

**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ТЕРМОЭДС
ФОНОННОГО УВЛЕЧЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ***К. Д. Белащенко**, *Д. В. Ливанов†**Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия**† Московский институт стали и сплавов
117936, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 21 ноября 1996 г.

Изучено влияние неупругого рассеяния электронов на примесях на термоэдс увлечения металла. Показано, что при низких температурах такие процессы вносят основной вклад в подавление термоэдс увлечения при внесении примесей. Найдена зависимость термоэдс от температуры и концентрации примесей для однозонного металла с квадратичным законом дисперсии. Помимо концентрации примесей, добавка к термоэдс увлечения, происходящая от неупругих процессов рассеяния, содержит большой множитель Θ_D/T .

Хорошо известно, что термоэдс нормальных металлов состоит из двух основных вкладов: диффузионной термоэдс и вклада фононного увлечения. Диффузионная термоэдс линейна по температуре и связана с разложением по параметру T/ϵ_F (T — температура, ϵ_F — энергия Ферми). Термоэдс фононного увлечения связана с тем, что при наличии внешнего электрического поля фононная функция распределения приобретает неравновесную добавку, приводящую к возникновению фононного теплового потока, не содержащего разложения на уровне Ферми. Обычно имеется широкий интервал температур, в котором оба вклада имеют одинаковый порядок. При низких температурах в чистых металлах вклад фононного увлечения обычно превышает диффузионную термоэдс. Однако при введении примесей фононное увлечение обычно быстро подавляется [1]. Из качественных соображений ясно, что термоэдс фононного увлечения должна сильно зависеть от относительной роли различных процессов рассеяния фононов. Если фононы рассеиваются в основном на электронах, то вклад фононного увлечения в термоэдс максимален, а при повышении интенсивности других процессов рассеяния фононов (например, на примесях или друг на друге) величина термоэдс увлечения уменьшается. Это связано с тем, что в отличие от рассеяния на неравновесных электронах такие процессы стремятся «перемешать» фононную функцию распределения по углам. Вероятность прямого рассеяния фонона на примеси пропорциональна $c_{imp}q^4$ (c_{imp} — концентрация примесей, q — волновой вектор фонона), а вероятность рассеяния двух длинноволновых фононов друг на друге пропорциональна произведению волновых векторов всех фононов, участвующих в процессе: $w \propto q_1q_2q_3$. При низких температурах характерные q пропорциональны T и вероятности обоих этих процессов быстро убывают. Более того, поскольку при рассеянии длинноволновых фононов друг на друге сохраняется суммарный волновой вектор, то такие процессы не приводят к релаксации

*E-mail: kdbel@cerber.net.kiae.su

полного квазиимпульса фононной подсистемы. Для этого необходимы процессы переброса, вероятность которых для металлов с закрытой ферми-поверхностью при низких температурах уменьшается по экспоненциальному закону $\exp(-\Delta_0/T)$, где Δ_0 порядка температуры Дебая Θ_D .

Ниже мы увидим, что подавление термоэдс увлечения примесями происходит при значительно меньших значениях c_{imp} , чем те, которые необходимы для сильного прямого рассеяния фононов на примесях. В широком интервале температур основную роль в подавлении эффекта увлечения играют процессы неупругого рассеяния электронов на примесях (т. е. рассеяние электронов на примесях с испусканием или поглощением фонона). При низких температурах эти процессы, наряду с другими процессами электрон-фонон-примесной интерференции, дают основной вклад в проводимость примесных металлов [2, 3]. По сравнению с вершиной чистого электрон-фононного рассеяния g , вершина неупругого рассеяния электрона на примеси γ содержит дополнительный фактор порядка $1/ql$ ($l = v_F\tau$ — длина свободного пробега электрона, τ — время релаксации импульса электрона) [3]. Добавку к термоэлектрическому коэффициенту увлечения S_g , связанную с неупругим рассеянием электронов на примесях, можно легко оценить, если принять, что эта добавка по порядку величины равна отношению эффективной частоты поглощения (или испускания) фонона в процессе неупругого рассеяния электрона на примеси к эффективной частоте «чистых» фонон-электронных процессов, которое равно $1/qTl$ ($qT \sim T/u_l$ — характерный волновой вектор теплового продольного фонона, u_l — скорость продольного звука) [3]. При этом оказывается, что в примесном металле величина термоэдс увлечения зависит от концентрации примесей следующим образом:

$$\frac{S_g(c_{imp}) - S_g(0)}{S_g(0)} \sim -\frac{1}{qTl} \sim -c_{imp} \frac{\Theta_D}{T}. \quad (1)$$

