

## ТЕРМОЭДС РАЗБАВЛЕННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ОЛОВА

А. А. Алтухов, Ю. К. Джикаев, Н. В. Заварицкий,  
И. М. Сулов

Приводятся результаты измерений термоэдс олова с примесями Zn, Hg, Tl, Bi (0,01–0,2% по весу) в интервале температур 3,7–7,2 К. Электронная часть термоэдс  $\alpha_e$  этих, а также ранее исследованных сплавов олова с Cd, In, Sb, Te, Pb [1] сравнивается с результатами теоретического расчета. Анализируется переход от  $\alpha_e$  (рассеяние электронов на фононах в чистом металле) к  $\alpha_{ei}$  (упругое рассеяние на примесях при максимальных концентрациях последних). Количественное сравнение зависимости  $\alpha_{ei}$  от валентности примеси проводится с учетом поправок второго порядка теории возмущений при рассеянии электрона на примеси [4]. Для элементов ряда олова имеет место хорошее согласие расчета с экспериментом. Рассматривается влияние на  $\alpha_{ei}$  деформации фононного спектра металла, обусловленной различием атомных масс примеси и основной решетки и приводящей к значительным аномалиям в температурной зависимости  $\alpha_{ei}$ , в существенной степени связанной с наличием локальных и квазилокальных частот в спектре колебаний решетки. Приводится таблица параметров, по которой можно восстановить энергетическую зависимость псевдопотенциалов ряда элементов.

### 1. Введение

Абсолютной дифференциальной термоэдс  $\alpha$  называется кинетический коэффициент, который определяет возникающее в образце электрическое поле  $E$ , когда в нем создан градиент температуры  $\nabla T$ , а ток отсутствует:  $j=0$ . Эта величина входит в стандартные соотношения переноса, которые в кристалле кубической симметрии в отсутствие магнитного поля имеют следующий вид:

$$E = \rho j + \alpha \nabla T, \quad Q = \Pi j - \kappa \nabla T, \quad \Pi = \alpha T. \quad (1)$$

В эксперименте измеряется напряжение на образце, вдоль которого создана контролируемая разность температур  $\Delta T$ , так что

$$\alpha = \left. \frac{U}{\Delta T} \right|_{j=0} \quad (2)$$

В отличие от сопротивления  $\rho$  и теплопроводности  $\kappa$  экспериментальному изучению термоэдс посвящено заметно меньшее число работ, что связано с экспериментальными трудностями (типичное значение термоэдс металлов  $\sim 10^{-8}$  В/К, поэтому при низких температурах, когда  $\Delta T \sim 10^{-2}$  К, возникает необходимость в измерении весьма малых напряжений  $U \sim 10^{-12}$  В) и со сложностью интерпретации результатов измерения. Действительно, если  $\rho$ ,  $\kappa$  определяются плотностью состояний, вероятностью рассеяния и т. д. на поверхности Ферми, то  $\alpha$  — производными этих величин по энергии, поэтому термоэдс среди других интегральных кинетических коэффициентов является одним из наиболее чувствительных как к электронной структуре металла, так и к характеру рассеяния квазичастиц.

Использование квантовых магнитометров (например, СКММ) существенно упростило проблему точного измерения термоэдс металлов при низких температурах. В предыдущей работе [1] изучалось влияние мало-

го количества примесей (до 0,2 вес.%) на термоэдс и теплопроводность чистого олова в интервале температур 3,7–7,2 К. Температурная зависимость термоэдс всех образцов соответствовала известному закону

$$\alpha = aT + bT^2 = \alpha_e + \alpha_{ph}, \quad (3)$$

в котором первый член  $\alpha_e$  связан с непосредственным действием градиента температуры на электронную систему, а второй член  $\alpha_{ph}$  — с увлечением электронов потоком фононов, созданным градиентом температуры. Коэффициент  $a$  обнаруживал концентрационную зависимость, а в области примесных значений (максимальные концентрации) — сильную зависимость от валентности внесенной примеси  $Z$ .

Настоящая работа является продолжением работы [1]. Во-первых, мы приводим результаты новых измерений примесной термоэдс  $\alpha_i$  олова с элементами Hg, Tl, Bi и Zn и, во-вторых, даем интерпретацию зависимостей термоэдс от концентрации  $c$ , валентности  $Z$  и массы  $M$  внесенных примесей. Нам не удалось объяснить зарядовую зависимость примесной термоэдс  $\alpha_i(Z)$  в рамках статической модели примеси. Как расчеты по формулам точной теории рассеяния с применением правила сумм Фриделя [2], так и использование псевдопотенциала в борновском приближении (см. ниже) дают близкие значения и слабо зависят от  $Z$ . Поэтому мы обратились к выяснению роли динамики примесных атомов. В отношении электропроводности этот вопрос был впервые изучен Каганом и Жерновым [3]. Оказывается, что уже в борновском приближении учет неупругого характера рассеяния квазичастиц на примеси (т. е. с испусканием или поглощением фонона) и деформации фононного спектра, связанной с различием масс атомов примеси и решетки, приводит к тому, что механизмы рассеяния на примесях и фононах перестают быть независимыми. В электросопротивлении это вызывает нарушение правила Матиссена

$$\rho = \rho_0 + \rho_i + \Delta\rho(T, c). \quad (4)$$

В термоэде эти поправки малы (при низких температурах), поскольку содержат двойную малость: по концентрации и по температуре — порядка  $c(T/\Theta)^n$  ( $\Theta$  — температура Дебая, разные  $n$  отвечают нескольким различным вкладам).

Нильсен и Тейлор [4] рассмотрели задачу о рассеянии квазичастиц на примеси во втором порядке теории возмущений. Оказалось, что, если в промежуточном состоянии участвует также виртуальный фонон (см. ниже рис. 4), так что в целом рассеяние упругое, то в примесной части термоэдс возникают значительные поправки, сравнимые по порядку величины с частью термоэдс, соответствующей рассеянию на статической примеси. Учитывая хорошее согласие расчетов этих авторов с экспериментальными данными в щелочных металлах, мы попытались применить их подход к объяснению зарядовой зависимости примесной термоэдс в нашем случае.

В качестве потенциалов решетки и примеси мы, как и Нильсен и Тейлор, применяем псевдопотенциалы Хейне — Анималу — Абаренкова [5], однако в отличие от них учитываем зависимость компонент Фурье псевдопотенциалов от переданного импульса  $V(q)$ <sup>1)</sup>. Кроме того, поскольку в [4] не было учтено возможное влияние различия атомных масс примеси и решетки, мы проанализировали зависимость  $\alpha_{ei}(M)$ .

<sup>1)</sup> Нильсен и Тейлор [4] используют в расчетах постоянный псевдопотенциал, равный его значению при  $q=2/3k_F$ , и делают привязку термоэдс к экспериментальным данным. Наш расчет не содержит каких-либо подгоночных параметров.

В расчетах вероятности рассеяния мы подразумеваем изотропию поверхности Ферми. Поправки к вероятности рассеяния, связанные с анизотропией поверхности Ферми, во всяком случае малы в меру малости самого псевдопотенциала по сравнению с характерной энергией квазичастиц  $\sim V/\mu$  (где  $\mu = \epsilon_F$ ) [6], и здесь мы их не рассматриваем. Топология поверхности Ферми олова [7] должна сказаться главным образом в низкотемпературном пределе чистого металла, где термоэдс практически не зависит от свойств рассеяния и определяется производной [8, 9]

$$\xi \sim \left. \frac{\partial \ln(vS)}{\partial \ln \epsilon} \right|_{\epsilon = \mu} \quad (5)$$

где  $v$  — скорость квазичастиц на данной изоэнергетической поверхности,  $S$  — ее площадь. В примесном пределе термоэдс также содержит это слабое, не нарушающее однако хода зарядовой зависимости (изменение этой величины приводит к одновременному сдвигу всех значений термоэдс на постоянное значение). Поскольку мы не имеем полной уверенности в адекватности экспериментальных данных по термоэдс чистого олова при низких температурах<sup>2)</sup>, то и здесь заменяем поверхность Ферми олова сферой радиуса  $k_F(\text{Sn})$ .

