

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 538.931

РОЛЬ КВАЗИПОПЕРЕЧНЫХ ФОНОНОВ В ТЕРМОЭДС ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО УВЛЕЧЕНИЯ В БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

© 2024 г. И. Г. Кулеев^{а, *}, И. И. Кулеев^а

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

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

Поступила в редакцию 03.04.2024 г.

После доработки 28.06.2024 г.

Принята к публикации 08.07.2024 г.

Исследовано влияние анизотропии упругой энергии на термоэдс увлечения в благородных металлах при низких температурах. Для описания взаимодействия электронов с продольными фононами использована теория деформационного потенциала. В расчетах релаксации электронов на сдвиговых компонентах колебательных мод использована константа электрон-фононного взаимодействия, определенная ранее из сопоставления результатов расчета электросопротивления объемных кристаллов Au, Ag и Cu с экспериментальными данными. Определены максимальные значения термоэдс увлечения в совершенных кристаллах благородных металлов. Эти значения не зависят от констант электрон-фононного взаимодействия, а определяются упругими модулями второго порядка, плотностью кристаллов и концентрацией электронов. Показано, что квазипоперечные фононы вносят преобладающий вклад в термоэдс увлечения при низких температурах. Тогда как вклад продольных фононов оказался ничтожно мал. При этом для совершенных кристаллов Au, Ag и Cu доминирующий вклад в электрон-фононное увлечение вносит медленная Γ -мода.

Ключевые слова: благородные металлы, термоэдс увлечения, фононы, анизотропия упругой энергии

DOI: 10.31857/S0015323024100012, **EDN:** JGGGX5

1. ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] исследовано влияние упругой анизотропии на электрон-фононную релаксацию в благородных металлах. Рассчитан спектр, вектора поляризации фононов, определена константа, характеризующая взаимодействие сдвиговых волн с электронами и проанализирована их роль в электросопротивлении кристаллов Au, Ag и Cu в рамках теории Блоха–Грюнайзена ([1–3]). Ранее в теории явлений электронного переноса в металлах [4–10] для фононов использовали модель изотропной среды. В этой модели только продольные фононы могли принимать участие в электрон-фононной релаксации через потенциал деформации и давать вклад в электросопротивление металлов. Однако в работах [1–3] показано, что при температурах, значительно меньших дебаевской $T \ll \theta_D^\lambda$, вклад квазипоперечных фононов электрон-фононную релаксацию кристаллов Au, Ag и Cu доминирует и обеспечивает 99.5%, 97% и 98% полного элек-

тросопротивления соответственно. Тогда как на продольные фононы остается менее 3%. В работе [1] показано, что при $T < \theta_D^\lambda$ доминирует релаксация электронов на сдвиговых волнах. Их вклад в электросопротивление кристаллов Au, Ag и Cu, который ранее не учитывали, составляет 95, 91 и 95%, а при $T = 1000$ К он остается существенным, хотя и уменьшается до 73, 44 и 68%. Учет влияния упругой анизотропии на динамические характеристики фононов, а также релаксации электронов на сдвиговых компонентах квазипоперечных мод, позволил количественно согласовать результаты расчета температурных зависимостей электросопротивления благородных металлов с данными эксперимента в температурном интервале от 10 до 1000 К. Из сопоставления результатов расчета электросопротивления в высокотемпературной области с экспериментальными данными были найдены константы связи электронов E_{or} со сдвиговыми волнами в благородных металлах. В настоящей работе эти параметры используются при анализе

экспериментальных данных термоэдс увлечения в серебре, содержащем дислокации [11].

Целью настоящей работы являются: (1) расчет максимальных значений термоэдс увлечения в совершенных (бездефектных) кристаллах Au, Ag и Cu, (2) определение вкладов от фононов различных поляризаций. (3) Представляет интерес также исследование изменений соотношения вкладов различных мод из-за влияния рассеяния фононов на дислокациях.

Хорошо известно, что термоэдс является более тонким индикатором механизмов релаксации электронов, чем электросопротивление. Она зависит от особенностей спектров электронов и фононов, а также от параметров упругости кристаллов. Термоэдс может изменять свой знак в зависимости от типа механизма релаксации электронов. Так, например, при доминирующей роли нормальных процессов электрон-фононной релаксации, которые приводят к малоугловому рассеянию электронов, термоэдс увлечения отрицательна и следует зависимости $\alpha_{\text{drag}}(T) \approx -BT^3$. В отличие от нормальных процессов, процессы электрон-фононного переброса обеспечивая рассеяние на большие углы (от $\pi/2$ до π). Это приводит к смене знака термоэдс на противоположный и к гигантскому положительному пику в термоэдс увлечения в кристаллах рубидия и цезия (см. [12, 13]). Очевидно, что наличие резистивных процессов рассеяния фононов приводят к ее уменьшению. Тогда как максимальные значения термоэдс увлечения, и, соответственно, коэффициента B_{max} , достигаются для совершенных, бездефектных кристаллов. В настоящей работе показано, что для нормальных процессов электрон-фононной релаксации максимальные значения термоэдс определяется параметрами, которые для благородных металлов надежно определены: упругими модулями второго порядка, плотностью кристалла и концентрацией электронов. Коэффициент B_{max} не зависит ни от спектра электронов, ни от констант электрон-фононного взаимодействия.

