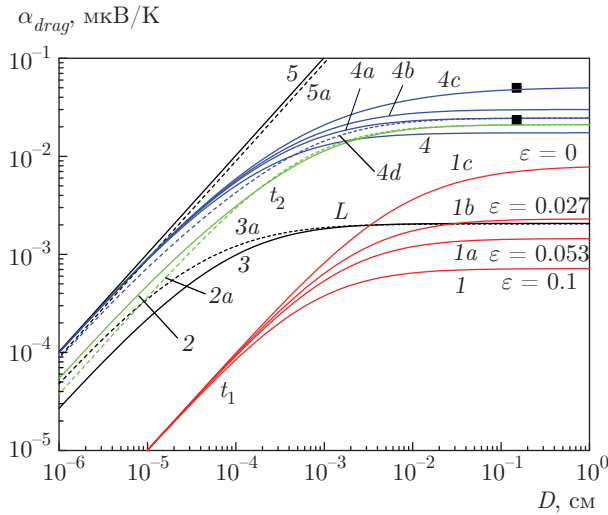


Рис. 6. Зависимости полной термоэдс α_{drag} (кривые 4, 4a, 4b, 4c, 4d), а также вкладов в термоэдс увлечения от быстрых α_{drag}^{t1} (кривые 1, 1a, 1b, 1c), медленных α_{drag}^{t2} (кривые 2, 2a) квазипоперечных и продольных α_{drag}^L (кривые 3, 3a) фононов от толщины D для пластин с $\mu = 3.3$ и $k_0 = 12.15$, рассчитанных для кристаллов К4 с $\epsilon \approx 0.1$ (кривые 1, 4), К5 с $\epsilon \approx 0.053$ (кривые 1a, 2, 2a, 3, 3a, 4a, 4d), К5 с $\epsilon \approx 0.027$ (кривые 1b, 4b); кривые 1c, 4c — без дислокаций; кривые 5, 5a — в режиме граничного рассеяния для направлений градиента температуры; сплошные кривые — для направлений под углом θ_{max} в плоскости $\{100\}$; штриховые кривые 2a, 3a, 4d, 5a — для направлений $\{111\}$

нов $\alpha_{[111]}^{L\{110\}}$ (см. рис. 6 кривые 2a и 3a). Как видно на рис. 6, вклад продольных фононов в термоэдс насыщается и при $D \geq 1 \cdot 10^{-3}$ см слабо зависит от концентрации дислокаций. Тогда как вклады квазипоперечных мод продолжают возрастать. Максимальную зависимость от концентрации дислокаций проявляет вклад быстрой поперечной моды (см. рис. 6 кривые 1, 1a, 1b и 1c), поскольку матричный элемент электрон-фононного взаимодействия для этой моды имеет минимальную величину.

Анализ вкладов квазипродольных и квазипоперечных фононов в термоэдс увлечения объемных кристаллов калия дал наиболее интересный и неожиданный результат: для образцов, исследованных в работе [4], вклад медленных квазипоперечных фононов, который ранее не учитывался (см. [1–5]), оказался на порядок величины больше вклада продольных фононов. Так, например, для образца К5 с деформацией $\epsilon \approx 0.05$ вклад медленной квазипоперечной моды составляет 86%, тогда как вклады α_{drag}^L и α_{drag}^{t1} — соответственно 8% и 6%. Более того,

для образца К5 с меньшей концентрацией дислокаций ($\epsilon \approx 0.027$ и $\tilde{N}_d \approx 0.17$) вклады медленной и быстрой квазипоперечных мод составляют 85% и 7%, тогда как вклад α_{drag}^L — 6%, причем вклад быстрой поперечной моды α_{drag}^{t1} при $D \geq 3 \cdot 10^{-2}$ см становится больше вклада продольных фононов (см. рис. 6 кривые 3b, 1d). Более интересная ситуация складывается для объемных кристаллов калия без дислокаций, когда доминирующий вклад в релаксацию фононов вносит рассеяние на электронах (см. рис. 4). Для объемных кристаллов при $D = 0.15$ см вклады медленной и быстрой поперечных мод составляют 80% и 16%, тогда как вклад продольных фононов составляет всего 4%, он оказывается в 4 раза меньше, чем α_{drag}^{t1} . Итак, в достаточно чистых кристаллах калия доминирующий вклад в термоэдс увлечения вносят квазипоперечные фононы. Их суммарный вклад достигает 96%.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние анизотропии упругой энергии на термоэдс увлечения в кристаллах калия при низких температурах. Основные результаты, полученные в работе можно сформулировать следующим образом.

1. Наиболее интересный и неожиданный результат дал анализ вкладов квазипродольных и квазипоперечных фононов в термоэдс увлечения объемных кристаллов калия: для образцов с дислокациями, исследованных в [4], вклад медленных квазипоперечных фононов, который ранее не учитывался (см. [1–5]), 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%.

2. Изучена роль квазипродольных и квазипоперечных фононов в термоэдс увлечения в режиме кнудсеновского течения фононного газа. Показано, что этот режим реализуется при уменьшении толщин пластинок до $D < 10^{-5}$ см, когда граничное рассеяние в кристаллах калия становится доминирующим механизмом релаксации фононов. В этом случае медленные квазипоперечные фононы вносят преобладающий вклад в электрон-фононное увлечение для большинства направлений, и только для направлений, близких к направлению фокусировки продольных фононов, их вклад оказывается большим на 30%.