## 2. Методика измерений. Результаты эксперимента

Измерялась абсолютная термоэдс олова. Разность напряжений в цепи исследуемый образец — сверхпроводник, возникающая при наличии градиента температуры вдоль образца, компенсировалась, как и в работе [4]. Большая часть измерений была проведена в перевернутом дюаре, причем наибольшую сложность представляло измерение  $\Delta T$ . Максимальная ошибка в значении  $\Delta T$  могла достигать 10%. Более точные измерения как термоэдс, так и теплопроводности, а также проверка ранее полученных данных были проведены в вакуумном приборе (рис. 1).

По сравнению со стандартной установкой для измерения теплопроводности отличительной особенностью этого прибора являлось то, что образец 6 электроизолировался от нагревателей Н1, Н2, термометров Т1, Т2 и корпуса прибора 4. Сверхпроводящая цепь 2, служащая для измерения термоэдс, также электроизолировалась от корпуса. Электроизоляция осуществлялась переходами феррохром — стекло 3. Для улучшения теплового контакта термометров Т1, Т2 с образцом, они вставлялись электроискровым способом в проделанные отверстия. Отверстия заполнялись силиконовым маслом ГЖ 94. На крепежной штанге 8 монтировался угольный термометр Т3, перегрев которого позволял оценить давление в приборе. Прибор откачивался форвакуумным насосом через мельхиоровый капилляр 1 при комнатной температуре и плотно перекрывался. Активированный уголь 9 позволял получить жесткий вакуум внутри стакана после охлаждения прибора. Монокристаллические образцы выращивались в слабозакопченных стеклянных формах. Центральная, исследуемая часть образца диаметром 2 мм и длиной от 30 до 50 мм оставалась в стекле 5. На краях стекло стравливалось, и монтировались нагреватели Н1, Н2, термометры Т1, Т2, потенциальные 2 и токовые 7 провода.

<sup>2)</sup> Приведенные в [4] значения сейчас нам не кажутся достаточно достоверными. Это связано как с методикой измерений, так и с тем, что не ясно, достигается ли чистый предел или соответствующие значения отвечают остаточным примесям, максимальное содержание которых, согласно паспортным данным, составляло: Fe — менее  $10^{-4}$ , Al — менее  $3 \cdot 10^{-4}$ , Sb — менее  $5 \cdot 10^{-5}$  и As — менее  $5 \cdot 10^{-5}$  ат. %.

В ряде контрольных опытов исследовались также образцы без стекла. Потенциальные свинцовые провода, которые обычно припаивались к образцу сплавом Вуда, в некоторых случаях присоединялись к олову механически или заменялись проводами ПЭТВ-2-НТ, которые прямо впаивля-

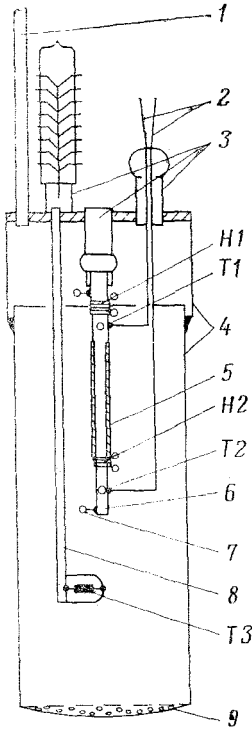


Рис. 1

Рис. 1. Схема вакуумного прибора

Рис. 2. Концентрационная зависимость коэффициента  $a$  электронной части термоэкс: ■ — Tl, ▲ — Zn, ○ — Cd, ● — In, ◇ — Pb, ◆ — Sb, □ — Te, △ — Bi, ▼ — Hg

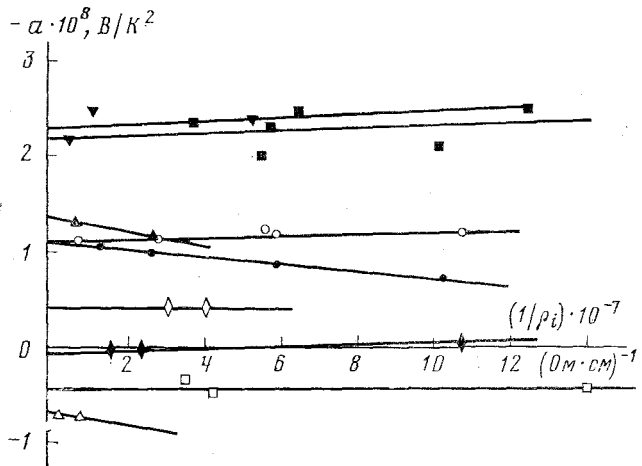


Рис. 2

лись в образец. Во всех этих опытах заметного изменения величины  $\alpha$  обнаружено не было.

Олово имеет тетрагональную кристаллическую структуру, и приводимые ниже данные получены в плоскости (001). Монокристаллы выращивались в цилиндрической печи со скоростью роста  $\approx 1$  мм/мин. Ориентация образцов определялась рентгенографически с точностью до  $5^\circ$ . Было выяснено, что в образцах с остаточным удельным сопротивлением  $\rho_i \geq 5 \cdot 10^{-9}$  Ом·см анизотропия между направлениями [100] и [110] в пределах точности эксперимента не проявляется.

Исследование каждой из систем (Sn—In, Sn—Cd и т. д.) начиналось с приготовления сплава спектрально чистого металла-примеси и чистого олова ( $\rho_{273}/\rho_{4,2} \approx 6 \cdot 10^4$ ). Начальная концентрация определялась взвешиванием каждой из компонент. Затем образцы данной системы получались либо последовательным разбавлением чистым оловом исходного сплава, либо разбавлением чистым оловом остатка металла от предыдущего образца. Для всех образцов систем Sn—Cd, Sn—In, Sn—Sb; Sn—Bi, Sn—Hg наблюдалась хорошая растворимость и прямая пропорциональная зависимость остаточного удельного сопротивления  $\rho_i$  от концентрации примеси  $c$ . Отношения  $\rho_i/c$  для этих систем хорошо согласуются с данными Александрова и Дукина [10]. Для других систем при концентрации примеси больше 0,03% для Sn—Te, 0,2% для Sn—Pb, 0,1% для Sn—Zn и 0,05% для Sn—Tl

прямая пропорциональность между  $\rho_i$  и  $c$  нарушалась. Ниже мы приводим результаты измерений величин  $\rho(T)$ ,  $\kappa(T)$  и  $\alpha(T)$  в той области концентраций примеси, где  $\rho_i$  прямо пропорционально  $c$ .

Равномерность распределения примеси по длине кристалла была проверена на образце Sn—Tl ( $\rho_i=2,6 \cdot 10^{-8}$  Ом·см). Установлено, что у монокристалла длиной 200 мм, выращенного стандартным для всех образцов данной работы методом, остаточное сопротивление в двух противоположных концах образца совпадает с точностью до 1%. Было проверено, что

Таблица 1

Примесь	$\xi_0$	$\Delta\xi_B$	$\Delta\xi_C$	$\xi_{теор}$	$\xi_{эксп}$	$(\frac{\Delta\rho}{c})_{теор}$	$(\frac{\Delta\rho}{c})_{эксп}^*$
						мкОм·см/ат.%	
Cd	2,96	-0,43	0,82	3,35	4,75	1,42	1,42
In	3,30	-0,51	0,95	3,74	4,59	0,45	0,44
Sb	2,46	-0,45	-0,77	1,24	-0,11	0,60	0,64
Te	2,62	-0,48	-1,97	0,17	-1,71	2,80	3,50
Hg	1,08	-0,40	0,31	0,99	9,63	0,69	1,27
Tl	-0,50	-0,58	0,10	-0,98	9,19	0,31	0,88
Pb	1,32	-0,66	-0,88	-0,22	1,78	0,26	0,55
Bi	2,01	-0,48	-0,70	0,83	-2,72	1,28	0,86
Zn	3,13	-0,42	0,75	3,46	5,72	1,32	0,78
Чистый Sn					-3,61		

\* По данным работы [10].