Для иллюстрации этого результата, а также дальнейших исследований термоэдс увлечения в наноструктурах на основе благородных металлов мы проанализировали экспериментальные данные для кристаллов серебра с различной степенью деформаций, выполненных в работах [11, 14, 15]. Как отмечено в работе [16], медь и золото не очень подходят для исследования термоэдс увлечения из-за растворенных в них примесей железа, которые приводят к существенному изменению значений термоэдс и возникновению особенностей, обусловленных эффектом Кондо. Однако в серебре железо обычно окислено [16], или проводится отжиг образцов, и мини-

мум Кондо в термоэдс обычно не наблюдается (см., напр., [11, 16]).

2. ЭЛЕКТРОН-ФОНОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

Рассмотрим влияние фокусировки фононов на электрон-фононную релаксацию в благородных металлах. Поскольку в упруго анизотропных кристаллах распространяются квазипродольные и квазипоперечные колебания [1–3, 17], вектор поляризации фононов $\mathbf{e}^\lambda(\mathbf{q})$ может быть разложен на продольную и поперечную компоненты. Угловые зависимости изоэнергетических поверхностей для кристаллов Au и Ag приведены на рис. 1. Согласно [2], они определяются выражениями: $\mathbf{q} = \mathbf{n} \cdot \omega^\lambda / S^\lambda(\theta, \varphi)$, где $S^\lambda(\theta, \varphi)$ – фазовая скорость фононов с поляризацией λ . Продольные компоненты колебательных мод описываются потенциальным полем и могут быть учтены в рамках стандартной теории потенциала деформации [8–10], тогда как взаимодействие с поперечными (сдвиговыми) компонентами колебательных мод описывается вихревым полем [18, 19]. Эти поля имеют разную природу, поэтому не интерferируют [2, 18, 19]. Вследствие этого они входят в матричный элемент электрон-фононного взаимодействия аддитивным образом. Поэтому фурье-образ матричного элемента электрон-фононного взаимодействия в благородных металлах может быть представлен в виде [2, 19]:

$$\begin{aligned} (C_0^\lambda(\theta, \varphi))^2 &\approx (E_{\text{eff}}^\lambda)^2 \hbar / (S^\lambda(\theta, \varphi) \rho), \\ (E_{\text{eff}}^\lambda)^2 &= \left(E_{0L}^2 (\mathbf{e}^\lambda \mathbf{n})^2 + E_{0T}^2 ([\mathbf{e}^\lambda \mathbf{n}]^2) \right), \\ E_{0L} &\approx (n / N(\epsilon_F)) = (2 / 3) \epsilon. \end{aligned} \quad (1)$$

В нашей теории это проявляется в том, что средние значения для смешанных произведений на 5–7 порядков меньше средних значений $\langle (\mathbf{e}^\lambda \mathbf{n})^2 \rangle$ и $\langle [\mathbf{e}^\lambda \mathbf{n}]^2 \rangle$ и могут быть опущены (см. табл. 4.4 в [2]). Как и в щелочных металлах, квадрат эффективной константы связи $(E_{\text{eff}}^\lambda(\theta, \varphi))^2$ в благородных металлах является функцией углов θ и φ , определяющих направление волнового вектора относительно кристаллографических осей. Эти зависимости определяются квадратами продольных и поперечных компонент векторов поляризаций, а также фазовой скоростью фононов. Из сопоставления результатов расчета электросопротивления в высокотемпературной области с экспериментальными данными были найдены константы связи электронов E_{0T}