3. Показано, что анизотропия вкладов продольных и медленных квазипоперечных фононов в термоэдс увлечения достаточно велика — она составляет порядка 200 %. Однако максимумы вкладов медленной квазипоперечной моды в значительной степени достигаются в направлениях, которые соответствуют минимумам вклада продольных фононов. Ввиду компенсации этих вкладов анизотропия полной термоэдс уменьшается до 16 %. Анализ анизотропии термоэдс увлечения в условиях конкуренции граничного и объемных механизмов релаксации фононов показал, что с увеличением толщины образца относительный вклад продольных фононов уменьшается и становится изотропным значительно быстрее, чем вклад α_{drag}^{t2} . В результате, анизотропия полной термоэдс увлечения изменяется немонотонным образом: она сначала возрастает, достигая максимума в 31 % при $D \approx 6 \cdot 10^{-5}$ см, затем уменьшается и при $D \geq 0.1$ см исчезает.

4. Анализ связи низкотемпературных асимптотик термоэдс увлечения и решеточной теплопроводности с механизмами релаксации фононов показал, что в режиме кнудсеновского течения фононного газа в щелочных металлах они будут анизотропными и следовать зависимостям $\alpha_{drag} \approx BT^4$, $\kappa(T) \approx CT^3$. Зависимости типа $\alpha_{drag}(T) \approx AT^3$, $\kappa(T) \approx BT^2$ имеют место, если доминируют объемные механизмы релаксации фононов — рассеяние на электронах или дислокациях. В этом случае термоэдс увлечения и решеточная теплопроводность не зависят от геометрических параметров образцов.

Подводя итог, можно с полным основанием утверждать, что модель изотропной среды не может дать адекватного описания электрон-фононного увлечения в металлах. При анализе термоэдс увлечения, во-первых, необходимо учитывать вклады квазипоперечных мод в термоэдс увлечения. А во-вторых, следует учитывать анизотропию спектра фононов, которая приводит к фокусировке колебательных мод и анизотропии термоэдс.

Финансирование. Работа выполнена по плану Российской академии наук в рамках темы «Спин» (проект № АААА-А18-118020290104-2).

ЛИТЕРАТУРА

1. D. K. C. MacDonald, W. B. Pearson, and I. M. Templeton, Proc. R. Soc. Lond. A **248**, 107 (1958); Proc. R. Soc. Lond. A **256**, 334 (1960).
2. A. M. Guenault and D. K. C. MacDonald. Proc. R. Soc. Lond. A **264**, 41 (1961).
3. M. R. Stinson, R. Fletcher, and C. R. Leavens, Phys. Rev. B **20**, 3970 (1979).
4. R. Fletcher, Phys. Rev. B **36**, 3042 (1987).
5. F. J. Blatt, P. A. Schroeder, C. L. Foiles, and D. Greig, *Thermoelectric Power of Metals*, Plenum Press, New York and London (1976).
6. Дж. Займан, *Электронны и фононы*, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).
7. И. М. Цидильковский, *Термомагнитные явления в полупроводниках*, Наука, Москва (1960).
8. А. И. Ансельм, *Введение в теорию полупроводников*, Наука, Москва (1978).
9. В. М. Аскеров, *Электронные явления переноса в полупроводниках*, Наука, Москва (1985).
10. A. K. McCurdy, H. J. Maris, and C. Erlbaum, Phys. Rev. B **2**, 4077 (1970).
11. H. J. Maris, J Acoust. Soc. Amer. **50**, 812 (1971).
12. J. P. Wolfe, *Imaging Phonons Acoustic Wave Propagation in Solids*, Cambridge Univ. Press, New York (1998).
13. И. И. Кулеев, И. Г. Кулеев, С. М. Бахарев, А. В. Инюшкин, ФТТ **55**, 24 (2013).
14. И. Г. Кулеев, И. И. Кулеев, С. М. Бахарев, В. В. Устинов, *Фокусировка фононов и фононный транспорт в монокристаллических наноструктурах*, Изд-во УМЦ УПИ, Екатеринбург (2018).
15. I. I. Kuleyev, I. G. Kuleyev, S. M. Bakharev, and A. V. Inyushkin, Phys. Stat. Sol. (b) **251**, 991 (2014).
16. Ф. И. Федоров, *Теория упругих волн в кристаллах*, Наука, Москва (1965).
17. И. Г. Кулеев, И. И. Кулеев, ФТТ **49**, 422 (2007).
18. Л. Э. Гуревич, ЖЭТФ **16**, 196 (1946); **16**, 416 (1946).
19. C. Herring, Phys. Rev. **96**, 1163 (1954).
20. T. H. Geballe and G. W. Hull, Phys. Rev. **93**, 1134 (1954).
21. Л. Э. Гуревич, И. Я. Коренблит, ФТТ **6**, 3, 856 (1964).
22. И. Г. Ланг, С. Т. Павлов, ЖЭТФ **63**, 1495 (1972).
23. И. Г. Кулеев и др., ЖЭТФ **123**, 1227 (2003).
24. G. D. Mahan, L. Lindsay, and D. A. Broido, J. Appl. Phys. **116**, 245102 (2014).

25. И. Г. Кулеев, И. И. Кулеев, С. М. Бахарев, В. В. Устинов, ЖЭТФ **150**, 567 (2016).
26. В. Truel, С. Elbaum, and В. В. Chick, *Ultrasonic Methods in Solid State Physics*, Academic Press, New York–London (1969).
27. И. И. Кулеев, С. М. Бахарев, И. Г. Кулеев, В. В. Устинов, ФММ **118**, 12 (2017).
28. P. G. Klemens, Proc. Phys. Soc., London, Sec. A **68**(12), 1113 (1955).
29. А. П. Жернов, А. В. Инюшкин, *Изотопические эффекты в твердых телах*, РИЦ «Курчатовский институт», Москва (2001).
30. I. I. Kuleyev and I. G. Kuleyev, Phys. Met. Metall. **119**, 1141 (2018).