длительный отжиг (15 час при 200°С) существенно не влияет на величину  $a$ . Так, для двух сходных образцов Sn—Tl было получено: без отжига  $\rho_i=1,54 \cdot 10^{-8}$  Ом·см,  $a=-2,45 \cdot 10^{-8}$  В/К<sup>2</sup>,  $b=0,034 \cdot 10^{-9}$  В/К<sup>3</sup>, с отжигом  $\rho_i=1,73 \cdot 10^{-8}$  Ом·см,  $a=-2,29 \cdot 10^{-8}$  В/К<sup>2</sup>,  $b=0,015 \cdot 10^{-9}$  В/К<sup>3</sup>.

Величина теплопроводности решетки в металлах при температурах от 1 до 10 К обычно не превосходит  $10^{-2}$  Вт/см·К. У всех исследованных нами образцов теплопроводность во много раз превосходила это значение, ясно поэтому, что основную роль в передаче тепла играют электроны и при  $T \ll \Theta$  должно выполняться соотношение

$$T/\kappa = \rho_i/L_0 + BT^3, \quad (6)$$

где  $L_0=2,45 \cdot 10^{-8}$  Вт·Ом/см·К. Формула (6) хорошо описывает результаты, полученные при исследовании всех образцов в вакуумном приборе. Однако в упрощенном методе измерений в перевернутом дюаре при исследовании наиболее чистых образцов ( $\rho_i < 5 \cdot 10^{-9}$  Ом·см) возникла ошибка в измерении  $\Delta T$ , поэтому величины  $a$  и  $b$ , приведенные в [1] для этих образцов, мы считаем ошибочными.

Концентрационная зависимость  $a(\rho_i)$  приведена на рис. 6 в работе [1]. Здесь мы приводим зависимость  $a(1/\rho_i)$  для всех исследованных нами систем (рис. 2), которые позволяют получить примесные значения  $\xi_{эксп}$  ( $a = -0,238 \xi_{эксп} \cdot 10^{-8}$ ), указанные в табл. 1. Зависимость  $\xi_{эксп}$  от валентности примесей ряда олова и ряда свинца показана соответственно на рис. 3, а и б. Отметим, что среди всех исследованных нами сплавов две системы: Sn—Tl и Sn—Hg выделяются существенно большими значениями  $\xi_{эксп}$ .

### 3. Зависимость термоэдс от концентрации примеси

Для выяснения концентрационной зависимости термоэдс мы воспользуемся вариационным методом решения кинетического уравнения Больцмана и покажем, что уже использование минимального числа пробных функций позволяет качественно объяснить изменение термоэдс с ростом концентрации примесей. Здесь мы рассмотрим лишь электронную часть

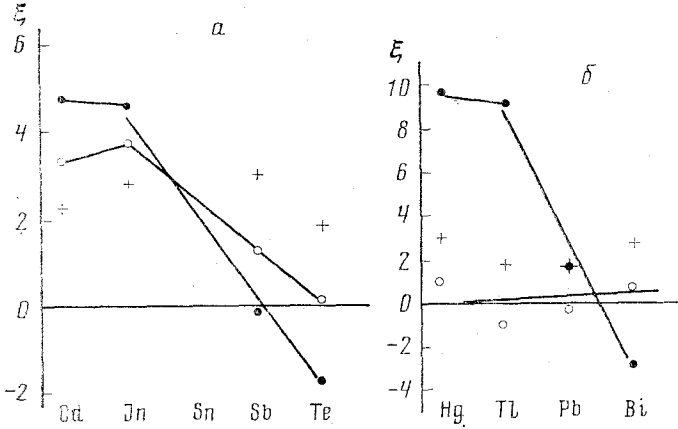


Рис. 3. Зависимость электронной части термоэдс в примесном пределе от валентности примеси: *a* — примеси из ряда олова, *b* — примеси из ряда свинца. Точки ● — экспериментальные данные, ○ — результаты расчета настоящей работы, + — расчет по Фриделю

термоэдс  $\alpha_e$ , поскольку имеющиеся экспериментальные данные по концентрационной зависимости фоновой части  $\alpha_{ph}$  пока недостаточны для уверенного сравнения с результатами теоретического рассмотрения.

Используя стандартные пробные функции

$$\varphi_1 = k_x, \quad \varphi_2 = (\epsilon_k - \mu) k_x, \quad \varphi_L = q_x, \quad (7)$$

где  $\varphi_{1,2}$  — электронные функции (описывающие перенос заряда и энергии),  $\varphi_L$  — фоновая функция,  $k$ ,  $q$  — квазиимпульсы электрона и фонона,  $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$  и ось  $x$  выбрана вдоль направления  $E$  и  $\nabla T$ , можно получить следующее выражение для термоэдс металла [8]:

$$\begin{aligned} \alpha = & \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e\mu} \left\{ \frac{\partial \ln(kS_k)}{\partial \ln \epsilon_k} \left[ 1 - \frac{L}{L_0} (1 + \eta_1 - 2\eta_2) \right] + \right. \\ & \left. + \frac{L}{L_0} \frac{\partial \ln \sigma(\epsilon_k)}{\partial \ln \epsilon_k} (1 - \eta_2) - \mu \frac{\bar{P}_{12}}{P_{22}} (1 - \eta_2) \right\}_{\epsilon_k = \mu} + \\ & + \frac{k_B}{e} \frac{4\pi^4}{5Z_0} \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \left( - \frac{P_{1L}}{P_{LL}} \right), \\ \eta_1 = & \frac{P_{1L}^2}{P_{11}P_{LL}}, \quad \eta_2 = \frac{P_{1L}P_{2L}}{P_{12}P_{LL}}. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь  $P_{ij}$  — стандартные вариационные интегралы вида  $\langle \varphi_i, P\varphi_j \rangle$ , где  $P$  — оператор столкновений,  $S_k$  — площадь изоэнергетической поверхности,  $L_0 = \pi^2 k_B^2 / 3e^2$  — число Лоренца,  $L = \kappa / \sigma T$  — отношение Видемана — Франца,  $\sigma = \int \sigma(\epsilon_k) d\epsilon_k$  — «спектральная» плотность проводимости ( $\sigma = \int \sigma(\epsilon_k) d\epsilon_k$ ),  $Z_0$  — ва-

лентность металла-растворителя и все величины взяты при  $\epsilon_k = \mu$ . Член в фигурных скобках и последний член в (8) представляют собой соответственно электронную  $\alpha_e$  и фононную  $\alpha_{ph}$  части термоэдс. В самом грубом приближении  $\alpha_e \sim T/\mu$ ,  $\alpha_{ph} \sim (T/\Theta)^3$ . Отметим, что  $P_{1L}$ ,  $P_{2L}$  содержат вероятность лишь электрон-фононного рассеяния, тогда как  $P_{11}$ ,  $P_{12}$ ,  $P_{22}$  ( $P_{LL}$ ) — вероятность рассеяния электронов (фононов) на всех возможных источниках; интеграл  $P_{12}$  описывает лишь неупругое рассеяние, связанное с процессами переброса.

При достаточно большой концентрации примесей или при достаточно низкой температуре, когда  $\rho_i \gg \rho_0$ , что мы называем примесным пределом, основной вклад в рассеяние вносят упругие процессы и выполняется закон Видемана — Франца:  $L/L_0 = 1$ ,  $P_{12} = 0$  и  $\eta_{1,2} \ll 1$ . В этом случае (8) совпадает с известной формулой Мотта

$$\alpha_{ei} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e\mu} \frac{\partial \ln \sigma(\epsilon_k)}{\partial \ln \epsilon_k} \Big|_{\epsilon_k = \mu}, \quad (9)$$

которую легко получить также в  $\tau$ -приближении, справедливым в данном случае.