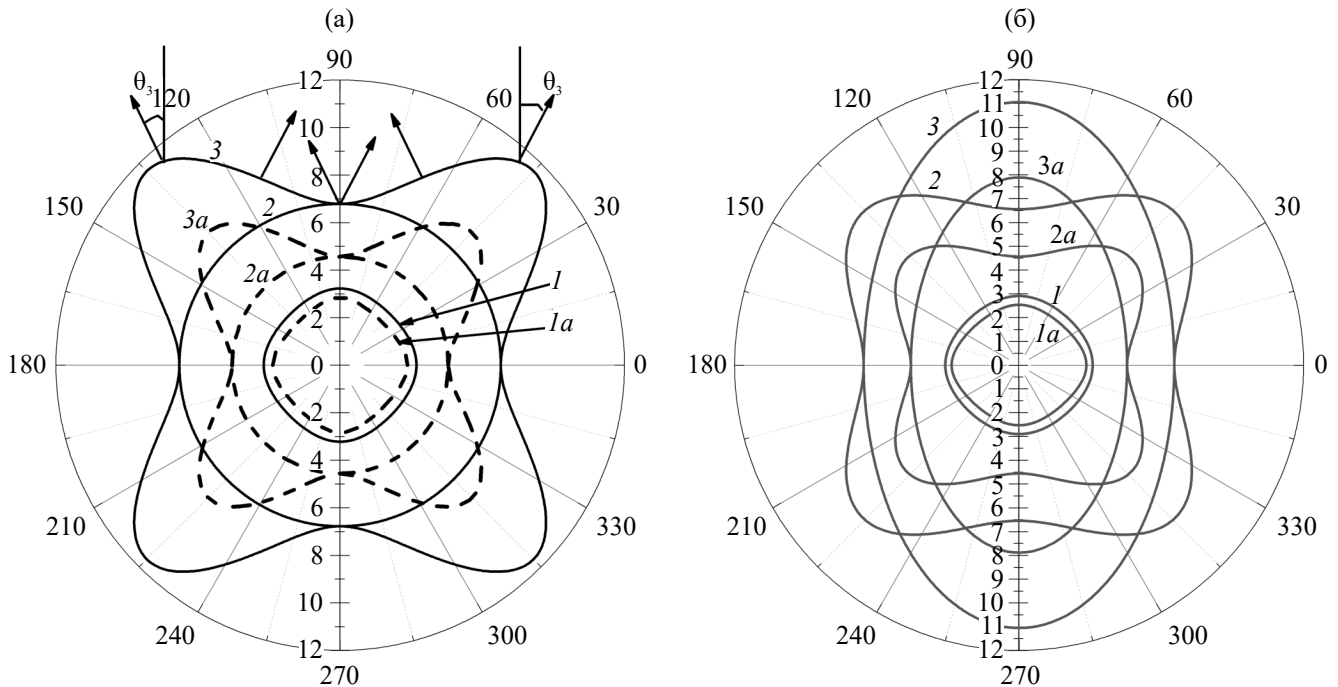


Рис. 1. Угловые зависимости изоэнергетических поверхностей (10^{-5} с/см) для кристаллов: Au (кривые 1, 2, 3), Ag (кривые 1a, 2a, 3a). Для продольных – кривые 1, 1a и 1b, быстрых – кривые 2, 2a и 2b и медленных поперечных фононов – кривые 3, 3a и 3b: (a) для волновых векторов в плоскости грани куба; (б) для волновых векторов в диагональной плоскости.

со сдвиговыми волнами в благородных металлах. Для кристаллов Au, Ag, Cu они равны 1.5, 0.92, 2.1 эВ, соответственно, тогда как константы E_{0L} заметно выше: 5.5, 5.5, 7.0 эВ (см. табл. 4.5 в [2]). Следует отметить, что в благородных металлах среднее по углам значение квадрата эффективной константы связи $(E_{eff}^{\lambda}(\theta, \varphi))^2$ в благородных металлах для продольных фононов значительно превышает значения для медленной t_2 -моды: их отношения для кристаллов Au, Ag и Cu равны 6, 10 и 4.8 соответственно. Однако далее покажем, что это не приводит к доминирующей роли продольных фононов в термоэдс увлечения, а главную роль в этом эффекте, как и в электросопротивлении играет медленная t_2 -мода, имеющая максимальный волновой вектор при фиксированной энергии фонона (см. рис. 1).

3. ТЕРМОЭДС УВЛЕЧЕНИЯ В БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

Рассмотрим термоэдс увлечения в благородных металлах и проанализируем роль квазипоперечных фононов. Детали соответствующих расчетов приведены в [2, 19], поэтому здесь мы ограничимся конечным выражением, затем конкретизируем некоторые детали для благородных металлов:

$$\alpha_{\text{drag}} = \frac{k_B}{e} \sum_{\lambda} \left(\frac{3}{4\pi} \right) \int d\Omega_q \int_0^{T_F^{\lambda}(\theta, \varphi)/T} dZ_q^{\lambda} (Z_q^{\lambda})^4 \times \\ \times \text{th}(Z_q^{\lambda} / 2) \left(\frac{v_{ph0}^{\lambda}(k_F, q_T^{\lambda})}{v_{ph}^{\lambda}(q)} \right) \times \\ \times \left(\frac{(2m_F(S^{\lambda}(\theta, \varphi))^2)}{k_B T} \right) \{ \tilde{V}_{g3}^{\lambda} n_{q3} \}. \quad (2)$$