Для описания термоэдс металлов при низких температурах, когда существенными становятся эффекты интерференции различных механизмов рассеяния, мы используем квантовое кинетическое уравнение, основанное на диаграммной технике Келдыша [2, 4], в которой гриновские функции и поляризационный оператор имеют матричную форму:

$$\hat{G} = \begin{pmatrix} 0 & G^A \\ G^R & G^C \end{pmatrix}, \quad \hat{D} = \begin{pmatrix} 0 & D^A \\ D^R & D^C \end{pmatrix}, \quad \hat{\Pi} = \begin{pmatrix} \Pi^C & \Pi^R \\ \Pi^A & 0 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Здесь индексы A и R обозначают, соответственно, опережающую и запаздывающую функции, а диагональные компоненты G^C и D^C несут информацию о неравновесности системы. Фононная гриновская функция имеет вид:

$$D^R(\omega, \mathbf{q}\lambda) = [D^A(\omega, \mathbf{q}\lambda)]^* = \frac{\omega_{q\lambda}}{2} [(\omega - \omega_{q\lambda} + i0)^{-1} - (\omega + \omega_{q\lambda} + i0)^{-1}], \quad (3)$$

где $\omega_{q\lambda} = u_\lambda q$ — частота фонона с волновым вектором \mathbf{q} , u_λ — скорость звука с поляризацией λ .

При расчете проводимости в кинетическое уравнение можно подставлять равновесную фононную функцию распределения, однако при анализе эффекта увлечения фононов необходимо определять эту функцию из независимого кинетического уравнения. В квазиклассическом приближении получающаяся система двух уравнений сводится к двум классическим уравнениям Больцмана для электронов и фононов (см., например, [5]). Для учета процессов неупругого рассеяния электронов на примесях мы выведем квантовое кинетическое уравнение для фононов, аналогичное соответствующему

уравнению для электронов [4]. Запишем уравнение Дайсона для фононов двумя способами:

$$\begin{aligned} D_0^{-1}(x_2)\widehat{D}(x_2, x_1) &= -u^2\Delta_2\hat{\sigma}_x \left[\delta(x_1 - x_2) + \int d^4y\widehat{\Pi}(x_2, y)\widehat{D}(y, x_1) \right], \\ D_0^{-1}(x_1)\widehat{D}(x_2, x_1) &= -u^2\Delta_1 \left[\delta(x_1 - x_2) + \int d^4y\widehat{D}(x_2, y)\widehat{\Pi}(y, x_1) \right]\hat{\sigma}_x, \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$x = (t, \mathbf{r}), \quad D_0^{-1}(x) = -\partial^2/\partial t^2 + u^2\Delta. \quad (5)$$

Здесь Δ — оператор Лапласа. Уравнения записываются отдельно для каждой ветви фононного спектра; у скорости звука u опущен индекс соответствующей ветви. Поскольку фононы не имеют электрического заряда, потенциалы электромагнитного поля не входят в явном виде в уравнение Дайсона для фононов.

Будем искать тепловой поток фононов как отклик на внешнее электрическое поле. Вычитаем из первого уравнения (4) второе, переходим от переменных (x_1, x_2) к переменным $X = (x_1 + x_2)/2 = (t, \mathbf{R})$ и $x = x_2 - x_1 = (\theta, \mathbf{r})$ и проводим фурье-преобразование по разностным переменным θ и \mathbf{r} . В стационарном состоянии при отсутствии градиента температуры все компоненты функций $\widehat{\Pi}$ и \widehat{D} не зависят от переменных \mathbf{R} и t . (Поскольку фононы не имеют заряда, никаких скобок Пуассона, см. [2], не возникает.) Поэтому левая часть полученного уравнения в этом случае тождественно равна нулю. Правая часть представляет собой фононный интеграл столкновений и выглядит следующим образом:

$$I_{ph} = \omega_q^2 [\Pi^C(D^R - D^A) - (\Pi^R - \Pi^A)D^C]. \quad (6)$$

Неравновесная компонента фононной гриновской функции D^C выражается через фононную функцию распределения:

$$D^C = h(\omega, \mathbf{q})(D^R - D^A). \quad (7)$$

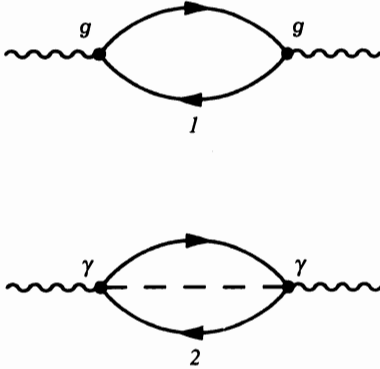
В равновесии $h(\omega, \mathbf{q}) = h_0(\omega) = \text{cth}(\omega/2T)$. Представим неравновесную компоненту поляризационного оператора Π^C в аналогичном виде:

$$\Pi^C = g(\omega, \mathbf{q})(\Pi^R - \Pi^A). \quad (8)$$

В равновесии $g_0(\omega) = h_0(\omega)$. Подставляя представления (7) и (8) в выражение для фононного интеграла столкновений (6) и приравнявая его нулю, получаем решение кинетического уравнения для фононов:

$$h(\omega, \mathbf{q}) = g(\omega, \mathbf{q}). \quad (9)$$

Чтобы определить термоэдс увлечения, нужно найти функцию $h(\omega, \mathbf{q})$ по уравне-



Диаграммы, описывающие основной вклад в фоновый поляризационный оператор при расчете термоэлектрического коэффициента фоновонного увлечения. Сплошная линия — гриновская функция электрона, волнистая линия — гриновская функция фона, штриховая линия обозначает примесное рассеяние

ниям (8) и (9) и подставить ее в выражение для теплового потока фононов:

$$Q_{ph} = \frac{i}{2} \int \omega \frac{d\omega_{\mathbf{q}}}{d\mathbf{q}} \frac{D^C(\omega, \mathbf{q})}{\omega_{\mathbf{q}}} \frac{d^3q d\omega}{(2\pi)^4} \quad (10)$$

Мы будем считать, что релаксация импульса электронов происходит в основном за счет их упругого рассеяния на примесях (в условиях так называемого «слабого правила Маттиссена»). Этот режим осуществляется в области температур, при которых эффективная частота рассеяния электронов на фонах $\nu_{e-ph} \sim T^3/\Theta_D^3$ (см. [5]) мала по сравнению с частотой рассеяния электронов на примесях τ^{-1} : $T\tau \ll (\Theta_D/T)^2$.

Как было указано выше, при низких температурах следует учитывать чистое электрон-фононное взаимодействие и неупругое рассеяние электронов на примесях. На рисунке показаны диаграммы, описывающие процессы, которые дают основной вклад в термоэдс увлечения. Нам необходимо составить функцию $I = -i[\Pi^C - h(\omega, \mathbf{q})(\Pi^R - \Pi^A)]$ (она пропорциональна фоновому интегралу столкновений (6)) и приравнять ее нулю для определения функции $h(\omega, \mathbf{q})$. Сначала выпишем это выражение без учета неупругого рассеяния на примесях (диаграмма 1):

$$I_0 = \frac{1}{2} g_{\mathbf{q}\lambda}^2 \int \frac{d^3p d\epsilon}{(2\pi)^4} [1 - S_{\epsilon, \mathbf{p}} S_{\epsilon+\omega, \mathbf{p}+\mathbf{q}} - h(\omega, \mathbf{q})(S_{\epsilon, \mathbf{p}} - S_{\epsilon+\omega, \mathbf{p}+\mathbf{q}})] \text{Im} G_{\epsilon, \mathbf{p}}^A \text{Im} G_{\epsilon+\omega, \mathbf{p}+\mathbf{q}}^A \quad (11)$$

Введем линейризацию функций распределения электронов и фононов обычным образом:

$$S(\epsilon, \mathbf{p}) = S_0(\epsilon) - \frac{\partial S_0(\epsilon)}{\partial \epsilon} \phi(\epsilon, \mathbf{p}), \quad h(\omega, \mathbf{q}) = h_0(\omega) - \frac{\partial h_0(\omega)}{\partial \omega} \chi(\omega, \mathbf{q}). \quad (12)$$