С другой стороны, в чистом металле при  $T \ll \Theta$  имеем  $L/L_0 \sim (T/\Theta)^2$ , что дает

$$\alpha_{e0} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e\mu} \left[ \frac{\partial \ln (kS_k)}{\partial \ln \epsilon_k} - \mu \frac{P_{12}}{P_{22}} (1 - \eta_2) \right] \Big|_{\epsilon_k = \mu}. \quad (10)$$

При учете лишь нормальных процессов рассеяния  $\eta_2 = 1$  и в (10) остается лишь первый член, т. е. обычный результат Вильсона [14, 8]. Наличие процессов переброса нарушает линейную температурную зависимость  $\alpha_e$  в чистом металле при низких температурах, что, возможно, объясняет отклонения от линейного хода, наблюдаемые в экспериментах на чистых образцах.

При введении примеси термоэдс  $\alpha_e$  меняется (как дробно-рациональная функция) от значения  $\alpha_{e0}$  (10) при  $c=0$  до значения  $\alpha_{ei}$  (9) при  $\rho_i \gg \rho_0$ , уже не зависящего от концентрации. Это находится в качественном согласии с результатами эксперимента (рис. 6 в [1]). Отметим, что применение формулы Гортера [12]

$$\alpha_e = \frac{\rho_i}{\rho_i + \rho_0} \alpha_{ei} + \frac{\rho_0}{\rho_i + \rho_0} \alpha_{e0},$$

получающейся при подстановке в (9) правила Матиссена  $\rho = \rho_i + \rho_0$ , для объяснения концентрационной зависимости может быть оправдано, лишь когда процессы рассеяния электронов являются упругими и независимыми.

#### 4. Зависимость термоэдс от валентности примеси

Рассмотрим примесный предел электронной части термоэдс  $\alpha_{ei}$ . В этом случае квазичастицы рассеиваются в основном на примесях, и  $\alpha_{ei}$  можно вычислять по формуле (9) с использованием  $\sigma(\epsilon_k)$  в  $\tau$ -приближении

$$\sigma(\epsilon_k) = \frac{e^2}{4\pi^2 \hbar} \tau(\epsilon_k) v(\epsilon_k) S_k. \quad (11)$$

Удобно записать  $\alpha_{ei}$  через безразмерную величину  $\xi$ :

$$\alpha_{ei} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e\mu} \xi. \quad (12)$$

Подставляя далее (11) в (9), получаем

$$\xi = \left\{ \frac{\partial \ln[v(\varepsilon_k) S_k]}{\partial \ln \varepsilon_k} - \frac{\partial \ln[1/\tau(\varepsilon_k)]}{\partial \ln \varepsilon_k} \right\}_{\varepsilon_k = \mu} \quad (13)$$

Зная потенциал примеси, можно найти  $\tau(\varepsilon_k)$  по обычным правилам теории возмущений. Мы выбрали в качестве потенциала примеси псевдопотенциал  $W$ , расчет которого описан в Приложении. В борновском приближении для вероятности рассеяния имеем

$$\frac{1}{\tau(\varepsilon_k)} = \frac{cN}{4\pi\Omega\hbar^2} \int_0^{2\hbar_F} | \langle k+q | W | k \rangle |^2 q^3 dq, \quad (14)$$

где  $\hbar k_F$  — ферми-импульс олова,  $\hbar q$  — переданный импульс,  $N$ ,  $\Omega$  — число атомов и объем кристалла. Вычисленная с помощью (14) величина  $\xi$  приведена в табл. 1, в столбце  $\xi_0$ . При этом первый член в (13) полагался равным  $3/2$ , что соответствует сферической поверхности Ферми и параболической дисперсии электронов, т. е.

$$\xi_0 = \frac{3}{2} - \left. \frac{\partial \ln[1/\tau(\varepsilon_k)]}{\partial \ln \varepsilon_k} \right|_{\varepsilon_k = \mu} = 1 - \left. \frac{\partial \ln \overline{W^2}(\varepsilon_k)}{\partial \ln \varepsilon_k} \right|_{\varepsilon_k = \mu},$$

где

$$\overline{W^2}(\varepsilon_k) = \int_0^{2\hbar_F} | \langle k+q | W | k \rangle |^2 q^3 dq / \int_0^{2\hbar_F} q^3 dq.$$

Как можно видеть из табл. 1,  $\xi_0$  почти постоянна для различных элементов. Исключение составляют значения  $\xi_0$  для Tl и Hg. Возможно, это связано с неточностью расчета, обусловленной сильной зависимостью псевдопотенциалов  $W$  этих примесей от энергии (расчет по Фриделю дает для Tl и Hg типичное для всех элементов значение).

Таким образом, рассеяние на статической примеси не позволяет описать сильной зависимости  $\alpha_{ei}$  от валентности примеси  $Z$ . Нильсен и Тейлор [4] показали, что учет виртуальной отдачи примеси при рассмотрении рассеяния во втором порядке теории возмущений приводит к поправкам в термоэдс, сравнимым по порядку величины с  $\xi_0$ . Они исходили из гамильтониана

$$\begin{aligned} H = & \sum_{k, k'} c_{k'}^+ c_k V_{0k'k} \left[ N\Delta(\mathbf{K}) + iN^{1/2} \cdot \right. \\ & \sum_{q, s} \Delta(\mathbf{K}+\mathbf{q}) \left( \frac{\hbar}{2M\omega_{q, s}} \right)^{1/2} (\mathbf{Ks}) (a_{q, s} + a_{-q, s}^+) - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{q, s; q', s'} \Delta(\mathbf{K}+\mathbf{q}+\mathbf{q}') (\mathbf{Ks}) (\mathbf{Ks}') \cdot \\ & \left. \left( \frac{\hbar}{2M\omega_{q, s}} \right)^{1/2} \left( \frac{\hbar}{2M\omega_{q', s'}} \right)^{1/2} (a_{q, s} + a_{-q, s}^+) (a_{q', s'} + a_{-q', s'}^+) \right] + \\ & + \sum_{k', k} c_{k'}^+ c_k W_{k'k} \left[ NR(\mathbf{K}) + iN^{1/2} \sum_{q, s} R(\mathbf{K}+\mathbf{q}) \cdot \right. \\ & \left. \cdot (\mathbf{Ks}) \left( \frac{\hbar}{2M\omega_{q, s}} \right)^{1/2} (a_{q, s} + a_{-q, s}^+) \right], \end{aligned}$$



в который помимо обычных членов включены члены с двухквантовыми переходами и члены, описывающие неупругое рассеяние электронов на примеси с излучением или испусканием фонона (отдача примеси).

На рис. 4 показаны диаграммы  $T$ -матрицы перехода, описывающие процессы, ответственные за появление больших поправок в термоэдс. Процессы, показанные слева, описывают «обычное» рассеяние электронов из начального состояния  $k$  в конечное  $k'$  через промежуточное состояние  $k''$

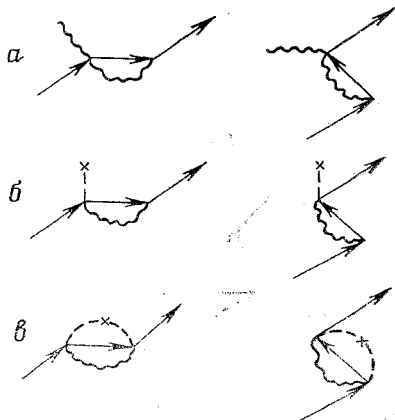


Рис. 4

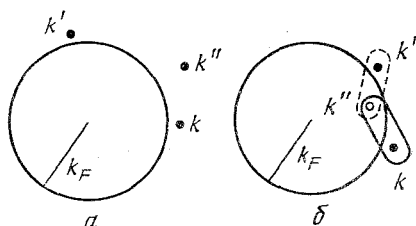


Рис. 5

Рис. 4. Диаграммы матрицы рассеяния во втором порядке теории возмущений, ответственные за появление больших поправок в термоэдс