Здесь $Z_q^{\lambda} = \frac{\hbar \omega_q^{\lambda}}{k_B T} = \frac{q}{q_T^{\lambda}}$, а $\tilde{V}_{g3}^{\lambda}$ и n_{q3} – проекции групповой скорости и единичного волнового вектора фонона на направление градиента температур (см. формулу (1.26) [2]). В выражении (2) верхний предел интегрирования определяется отношением: $T_F^{\lambda}(\theta, \varphi) / T = 2\hbar k_F S^{\lambda}(\theta, \varphi) / k_B T$. Поскольку величины $T_F^{\lambda}(\theta, \varphi) = 2\hbar k_F S^{\lambda}(\theta, \varphi) / k_B$ имеют порядок 10^2 К (для серебра имеем $T_F^{[100]L} = 645$ К и $T_F^{[100]r2} = 401$ К), то при температуре 4 К мы можем распространить верхний предел интегрирования в (2) до бесконечности. Для дальнейших оценок и анализа температурных зависимостей термоэдс кристаллов серебра с дислокациями [11] мы учтем актуальные в низкотемпературной области механизмы релаксации фононов: рассеяние на границах образца, дислокациях, электронах и дефектах (изотопиче-

ском беспорядке). Для этих механизмов скорость релаксации фононов имеет вид:

$$v_{ph}^{\lambda}(q, \theta, \varphi) = v_{phB}^{\lambda}(\theta, \varphi) + v_{phi}^{\lambda}(q, \theta, \varphi) + \frac{k_B T}{\hbar} Z_q^{\lambda} [v_{phd}^{\lambda}(\theta, \varphi) + v_{phe}^{\lambda}(\theta, \varphi)]. \quad (3)$$

Здесь $v_{phB}^{\lambda}(\theta, \varphi)$ — скорость релаксации на границах [2], для рассматриваемого случая она несущественна. Параметры $v_{phe}^{\lambda}(\theta, \varphi) = m_F^2 (C_0^{\lambda}(\theta, \varphi))^2 / (2\pi \cdot \hbar^4)$ и $v_{phd}^{\lambda}(\theta, \varphi) = Ab^2 N_d$ — безразмерные величины, определяющие рассеяние на электронах и дислокациях [2–3]. Согласно [20, 21], $A \approx 0.5(c_{111}/c_{11})^2 = 20.7$, $b \approx 2.89 \times 10^8$ см — вектор Бюргера, $N_d = 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \tilde{N}_d$ — концентрация дислокаций. Из приведенных выше параметров серебра находим: $v_{phd}^{\lambda}(\theta, \varphi) \approx 1.72 \cdot 10^{-3} \tilde{N}_d$. Здесь $\tilde{N}_d$ является подгоночным параметром для образцов с различной степенью деформации. Скорость релаксации фононов на электронах можно представить в виде:

$$v_{phe}^{\lambda}(\theta, \varphi) = \frac{m_F^2 (E_{eff}^{\lambda})^2}{2\pi \cdot S^{\lambda}(\theta, \varphi) \rho \cdot \hbar^3}, \quad (4)$$

Здесь уместно отметить, что отношение обратных времен жизни фононов различных поляризаций будет пропорционально отношению квадратов эффективных констант связи, поскольку $v_{phe}^{\lambda}(\theta, \varphi) = \omega_q^{\lambda} v_{phe}^{\lambda}(\theta, \varphi)$. Поэтому рассеяние продольных фононов на электронах обеспечит в 5.5 раз более короткое время, чем для медленной t_2 -моды. Для релаксации фононов на изотопическом беспорядке имеем [21, 22]:

$$v_{phi}^{\lambda}(q, \theta, \varphi) \approx A_{iso} (T \cdot Z_q^{\lambda})^4, \quad (5)$$

$$A_{iso} = \frac{gV_0}{12\pi} (k_B/\hbar)^4 \langle (S_0^{\lambda})^{-3} \rangle.$$

Здесь V_0 — объем, приходящийся на один атом, $g = 5.8 \times 10^{-6}$ — фактор изотопического беспорядка. Для серебра получим константу: $A_{iso} = 3.13 \times 10^{-1} (\text{с} \cdot \text{град})^{-1}$. Согласно нашим оценкам, вклад изотопического рассеяния в релаксацию фононов в серебре мал. Тогда как рассеяние на примесях может оказаться значительным, учитывая технологию получения образцов в работе [11].