Здесь $S_0(\epsilon) = \text{th}[(\mu - \epsilon)/2T]$ — равновесная функция распределения электронов. Поскольку мы считаем, что релаксация импульса электронов происходит за счет упругого рассеяния на примесях, то функция распределения электронов имеет известный вид:

$$\phi(\epsilon, \mathbf{p}) = e\tau \mathbf{v} \mathbf{E}, \quad (13)$$

где e — заряд электрона, $\mathbf{v} = d\epsilon_{\mathbf{p}}/d\mathbf{p}$, а \mathbf{E} — напряженность внешнего электрического поля. После линейризации выражение в квадратных скобках в формуле (11) приводится к виду

$$R_{\epsilon, \mathbf{p}}^{\omega, \mathbf{q}} = - [S_0(\epsilon) - S_0(\epsilon + \omega)] \frac{dh_0(\omega)}{d\omega} (\phi_{\epsilon+\omega, \mathbf{p}+\mathbf{q}} - \phi_{\epsilon, \mathbf{p}} - \chi_{\omega, \mathbf{q}}). \quad (14)$$

Очевидно, что если процессы переброса отсутствуют¹⁾, то выражение (11) обращается в нуль, если положить $\chi_{\omega, \mathbf{q}} = e\tau\mathbf{q}\mathbf{E}/m$. В пренебрежении как процессами переброса, так и неупругим рассеянием электронов на примесях термоэлектрический коэффициент фоновонного увлечения β оказывается равным ($\mathbf{Q} = -\beta\mathbf{T}\mathbf{E}$):

$$\beta_q^0 = \frac{2\pi^2}{45} \frac{e\tau T^3}{m u_i^3}. \quad (15)$$

Это известный результат, который можно получить, решая систему классических уравнений Больцмана для электронов и фононов (см. [5], с. 419).

Рассмотрим теперь диаграммы, в которых учтено рассеяние на примесях. Анализ показывает, что основной вклад в интеграл столкновений дает диаграмма 2 на рисунке. Легко видеть, что в комбинации функций распределения $R_{\epsilon, \mathbf{p}}^{\omega, \mathbf{q}}$ для этих диаграмм \mathbf{q} заменяется на импульс \mathbf{p}' , переданный примеси. При этом добавляется интегрирование по $d\mathbf{p}'$. Подставляя выражения для вершин $g_{\mathbf{q}\lambda}$ и $\gamma_{\mathbf{p}-\mathbf{p}', \lambda}$ [3] в интеграл столкновений и приравнявая его нулю, получаем уравнение, из которого необходимо найти $\chi_{\omega, \mathbf{q}}$:

$$0 = \int \frac{d^3 p d\epsilon}{(2\pi)^4} [S_0(\epsilon) - S_0(\epsilon - \omega)] \frac{dh_0(\omega)}{d\omega} \text{Im} G_{\mathbf{p}\epsilon}^A \times \\ \times \left[\epsilon_F^2 (\mathbf{q}\mathbf{e}_\lambda)^2 (\phi_{\mathbf{q}} - \chi_{\omega, \mathbf{q}}) \text{Im} G_{\epsilon+\omega, \mathbf{p}+\mathbf{q}}^A + \frac{9}{\pi\nu\tau} \int \frac{d^3 p'}{(2\pi)^3} (\mathbf{p}'\mathbf{e}_\lambda)^2 (\phi_{\mathbf{p}'} - \chi_{\omega, \mathbf{q}}) \text{Im} G_{\epsilon+\omega, \mathbf{p}+\mathbf{p}'}^A \right]. \quad (16)$$

Интегралы по \mathbf{p} при $(q, p')l \gg 1$ выглядят следующим образом:

$$\frac{1}{\pi\nu\tau} \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \text{Im} G_{\epsilon, \mathbf{p}}^A \text{Im} G_{\epsilon+\omega, \mathbf{p}+\mathbf{p}'}^A = \begin{cases} \pi/4p'l, & p' < 2p_F \\ \sim (2p_F/p')^2/(p'l)^2, & p' > 2p_F \end{cases} \quad (17)$$

(ср. с формулой (44) работы [2]).