Рис. 5. Процессы рассеяния электронов, соответствующие двум типам диаграмм рис. 4

(рис. 5, *a*). Для этих процессов амплитуда перехода содержит множитель  $1-f_{k''}$ , где  $f_{k''}$  — равновесная функция распределения электронов в промежуточных состояниях. Процессы же, показанные на рис. 4 справа, описывают такое рассеяние электронов, когда сначала образуется пара электрон — дырка (обведенная пунктиром на рис. 5, *б*), а затем один из партнеров пары (в данном случае дырка) аннигилирует с электроном, существовавшим до процесса (эта пара обведена сплошной линией на рис. 5, *б*). Амплитуда перехода таких процессов содержит множитель  $f_{k''}$ . Наличие фонона в промежуточных состояниях, с одной стороны, приводит к значительному уменьшению амплитуды перехода, так как в ней появляется множитель  $m/M$  (в силу этого такие процессы совершенно несущественны при расчете сопротивления), а, с другой стороны, в этом случае при сложении вкладов диаграмм этих двух типов не происходит сокращения фермиевской функции  $f_{k''}$  промежуточных электронов. Поэтому поправки в вероятности перехода имеют аномально большую производную по энергии, и вклад в термоэдс (13) оказывается порядка  $(m/M)(\mu/\Theta)^2 \sim 1$ .

Вклады в термоэдс, соответствующие трем процессам рис. 4, имеют вид [4]

$$\begin{aligned} \Delta \xi_A &= \frac{\mu V_0}{(k_B \Theta)^2} \frac{m}{M} \Psi_1 \left( \frac{T}{\Theta} \right), \\ \Delta \xi_B &= \frac{\mu V_0}{(k_B \Theta)^2} \frac{m}{M} \left( \frac{2}{Z_0} \right)^{1/2} \Psi_2 \left( \frac{T}{\Theta} \right), \\ \Delta \xi_C &= \frac{\mu W}{(k_B \Theta)^2} \frac{m}{M} 6Z_0 \Psi_2 \left( \frac{T}{\Theta} \right), \end{aligned} \quad (15)$$

где  $V_0$  — псевдопотенциал металла-растворителя, функции  $\Psi_i(T/\Theta)$  порядка единицы при  $T=0$  и сравнительно быстро уменьшаются с ростом температуры.

Следует заметить, что утверждение Нильсена и Тейлора [4] о том, что в термоэдс чистого металла должна появляться поправка  $\Delta\xi_A$  (15), связанная с двухфононными процессами рассеяния (рис. 4, а), нам кажется сомнительным, поскольку в чистом металле рассеяние не является упругим, и использованная ими формула (9) неприменима при низких температурах. Как можно установить из более общего выражения, например типа (8), поправка  $\Delta\xi_A$  должна быть умножена на  $L/L_0$ . При низких температурах  $L/L_0 \sim (T/\Theta)^2$  и поэтому вклад  $\Delta\xi_A$  по-прежнему не должен проявляться.

Далее, как упоминалось выше, в [4] псевдопотенциалы  $V_0$ ,  $W$  считались постоянными, хотя в действительности они сильно зависят от переданного импульса  $V_0(q)$ ,  $W(q)$  (неучет этой зависимости приводит практически к полной неопределенности результатов расчета). Переходя к интегрированию по углам и вводя безразмерные переменные, нетрудно получить следующие расчетные формулы в пределе низких температур ( $T \rightarrow 0$ ):

$$\begin{aligned} \Delta\xi_B &= \left(\frac{\mu}{k_B\Theta}\right)^2 \frac{m}{M} \left(\frac{2}{Z_0}\right)^{1/2} \frac{\overline{WWW_0}}{W^2\mu} \\ \Delta\xi_C &= \left(\frac{\mu}{k_B\Theta}\right)^2 \frac{m}{M} 6Z_0 \frac{\overline{WWW}}{W^2\mu}. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \overline{W^2} &= 4 \int_0^1 W^2(x) x^3 dx, \\ \overline{WWW_0} &= \frac{12}{\pi} \left(\frac{2k_F}{q_D}\right)^2 \int_0^1 W(x) x^3 dx \int_0^{q_D/2k_F} V_0(y) dy \cdot \\ &\int_0^{2\pi} d\varphi [y(1-x^2) - x(1-x^2)^{1/2}(1-y^2)^{1/2} \cos \varphi] W[\gamma(x, y, \varphi)], \\ \overline{WWW} &= \frac{24}{\pi} \int_0^1 W(x) x^3 dx \int_0^1 W(y) y^2 dy \cdot \\ &\int_0^{2\pi} d\varphi [y(1-x^2) - x(1-x^2)^{1/2}(1-y^2)^{1/2} \cos \varphi] W(\gamma(x, y, \varphi)), \\ \gamma(x, y, \varphi) &= [x^2 + y^2 - 2x^2y^2 - 2xy(1-x^2)^{1/2}(1-y^2)^{1/2} \cos \varphi]^{1/2}. \end{aligned}$$

Результаты численного расчета по этим формулам приведены на рис. 3 и в табл. 1. Видно, что для ряда олова получилось неплохое количественное согласие с экспериментом. Наоборот, для ряда свинца согласие отсутствует. Попытка учесть влияние деформации фононного спектра при внесении примесей с заметно отличающейся атомной массой (см. ниже) не дала положительного результата. При  $T \rightarrow 0$  различие масс атомов примеси и основной решетки не должно проявляться в примесной части тер-

моэдс. Возможно, отсутствие согласия связано с пренебрежением электрон-фононными процессами переброса, которые не «вымораживаются» при низких температурах, так как фононы, участвующие в рассеянии, не являются тепловыми. Более вероятной причиной является меньшая точность расчета примесных псевдопотенциалов для элементов из другого ряда периодической таблицы. Это подтверждается тем, что похожая картина наблюдается при сравнении с экспериментальными данными по остаточному сопротивлению [10]. Хотя расчет  $\rho_i$  с использованием псевдопотенциала дает лучшее согласие с экспериментальными данными, чем расчет по Фриделю, для ряда свинца согласие с экспериментом заметно хуже, чем для ряда олова (табл. 1).

### 5. Зависимость термоэдс от массы примесей

Известно, что внесение примеси в металл существенно изменяет характер колебаний решетки [13-15]. При этом изменяются как термодинамические [16], так и кинетические свойства металла. В отношении электропроводности этот вопрос подробно изучен Каганом и Жерновым [3]. Вопрос о влиянии деформации фононного спектра, связанной с различием масс атомов внесенной примеси и основной решетки, на термоэдс металла ранее не рассматривался. Здесь мы приведем соответствующие вычисления лишь для примесной части термоэдс, вопрос же о влиянии различия масс на ту часть термоэдс, которая связана с электрон-фононным рассеянием и, в частности, с увлечением электронов фононами, будет рассмотрен отдельно.

Следует отметить, что результаты для электропроводности, полученные в [3] методом, основанным на сведениях вероятности рассеяния к корреляционной функции Ван-Хова [17], не могут быть непосредственно применены к вычислению термоэдс, поскольку такой подход существенно ограничен борновским приближением. В то же время, как указано выше, необходимо учесть процессы рассеяния во втором порядке теории возмущений. Мы воспользуемся известным методом  $T$ -матрицы (см. [18]) и перейдем к функциям Грина колеблющейся решетки, минуя корреляторы.