При доминирующей роли релаксации фононов на электронах в нормальных процессах рассеяния, а также на дислокациях зависимость термоэдс металлов от температуры имеет вид:

$$\alpha_{\text{drag}}(T) \approx -BT^3, \quad B = \frac{k_B (m_F)^2 6.1}{|e| n_e \pi^3 \hbar^4} \times \sum_{\lambda} \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_q \left(\frac{k_B}{\hbar S^{\lambda}(\theta, \varphi)} \right)^3 \left[\frac{(C_0^{\lambda}(\theta, \varphi))^2 \times \{ \tilde{V}_{g3}^{\lambda} n_{q3} \}}{[v_{phd}^{\lambda}(\theta, \varphi) + v_{phe}^{\lambda}(\theta, \varphi)]} \right]. \quad (6)$$

Таковую или близкую асимптотику термоэдс наблюдали не только в щелочных и благородных металлах, но и в ряде других металлов [16]. Отметим, что увеличение концентрации дислокаций приводит к уменьшению коэффициента B , без изменения температурной зависимости, тогда как увеличение концентрации дефектов приводит к уменьшению коэффициента B и степени температурной зависимости. Учет рассеяния на изотопическом беспорядке и примесях приводит к уменьшению показателя степени температурной зависимости и уменьшению коэффициента B . Из анализа экспериментальных данных следует, что в интервале 3.5–7.5 показатель степени температурной зависимости равен 3. При этом доминирующую роль играет рассеяние на фононах и дислокациях.

В работе [11] при анализе термоэдс увлечения в Ag использована эмпирическая формула:

$$\alpha_{\text{drag}}(T) \approx A \cdot T - B \cdot T^3, \quad (7)$$

где первый член определяет диффузионный вклад, второй — вклад нормальных процессов рассеяния. Согласно работе [11], значения коэффициентов лежат в интервале: $A = 0.8 - 1.8$ и $B = (0.02 - 0.034) \cdot 10^{-8} \text{ В/К}^4$. В интервале от 3.5 К до 7.5 К температурные зависимости термоэдс достаточно хорошо описывают экспериментальные данные для Ag (рис. 2): кривая 1: $\alpha_{\text{drag}}(T) = 0.75 \cdot T - 0.024 \cdot T^3$ ($\tilde{N}_d = 0.117$), кривая 2: $\alpha_{\text{drag}}(T) = 0.9 \cdot T - 0.024 \cdot T^3$ ($\tilde{N}_d = 0.117$), кривая 3: $\alpha_{\text{drag}}(T) = 1.2 \cdot T - 0.029 \cdot T^3$ ($\tilde{N}_d = 0.082$), кривая 4: $\alpha_{\text{drag}}(T) = 1.5 \cdot T - 0.03 \cdot T^3$ ($\tilde{N}_d = 0.077$), кривая 5: $\alpha_{\text{drag}}(T) = 1.7 \cdot T - 0.032 \cdot T^3$ ($\tilde{N}_d = 0.066$).

Очевидно, что уменьшение концентрации дислокаций и примесей приводит к увеличе-

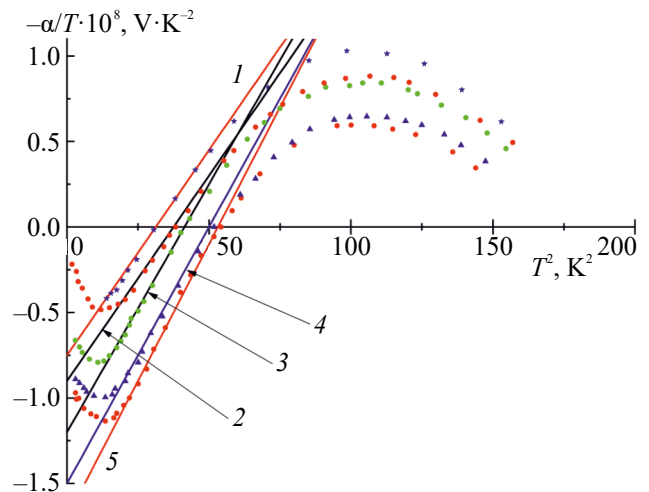


Рис. 2. Температурная зависимость термоэдс серебра [11], а также аппроксимация экспериментальных данных кривыми 1, 2, 3, 4 и 5.