В кристаллах с кубической решеткой электроны не взаимодействуют с поперечными фононами (вершина $g_{\mathbf{q}\lambda}$ для таких фононов обращается в нуль). Таким образом, как видно из уравнения (16), поперечные фононы не увлекаются. Для продольных фононов $\mathbf{e}_\lambda = \mathbf{q}/q$. Видно, что величина $\chi_{\omega, \mathbf{q}}$ на самом деле зависит только от \mathbf{q} . Легко видеть, что следующее условие обращает в нуль фоновонный интеграл столкновений:

$$\epsilon_F^2 q (\phi_{\mathbf{q}} - \chi_{\mathbf{q}}) = \frac{9}{\pi\nu\tau} \chi_{\mathbf{q}} \int_0^{2p_F} \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \frac{(\mathbf{p}\mathbf{n})^2}{p}. \quad (18)$$

Здесь $\mathbf{n} = \mathbf{q}/q$. Верхний предел интегрирования по p выбран в соответствии с (17). При $p > 2p_F$ интеграл расходится чисто формально, потому что само выражение (13) для $\phi_{\mathbf{p}}$ было выведено в линейном приближении и справедливо лишь вблизи ферми-поверхности. Поэтому в связи с (17) очевидно, что вклад от области $p > 2p_F$ пренебрежимо мал. Это вполне естественно, поскольку $2p_F$ — это максимальный импульс, который фермиевский электрон может передать примеси, не покидая ферми-поверхность.

¹⁾ Чтобы учесть процессы переброса, нужно добавить в интеграл столкновений суммирование по векторам обратной решетки \mathbf{G} и заменить индексы $\mathbf{p} + \mathbf{q}$ на $\mathbf{p} + \mathbf{q} + \mathbf{G}$.

Окончательно получаем:

$$\chi_q = \frac{ql}{ql + 24/\pi} \phi_q. \quad (19)$$

Отсюда видно, что увлечение фононов ослабляется тем сильнее, чем меньше их волновой вектор. Найдем относительный вклад процессов неупругого рассеяния электронов на примесях в термоэдс увлечения. Для этого необходимо подставить добавку к фононной функции распределения, связанную с неупругим рассеянием электронов на примесях, в выражение для теплового потока (10). Взяв интегралы по q и ω , получаем относительную поправку к термоэлектрическому коэффициенту:

$$\frac{\beta_g - \beta_g^0}{\beta_g^0} = -1.41 \frac{1}{\epsilon_F \tau} \frac{\Theta_D}{T}. \quad (20)$$

Чтобы представить результат в виде, удобном для сравнения с экспериментом, напишем выражение для дифференциальной термоэдс увлечения $S_g = -\beta_g/\sigma$. В интересующей нас области температур относительная поправка к остаточной проводимости, происходящая от процессов неупругого рассеяния электронов на примесях и от электрон-фонон-примесной интерференции, имеет порядок $T^2/\epsilon_F \Theta_D$ и много меньше поправки (20) [3]. В результате получаем

$$S_g = \frac{2\pi^2}{45} \frac{T^3}{n_0 e u_l^3} \left(1 - 1.41 \frac{1}{\epsilon_F \tau} \frac{\Theta_D}{T} \right). \quad (21)$$

Здесь n_0 — число электронов в единице объема. Единственная зависимость термоэдс от концентрации примесей заключена в поправке (20).

Итак, в соответствии с простой оценкой (1), при низких температурах относительная величина поправки к термоэдс увлечения, происходящей от неупругого рассеяния электронов на примесях, может намного превышать концентрацию примесей (которая по порядку величины равна $1/\epsilon_F \tau$). Детальное рассмотрение интеграла (17) показывает, что существенные отклонения от выписанной асимптотики наблюдаются лишь в области $ql \sim 1$; в этой области значение интеграла (17) быстро выходит на постоянное значение $1/2$, а $S_g \rightarrow 0$. Отсюда ясно, что уравнение (20) справедливо практически во всей области $qTl > 1$, а полное подавление термоэдс увлечения происходит при $c_{imp} \sim T/\Theta_D$. Таким образом, при низких температурах эффект увлечения подавляется даже небольшой концентрацией примеси.

Авторы выражают благодарность А. В. Сергееву за полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 97-02-16877).

Литература

1. Ф. Блатт и др., *Термоэлектродвижущая сила металлов*, Металлургия, Москва (1980).
2. Б. Л. Альтшулер, *ЖЭТФ* **75**, 1330 (1978).
3. М. Ю. Рейзер, А. В. Сергеев, *ЖЭТФ* **92**, 2291 (1987).
4. Л. В. Келдыш, *ЖЭТФ* **47**, 1515 (1962).
5. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Физическая кинетика*, Наука, Москва (1979).