Пусть решетка с массой атома  $M_0$  возмущена введением примесей массы  $M = M_0(1 - \epsilon)$ , причем концентрация примесей  $c$  считается малой. Изменением силовых констант мы пренебрегаем. Если  $B_s^\alpha(\mathbf{r}_n)$  — собственные функции динамической матрицы, где  $s = (\mathbf{q}, s)$ , то смещения ионов выражаются через операторы вторичного квантования следующим образом [15]:

$$u_n^\alpha = \left( \frac{\hbar}{2M_n} \right)^{1/2} \sum_s \frac{B_s^\alpha(\mathbf{r}_n)}{\sqrt{\omega_s}} (a_s + a_s^\dagger). \quad (17)$$

В этом случае гамильтониан взаимодействия электронов с ионами без учета двухфононных процессов приобретает вид

$$H_{int} = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'}^\dagger c_{\mathbf{k}} \left\{ W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} NR(\mathbf{K}) + V_{0\mathbf{k}'\mathbf{k}i} \left( \frac{\hbar}{2} \right)^{1/2} \sum_s \frac{a_s + a_s^\dagger}{\omega_s^{1/2}} \right. \\ \left. \sum_\alpha K^\alpha \sum_n \frac{B_s^\alpha(\mathbf{r}_n)}{M_n^{1/2}} \exp(i\mathbf{K}\mathbf{r}_n) + W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}i} \left( \frac{\hbar}{2} \right)^{1/2} \sum_s \frac{a_s + a_s^\dagger}{\omega_s^{1/2}} \sum_\alpha K^\alpha \right. \\ \left. \sum_n c_n \frac{B_s^\alpha(\mathbf{r}_n)}{M_n^{1/2}} \exp(i\mathbf{K}\mathbf{r}_n) \right\}, \quad (18)$$

где  $c_k, c_k^+$  — операторы уничтожения и рождения электронов,  $W_{k',k}$  — фурье-компонента разности псевдопотенциалов примеси  $V_i$  и основной решетки  $V_0$  (нормированных на объем кристалла),  $c_n$  принимает значение 1 в примесных узлах и 0 — в остальных,  $NR(\mathbf{K}) = \sum_n \exp(i\mathbf{K}\mathbf{r}_n)$  ( $N$  — число ионов в кристалле). Гамильтониан (18) эквивалентен использованному Каганом и Жерновым [3], и расчет вероятности перехода в первом порядке теории возмущений дает всю совокупность полученных ими вкладов в электропроводность.

Если рассеяние электронов происходит главным образом на примесях, то при подсчете вероятности рассеяния  $w_{kk'}$  можно не учитывать квадрат второго члена в (18) (приводящий к блоховскому сопротивлению  $\rho_0 \ll \rho_i$ ) и не рассматривать поправки первого порядка к вероятности рассеяния электронов на примеси  $w_{e-i}$ <sup>3)</sup>. Вычисление вкладов диаграмм рис. 4, б и в в амплитуду перехода приводит к выражениям

$$T_{k'k}^{(6)} = 2 \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k''} V_{0k'k''} W_{k''k} (k' - k'')_{\alpha} (k'' - k)_{\beta} f_{k''} \cdot \sum_{nn'} c_n G_{nn'}^{\alpha\beta}(\omega^2) \exp[i(k' - k'')r_n + i(k'' - k)r_{n'}], \quad (19a)$$

$$T_{k'k}^{(b)} = \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k''} W_{k'k''} W_{k''k} (k' - k'')_{\alpha} \cdot (k'' - k)_{\beta} f_{k''} \cdot \sum_{nn'} c_n c_{n'} G_{nn'}^{\alpha\beta}(\omega^2) \exp[i(k' - k'')r_n + i(k'' - k)r_{n'}], \quad (19b)$$

где  $\hbar\omega = \epsilon_k - \epsilon_{k''}$ .

Парные комбинации функций  $B_s^{\alpha}(\mathbf{r}_n)$  в равенствах (19a) и (19b) мы заменили функциями Грина возмущенной решетки [15]:

$$G_{nn'}^{\alpha\beta}(\omega^2) = \left( \frac{1}{M_n M_{n'}} \right)^{1/2} \sum_s \frac{B_s^{\alpha}(\mathbf{r}_n) B_s^{\beta}(\mathbf{r}_{n'})}{\omega^2 - \omega_s^2}. \quad (20)$$

Сами функции Грина находятся из уравнения Дайсона в первом порядке по концентрации.

Переходя к вероятности рассеяния и производя усреднение гриновских функций по положениям примесей [15], получаем:

$$w_{kk'} = 2\pi \hbar^{-1} c N \delta(\epsilon_k - \epsilon_{k'}) (P_0 + P_A + P_B). \quad (21)$$

Здесь

$$P_0 = |W_{k'k}|^2, \\ P_A = 4 \sum_{k''} W_{kk''} V_{0k'k''} W_{k''k} (k' - k'') (k'' - k) \cdot \frac{f_{k''}}{M_0} \operatorname{Re} \left( \frac{1}{\tilde{\omega}^2 - \omega_{k''-k}^2} \frac{1}{1 - \epsilon \tilde{\omega}^2 D(\tilde{\omega}^2)} \right),$$

<sup>3)</sup> Последние во всяком случае не превосходят блоховской вероятности  $w_{e-ph}$  и, кроме того, не имеют аномальной энергетической зависимости, в отличие от поправок второго порядка [4], в которых при наличии фонона в промежуточном состоянии появляется функция распределения промежуточных электронов.

$$P_B = 2 \sum_{k''} W_{kk'} W_{k'k''} W_{k''k} (k' - k'') \cdot \\ \cdot (k'' - k) \frac{f_{k''}}{M_0} \operatorname{Re} \frac{D(\bar{\omega}^2)}{1 - \varepsilon \bar{\omega}^2 D(\bar{\omega}^2)},$$

где

$$D(\omega^2) = \frac{1}{3N} \sum_{k, \alpha} \frac{1}{\omega^2 - \omega_{k, \alpha}^2}, \quad \bar{\omega}^2 = \omega^2 + i0.$$

В условиях рассеяния электронов на примесях термоэдс вычисляется по формуле (13). Результат таков:

$$\Delta \xi_B = - \frac{3\mu}{2\pi^2 k_F^4} \frac{m}{M_0 \hbar^2} N Z_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \cdot \\ \cdot V_0 \left[ \Delta(\omega^2) \int_0^{q_{max}} \frac{q^3 dq}{\omega^2 - \omega_q^2} - \pi \gamma(\omega^2) \int_0^{q_{max}} q^3 dq \delta(\omega^2 - \omega_q^2) \right], \quad (22)$$

$$\Delta \xi_c = - \frac{3\mu}{\pi^2 \hbar^2} \frac{m}{M_0} N Z_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} W [J(\omega^2) \Delta(\omega^2) - \pi g(\omega^2) \gamma(\omega^2)],$$

где  $x = \hbar\omega/k_B T$ , и введены функции, хорошо известные в теории колебаний решетки:  $g(\omega^2)$  — функция распределения квадратов частот невозмущенной решетки

$$J(\omega^2) = \int_0^{\omega_{max}} \frac{g(\omega_q^2) d\omega_q^2}{\omega^2 - \omega_q^2},$$

$$\Delta(\omega^2) = \frac{1 - \varepsilon \omega^2 J(\omega^2)}{[1 - \varepsilon \omega^2 J(\omega^2)]^2 + [\pi \varepsilon \omega^2 g(\omega^2)]^2}$$

$$\gamma(\omega^2) = \frac{\pi \varepsilon \omega^2 g(\omega^2)}{[1 - \varepsilon \omega^2 J(\omega^2)]^2 + [\pi \varepsilon \omega^2 g(\omega^2)]^2}$$

В таком виде результаты справедливы для кубической решетки с произвольным спектром колебаний. В дебаевской модели интегралы по  $dq$  в (22) упрощаются, и поправки к величине термоэдс  $\xi_0$ , соответствующей рассеянию на статических примесях, можно записать, как и в (15), но с другими  $\Psi_2$  и  $\Psi_3$ .