нию коэффициента $|B|$, а его максимальное значение достигается для совершенных бездефектных кристаллов. Этот случай представляет особый интерес, поскольку, во-первых, он позволяет сделать оценку максимальных значений термоэдс увлечения в совершенных кристаллах благородных металлов, а также оценить вклады фононов различных поляризации в термоэдс увлечения. Коэффициент $|B_{\max}|$ определяется параметрами, которые для большинства металлов надежно определены: упругими модулями второго порядка, плотностью кристалла и концентрацией электронов:

$$|B_{\max}| = \frac{15 \cdot 6.1}{en_{e0}(\pi)^4} \left[\frac{2(\pi)^2 (k_B)^4}{15\hbar^3} \right] \times \sum_{\lambda} \left\langle \left(\frac{\{\tilde{V}_{g3}^{\lambda} n_{q3}\}}{(S^{\lambda}(\theta, \phi))^3} \right) \right\rangle^4. \quad (8)$$

Подстановка параметров для благородных металлов в (8) для серебра, золота и меди дает $|B_{\max}| \approx 0.55 \text{ нВ/К}^4$, 1.512 нВ/К^4 , 0.154 нВ/К^4 , соответственно. Для исследованных в [15] образцов серебра экспериментальные значения коэффициента B заметно меньше $|B_{\max}|$ и составляют $|B| \approx 0.23\text{--}0.35 \text{ нВ/К}^4$.

Как видно из (8), вклады от различных мод обратно пропорциональны отношениям средних значений фазовых скоростей фононов различных поляризаций в третьей степени. Поэтому термоэдс увлечения в рассматриваемом случае может быть выражена через теплоемкость [2–3]:

$$\alpha_{\text{drag}}(T) = -|B_{\max}|T^3 = -\frac{C_V}{en_{e0}} R_{\text{drag}}; \quad (9)$$

$$R_{\text{drag}} = \frac{15 \cdot 6.1}{(\pi)^4} \times \sum_{\lambda} \left\langle \left(\frac{\{\tilde{V}_{g3}^{\lambda} n_{q3}\}}{(S^{\lambda}(\theta, \phi))^3} \right) \right\rangle \frac{1}{\sum_{\lambda} \langle (S^{\lambda})^{-3} \rangle} \approx 0.31.$$

Следует отметить, что коэффициент $R_{\text{drag}} \approx 0.31$, является одинаковым как для благородных, так и для щелочных металлов. Поэтому для термоэдс электрон-фононного увлечения отношение вкладов колебательных мод совпадает с отношениями их вкладов в теплоемкость. Эти отношения имеют вид:

$$\text{для Ag } \alpha_{\text{drag}}^{i2} : \alpha_{\text{drag}}^{i1} : \alpha_{\text{drag}}^L : \alpha_{\text{drag}} = 0.67:0.28:0.04:1,$$

$$\text{для Au } \alpha_{\text{drag}}^{i2} : \alpha_{\text{drag}}^{i1} : \alpha_{\text{drag}}^L : \alpha_{\text{drag}} = 0.67:0.31:0.023:1,$$

$$\text{для Cu } \alpha_{\text{drag}}^{i2} : \alpha_{\text{drag}}^{i1} : \alpha_{\text{drag}}^L : \alpha_{\text{drag}} = 0.68:0.27:0.05:1. \quad (10)$$

Эти соотношения с точностью до 0.1% совпадают с отношениями соответствующих вкладов в теплоемкость, которая в дебаевском приближении следует зависимости T^3 :

$$C_V = \frac{2\pi^2 k_B^4}{15\hbar^3} T^3 \left\{ \sum_{\lambda} \langle (S^{\lambda})^{-3} \rangle \right\}. \quad (11)$$

Отметим, что для кристаллов серебра, исследованных в [11] с концентрациями дислокации для кривых 1–5 (см. рис. 1) соотношение вкладов меняется незначительно:

$$\begin{aligned} \text{кривые 1, 2} - \alpha_{\text{drag}}^{i2} : \alpha_{\text{drag}}^{i1} : \alpha_{\text{drag}}^L : \alpha_{\text{drag}} &= \\ &= 0.69:0.23:0.08:1, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{кривая 5} - \alpha_{\text{drag}}^{i2} : \alpha_{\text{drag}}^{i1} : \alpha_{\text{drag}}^L : \alpha_{\text{drag}} &= \\ &= 0.69:0.24:0.07:1. \end{aligned} \quad (12)$$

Как видно из сравнения (10) и (12), наличие дислокаций приводит к увеличению вклада медленной t_2 -моды в термоэдс увлечения на 2%, продольных фононов — на 4–3%, тогда как вклад быстрой t_1 -моды уменьшается на 3–4%. Вывод о доминирующей роли медленной t_2 -моды в термоэдс увлечения в кристаллах благородных металлов имеет простое физическое объяснение. Поскольку термоэдс увлечения определяется импульсом, передаваемым от неравновесных фононов к электронам, то чем больше импульс фонона при фиксированной энергии, тем больше его вклад в термоэдс увлечения. В связи с этим t_2 -мода, имеющая минимальную фазовую скорость, и, соответственно, максимальный волновой вектор при фиксированном значении параметра Z_q^{λ} , вносит максимальный вклад в термоэдс (рис. 1). Так, например, в направлениях типа [110] для серебра при одной и той же энергии волновой вектор t_2 -моды в 4 и 2.5 раза больше, чем для продольных фононов и быстрой поперечной моды.

В работе [18] показано (см. также [2]), что получение точных оценок максимальных значений термоэдс электрон-фононного увлечения играет важную роль при интерпретации экспериментальных данных для щелочных металлов при использовании эмпирической формулы (см. [11], формула (4.18)):

$$\alpha = AT - BT^3 + C \exp(-\theta_U / T). \quad (13)$$

Здесь первые два члена — диффузионный и вклад нормальных процессов электрон-фононного увлечения, а третий определяет вклад процессов электрон-фононного переброса. В работе [23] все коэффициенты A , B , C и θ_U являлись подгоночными параметрами при обра-

ботке экспериментальных данных для термоэдс калия. В работе [23] получено хорошее согласие температурных зависимостей полной термоэдс с данными эксперимента в интервале от 1 до 5 К (см. [23], рис. 4). Однако в [18] рассчитаны коэффициенты $|B|$ и показано, что такая подгонка не является корректной, поскольку для трех из четырех образцов калия K4 и K5 с различной концентрацией дислокаций коэффициенты $|B|$ значительно превосходили предельно допустимое значение для калия $|B_{\max}| = 8.33 \text{ нВ/К}^4$ (см. [18], Таблица 1). Так, например, для образцов калия K4 $\varepsilon=0$ $|B^*| = 9.4 \text{ нВ/К}^4$ и K5 с $\varepsilon=0.053$ и $\varepsilon=0$ $|B^*| = 10$ и 12.2 нВ/К^4 (см. [11], табл. 2). Хотя очевидно, что их значения должны быть меньше, чем $|B_{\max}|$. Корректный анализ и интерпретация экспериментальных данных [21] для образцов с различной концентрацией дислокаций выполнена в работе [18]. Полученные в [18] результаты позволили авторам не только корректно описать температурные зависимости решеточной теплопроводности, термоэдс, вкладов в нее: $\alpha_{\text{drag}}^{I2} : \alpha_{\text{drag}}^{I1} : \alpha_{\text{drag}}^L : \alpha_{\text{drag}} = 0.78 : 0.18 : 0.04 : 1$ но и определить константу связи электронов со и сдвиговыми волнами и учесть их влияние на электрон-фононную релаксацию в кристаллах калия. Оказалось, что при низких температурах вклад в релаксацию электронов на сдвиговых волнах для электросопротивления в кристаллах калия в 4 раза превышал вклад продольных фононов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние анизотропии упругой энергии на термоэдс увлечения в благородных металлах Au, Ag и Cu при низких температурах. Показано, что максимальные значения термоэдс увлечения в совершенных кристаллах не зависят от деталей спектра электронов, от констант электрон-фононного взаимодействия, а определяются упругими модулями второго порядка, плотностью кристалла и концентрацией электронов. Для таких кристаллов термоэдс увлечения может быть выражена через теплоемкость, что позволило определить вклады фононных мод.

Показано, что доминирующую роль в термоэдс увлечения в кристаллах благородных металлов играет медленная t_2 -мод, которая обеспечивает 67–68% максимальных значений термоэдс, а быстрая поперечная мода дает 27–31%. Тогда как вклад продольных фононов ничтожно мал, и для кристаллов Au, Ag и Cu он составляет 2, 4 и 5% соответственно.

Таким образом, квазипоперечные фононы вносят доминирующий вклад в термоэдс

увлечения благородных металлов. Этот вывод подтверждается анализом температурной зависимости электросопротивления благородных металлов, для которых вклад продольных фононов оказался менее 3% (см. [1–3]). Поэтому оценки кинетических коэффициентов в металлах, основанные на предположении о доминирующей роли продольных фононов в электрон-фононной релаксации и пренебрежении упругой анизотропии для фононов являются некорректными.

Проанализированы температурные зависимости термоэдс увлечения в деформированных образцах серебра, исследованных в [11], и определены эффективные концентрации дислокаций. Вывод о доминирующей роли квазипоперечных фононов в термоэдс деформированных образцов серебра остается справедливым — их вклад составляет 92–93%.