Функции  $\Psi_2$ ,  $\Psi_3$ , полученные в результате численного расчета, показаны на рис. 6. Пунктиром отмечены результаты Нильсена — Тейлора, полученные без учета различия масс, т. е. при  $\varepsilon = 0$  (в этом случае  $\Delta(\omega^2) = 1$ ,  $\gamma(\omega^2) = 0$ ). Налицо значительное изменение температурной зависимости термоэдс. При  $T \rightarrow 0$  функции  $\Psi_2, \Psi_3 \rightarrow 1$  при любой величине  $\varepsilon$ . При больших  $T$  в случае  $\varepsilon \neq 1$  имеем  $\Psi_2, \Psi_3 \sim 1/T$ , если же  $\varepsilon = 1$  (что соответствует рассеянию на вакансиях), то  $\Psi_2 \rightarrow 5/6$ ,  $\Psi_3 \rightarrow 5/9$ . Величина эффекта существенно связана с наличием локальных и квазилокальных частот. Квазилокальная частота, возникающая, как известно, в случае очень тяжелых примесных атомов ( $\varepsilon < 0$ ) [14], приводит к появлению низкотемпературных пиков в термоэдс, не очень больших, но довольно рез-

ких. В случае достаточно легких примесей возникает локальная частота [13], приводящая к весьма значительному возрастанию  $\Psi_2$  при сравнительно высоких температурах. Характерная температура максимумов термоэдс  $T^* \approx \omega_0/3$ , где  $\omega_0$  — частота локального или квазилокального уровня [13].

Отметим, что в электропроводности получают похожие эффекты, но там они имеют концентрационную малость. Здесь же ввиду логарифмического дифференцирования обратного времени релаксации  $1/\tau$  по энергии поправки к термоэдс не содержат концентрации и эффекты являются значительно более сильными. Тем не менее, экспериментальное обнаружение и исследование эффекта деформации фононного спектра при введении примесей с заметно отличной массой в термоэдс сопряжено с определенными трудностями. Основной из них является трудность разделения термоэдс на примесную  $\alpha_i$  и фононную  $\alpha_{ph}$  части, что представляет собой непростую задачу из-за сложных температурных зависимостей обоих вкладов. При очень низких температурах ( $T \rightarrow 0$ ) задача упрощается. Поскольку функции  $\Psi_2$ ,  $\Psi_3$  в небольших интервалах вблизи  $T=0$  можно аппроксимировать парабололами

$$\Delta \xi_B = \Delta \xi_B^0 + \xi_B' T^2,$$

$$\Delta \xi_C = \Delta \xi_C^0 + \xi_C' T^2,$$

а фононное увлечение приводит к кубической температурной зависимости:  $\alpha_{ph} = bT^3$ , то в этом случае величина  $\alpha/\alpha_0$ , где  $\alpha_0 = \pi^2 k_B^2 T/3e\mu$ , будет линейной функцией квадрата температуры:

$$\alpha/\alpha_0 = \xi_0 + \Delta \xi_B^0 + \Delta \xi_C^0 + (\xi_B' + \xi_C' + b/\alpha_0) T^2. \quad (23)$$

Экспериментально полученные значения  $\alpha_{\text{эксп}}$  хорошо ложились на прямую  $\alpha_{\text{эксп}}/\alpha_0 = \xi_{\text{эксп}} + b_{\text{эксп}} T^2/\alpha_0$ . Однако существенно большие значения  $\xi_{\text{эксп}}$  у тяжелых примесей (Hg, Tl;  $\varepsilon \approx -1$ ) по сравнению с  $\xi_{\text{эксп}}$  у примесей с теми же валентностями (Cd, In), но почти не отличающихся от олова по массе, как видно из формулы (23), невозможно объяснить влиянием деформации фононного спектра. Тем не менее, действительная величина фононного увлечения  $b$  может маскироваться примесной частью  $\xi_B' + \xi_C'$ .

Авторы благодарны И. В. Абаренкову за представление таблиц, по которым удалось восстановить энергетическую зависимость псевдопотенциалов. Авторы признательны А. И. Шальникову, Ю. В. Шарвину, А. Ф. Андрееву за обсуждение результатов работы.

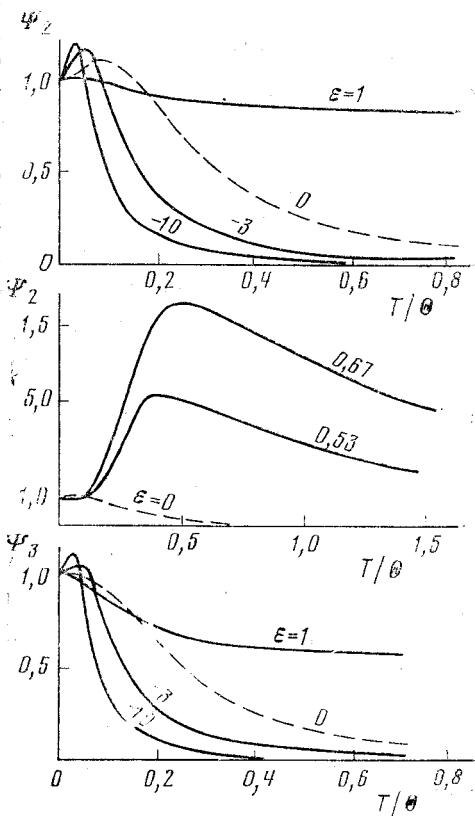


Рис. 6. Зависимость термоэдс от массы примесей. У кривых указано значение  $\varepsilon$

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Для расчета  $\alpha_{ei}$  необходимо знать псевдопотенциалы примесных атомов  $W$ , помещенных в решетку олова. Их, однако, невозможно корректно определить по имеющимся табличным данным, поскольку в этих данных не отражена энергетическая зависимость псевдопотенциалов.

Мы воспользовались методом Хейне — Анималу — Абаренкова [5], в котором потенциал изолированного иона заменяется модельным потенциалом вида (рис. 7)

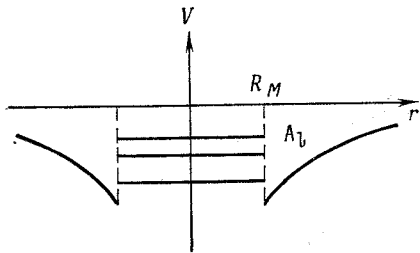


Рис. 7. Координатная зависимость модельного псевдопотенциала

$$V_E(r) = \begin{cases} -Z/r & r \geq R_M \\ -\sum_l A_l(E) P_l & r < R_M \end{cases}, \quad (\text{II.1})$$

где  $P_l$  — проекционный оператор на  $l$ -ю сферическую гармонику.  $R_M$  выбирается порядка радиуса ионного остова, а константы  $A_l$  подгоняются так, чтобы нижний уровень потенциала (II.1) совпал с энергией наблюдаемого спектрального термина  $E_{n1}$  поочередно для каждого  $n$ . При этом собственные функции потенциала (II.1) при  $r \geq R_M$  автоматически

совпадают с истинными волновыми функциями (так как решение в кулоновском поле однозначно определяется заданием  $E$  и условием спада радиальной части волновой функции  $R_{nl} \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow \infty$ ). Для удобства полагаем  $A_1 = A_2$  при  $l > 2$ .

После того, как потенциал  $V_E(r)$  сконструирован, находится неэкранированный формфактор

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V | \mathbf{k} \rangle = \frac{N}{\Omega} \int e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}} V_E(r) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3r = V_{\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}}. \quad (\text{II.2})$$

Для рассеяния на изоэнергетической поверхности  $|\mathbf{k} + \mathbf{q}| = |\mathbf{k}| = k = (2E)^{1/2}$  (в атомных единицах) в изотропном случае имеем

$$V_{\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}} = V_E(q), \quad q = |\mathbf{q}|. \quad (\text{II.3})$$

Отметим, что нелокальная природа псевдопотенциала проявляется в этом случае в дополнительной энергетической зависимости  $V_E(q)$ . Экранировка нелокального потенциала производится путем прибавления экранирующей части [6]

$$V_{\text{экр}} = V_E(q) + \Delta V(q), \quad (\text{II.4})$$

$$\Delta V(q) = \frac{4}{\pi^2 q^2 \bar{\epsilon}(q)} \int_{\mathbf{k} \leq k_F} \frac{V_{\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}}}{k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2} d^3\mathbf{k}.$$

где

$$\bar{\epsilon}(q) = 1 + \frac{4k_F}{\pi q^2} \left( 1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{8qk_F} \ln \left| \frac{2k_F - q}{2k_F + q} \right| \right).$$

Найденные таким образом формфакторы  $V_E(q)$  (теперь уже экранированные) для 25 элементов при собственных энергиях Ферми  $E = \epsilon_F$  приведены в [6].