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

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuleyev I.G., Kuleyev I.I. The role of shear waves in electron – phonon relaxation and electrical resistivity of noble metals // Chinese J. Phys. 2023. V. 72. P. 351–359.
2. Кулеев И.Г., Кулеев И.И. Роль квазипоперечных фононов и упругой анизотропии в термоэлектрических эффектах и электросопротивлении щелочных и благородных металлах. Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ, 2023. 205 с.
3. Kuleyev I.I. and Kuleyev I.G. Effect of Anisotropy of Elastic Energy and Shear Waves on Electron–Phonon Relaxation and Electrical Resistivity of Noble Metals. Review 4 // Phys. Met. Metal. 2023. V. 124. Suppl. 1. P. S86–S105.
4. Peierls R.E. Quantum Theory of Solids. Oxford at clarendon press, 1955.
5. Bloch F. Zum elektrischen Widerstandsgesetz bei tiefen Temperaturen // Zs. Fur Phys. 1930. V. 59. P. 208–214.
6. Gruneisen E. Die Änderung des Druckkoeffizienten des metallischen Widerstandsmit der Temperatur // Ann. der Phys. 1941. V. 40. P. 543–552.
7. Sommerfeld A., Bete H. Elektronen Theorie der Metalle. Handbuch der Physik, Bd. 24/2. 1934.
8. Wilson A.H. The Theory of Metals. ed. Cambridge, 1953.
9. Ziman J. Electrons and Phonons. Oxford, New York, 1960.
10. Blatt F.J. Physics of electron conductivity in solids. McGRAW-HILL, BOOK COMPANY, 1968.

11. Омельяновский О.Е., Заварицкий Н.В., Личкова Н.В., Матвеев В.Н. Кинетические свойства меди и серебра // ЖЭТФ. 1985. Т. 89. С. 696–709.
12. MacDonald D.K.C., Pearson W.B., Templeton I.M. Thermo-electricity at low temperatures VII. Thermo-electricity of the alkali metals between 2 and 20°K // Proc. R. Soc. Lond. A. 1958. V. 248. P. 107–118.
13. Ziman J.M. The thermoelectric power of the alkali metals at low temperatures // Phil. Mag. 1959. V. 4. P. 371–379.
14. Guenault A. Thermoelectric power of silver alloys at very low temperatures // Philosoph. Magaz. 1967. V. 15 (133). P. 17–25.
15. Guenault A.M. and Hawksworth D.G. Thermoelectric power of the pure noble metals at low temperatures // J. Phys. F: Met. Phys. 1977. V. 7. P. 219–222.
16. Blatt F.J., Schroeder P.A., Foiles C.L., Greig D. Thermoelectric power of metals. New York and London: Plenum press, 1976.
17. Кулеев И.Г., Кулеев И.И., Бахарева С.М., Устинов В.В. Фокусировка фононов и фононный транспорт в монокристаллических наноструктурах. Екатеринбург: “Издательство УМЦ УПИ”, 2018. 256 с.
18. Truel B., Elbaum C., Chick B.B. Ultrasonic methods in solid state physics. N. Y.—London: Academic Press, 1969.
19. Кулеев И.И., Кулеев И.Г. Роль сдвиговых волн в электрон-фононном увлечении в кристаллах калия при низких температурах // ФММ. 2020. Т. 121. № 10. С. 1011–1018.
20. Jeno Gubicza, Chinh N.Q., Labar J.L., Heged Z., Langdon T.G. Twinning and dislocation activity in silver processed by severe plastic deformation // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. P. 1656–1660.
21. Жернов А.П., Инюшкин А.В. Изотопические эффекты в твердых телах. Москва: изд-во РНЦ “Курчатовский Институт”, 2001. 216 с.
22. Klemens P.G. The scatterin of low-frequency lattice waves by static imperfections // Proc. Phys. Soc. London, Sec. 1955. A 68. P. 1113–1128.
23. Fletcher R. Scattering of phonons by dislocations in potassium // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 3042–3051.

THE INFLUENCE OF QUASI-TRANSVERSIVE PHONONS ON THE ELECTRON-PHONON DRAG THERMOPOWER IN NOBLE METALS

L. G. Kuleyev^{1,*} and I. I. Kuleyev¹

¹Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

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

The impact of elastic energy anisotropy on the drag thermopower in noble metals at low temperatures has been investigated. In order to describe the interaction of electrons with longitudinal phonons, the strain potential theory has been employed. In calculating electron relaxation on shear components of vibrational modes, the electron–phonon interaction constant, previously determined from a comparison of the calculated electrical resistivity of Au, Ag, and Cu bulk crystals with experimental data, was used. The maximum values of the drag thermopower in perfect noble metal crystals have been determined. These values are independent of the electron–phonon interaction constants; rather, they are determined by the elastic moduli of the second order, crystal density, and electron concentration. It has been demonstrated that quasi-transverse phonons constitute predominant contribution to the drag thermopower at low temperatures, whereas the contribution of longitudinal phonons were found to be negligible. At the same time, for perfect Au, Ag, and Cu crystals, the dominant contribution to the electron–phonon drag is provided by the slow τ_2 -mode.

Keywords: noble metals, drag thermal emf, phonon, elastic energy anisotropy