Нам, однако, нужны примесные псевдопотенциалы, поэтому неэкранированный формфактор должен быть взят при  $E = \epsilon_F(\text{Sn})$ , и при экрани-

Таблица 2

	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$R_M$	$B_0$	$B_1$	$B_2$	$Z$	$k_F$
Cd	0,88	0,98	1,11	2,6	-0,392	-0,194	-1,000	2	0,7423
In	1,32	1,46	1,10	2,4	-0,456	-0,207	-0,020	3	0,7972
Sn	1,84	2,04	1,62	2,0	-0,520	-0,261	-0,177	4	0,8674
Sb	2,42	2,66	2,21	2,0	-0,450	-0,052	0,325	5	0,8986
Te	3,04	3,32	2,80	2,0	-0,432	0,080	0,585	6	0,9209
Hg	0,97	1,11	0,85	2,6	-0,416	-0,480	-0,592	2	0,7213
Tl	1,44	1,51	0,98	2,4	-0,543	-0,333	-0,267	3	0,7738
Pb	1,92	2,03	0,90	2,1	-0,580	-0,352	0,115	4	0,8350
Bi	2,38	2,58	0,25	2,0	-0,545	-0,600	0,260	5	0,8520
Zn	0,99	1,14	0,98	2,2	-0,338	-0,092	-0,193	2	0,8342
Na	0,305	0,339	0,402	3,4	-0,249	-0,065	-0,165	1	0,4882
K	0,240	0,256	0,368	4,2	-0,327	-0,193	0,555	1	0,3947
Rb	0,224	0,226	0,384	4,4	-0,370	-0,195	0,565	1	0,3693
Cs	0,205	0,207	0,366	4,8	-0,420	-0,296	0,770	1	0,3412

ровке следует использовать диэлектрическую проницаемость  $\epsilon(q)$  электронного газа олова (т. е. в (II.4) полагается  $k_F = k_F(\text{Sn})$ ). Окончательно, искомый примесный псевдопотенциал  $W$  получается путем вычитания найденного таким образом потенциала примесного атома  $V_i$  и псевдопотенциала чистого олова  $V_0$ :  $W = V_i - V_0$ .

Отметим, что найденные примесные псевдопотенциалы имеют правильный предел при  $q \rightarrow 0$ , равный  $-^2/\epsilon_F \Delta Z / Z_0$ , где  $\Delta Z = Z - Z_0$ , необходимый для выполнения правила сумм Фриделя. В этом нетрудно убедиться с помощью соотношения

$$\frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \delta_l = -\frac{k_F \Omega}{\pi^2 N} W(0),$$

легко получаемого из выражений для борновских фазовых сдвигов (см., например, [19]).

Мы повторили изложенную процедуру. Попутно мы учли более поздние замечания, приведенные в работе [20], связанные с отличием истинных волновых функций от псевдоволновых внутри ионного остова (depletion hole). Для расчета энергетической зависимости псевдопотенциалов коэффициенты  $A_l$  пересчитывались к нужной энергии по формуле

$$A_l(E) = A_l(\epsilon_F) + B_l(E - \epsilon_F). \quad (\text{II.5})$$

Значения  $k_F$ ,  $A_l$ ,  $R_M$  были взяты из [6]. Отсутствующие в литературе параметры  $B_l$  восстановлены по методике Анималу [5] с помощью таблиц Абаренкова [21] и таблиц спектральных термов [22]. Параметры модельного потенциала при собственных фермиевских энергиях элементов приведены в табл. 2.

Институт физических проблем  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
15 июня 1978 г.

#### Литература

- [1] Н. В. Заварицкий, А. А. Алтухов. ЖЭТФ, **70**, 1861, 1976.
- [2] С. М. Hurd, Е. М. Gordon. J. Phys. Chem. Sol., **29**, 2205, 1968.
- [3] Ю. Каган, А. П. Жернов. ЖЭТФ, **50**, 1107, 1966.
- [4] Р. Е. Nielsen, Р. L. Taylor. Phys. Rev. Lett., **21**, 893, 1968; Phys. Rev., **B10**, 4061, 1974.



- [5] V. Heine, I. Abarenkov. *Phil. Mag.*, **9**, 451, 1964. А. О. Е. Animalu, V. Heine. *Phil. Mag.*, **12**, 1249, 1965.
- [6] У. Харрисон. Псевдопотенциалы в теории металлов, «Мир», 1968.
- [7] M. D. Stafflen, A. R. de Vroomen. *Phys. St. Sol (b)*, **23**, 675, 1967.
- [8] Дж. Займан. Электроны и фононы, ИИЛ, 1962.
- [9] P. G. Klemens. *Physica*, **69**, 171, 1973.
- [10] Б. Н. Александров, В. В. Дукин. *ФММ*, **34**, 739, 1972.
- [11] A. H. Wilson. *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **33**, 371, 1937.
- [12] R. P. Huebener. *Thermoelectricity in Metals and Alloys*, *Sol. St. Phys.*, **27**, Academ. Press, N. Y., 1972.
- [13] И. М. Лифшиц. *J. Phys. USSR*, **8**, 89, 1944.
- [14] Ю. Каган, Я. А. Иоселевский. *ЖЭТФ*, **42**, 259, 1962.
- [15] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, I. P. Ipatova. *Sol. St. Phys. Academ. Press*, N. Y., 1974, Suppl. 3.
- [16] Г. Х. Панова, Б. Н. Самойлов. *ЖЭТФ*, **49**, 456, 1965.
- [17] L. Van Hove. *Phys. Rev.*, **95**, 249, 1954.
- [18] J. M. Luttinger, W. Kohn. *Phys. Rev.*, **108**, 590, 1957; **109**, 1392, 1958.
- [19] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Физматгиз, 1963.
- [20] R. W. Shaw, W. A. Harrison. *Phys. Rev.*, **163**, 604, 1967.
- [21] I. V. Abarenkov. *Tech. Rep. N2*, C. Lab., Cambridge, 1965.
- [22] С. Е. Moore. *Atomic Energy Levels*, v. I—III, NBS, Washington, 1972.

#### THERMO-E.M.F. OF DILUTE ALLOYS WITH TIN AS THE MAJOR COMPONENT

*A. A. Altukhov, Yu. K. Dzhikayev, N. V. Zavaritsky, I. M. Suslov*

Results are presented of the measurement of the thermo-e.m.f. of tin with Zn, Hg, Tl and Bi admixtures (from 0.01 to 0.2 wt.%) in the 3.7 to 7.2 K temperature range. The electron part of the thermo-e.m.f. ( $\alpha_e$ ) of these and also of previously investigated tin alloys containing Cd, In, Sb, Te and Pb [1] are compared with the results of a theoretical calculation. The transition from  $\alpha_{e0}$  (scattering of electrons by phonons in a pure metal) to  $\alpha_{ei}$  (elastic scattering by impurities for maximum concentrations of the latter) is analyzed. A quantitative comparison of the dependence of  $\alpha_{ei}$  on the impurity valency is carried out by taking into account second order perturbation theory corrections for electron scattering by the impurity [4]. Good agreement between the calculations and experiments is observed for the elements of the tin series. The effect of deformation of the metal phonon spectrum on  $\alpha_{ei}$  is considered. The deformation is assumed to be due to differences in the atomic masses of the impurity and base of the metal; it leads to considerable anomalies in the temperature dependence of  $\alpha_{ei}$  which in turn depends on the presence of local and quasilocal frequencies in the vibrational spectrum of the lattice. A table of parameters is presented which can be used to determine the energy dependence of the pseudopotentials for a number of elements.