

Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)
Институт теоретической физики им. Л.Д.Ландау РАН

«Проводимость и термоэлектрические
коэффициенты допированного титаната
стронция при высоких температурах»
(Дипломная работа бакалавра)

студента 721 группы
Назарян Х.Г.
научный руководитель
д.ф.-м.н., проф. Фейгельман М.В.

Черноголовка 2021

Аннотация

Развита теория проводимости и термоэлектрических эффектов в допированном титанате стронция SrTiO_3 в невырожденной области температур $T \gg E_F$. Главным источником диссипации предполагается рассеяние электронов на мягких поперечных оптических фононах, связанных с близостью этого материала к сегнето-электрическому переходу. Мы использовали кинетическое уравнение в приближении времени релаксации и определили зависящее от энергии время релаксации $\tau(E)$ через метод итераций. Используя эффективную массу электрона m и константу взаимодействия электрона с поперечными фононами λ в качестве двух подгоночных параметров, мы смогли количественно описать температурные зависимости удельного сопротивления $R(T)$ и коэффициента Зеебека $S(T)$ для широкого диапазона электронных плотностей, исследованных экспериментально в недавней работе [1]. Кроме того, мы рассчитали отношение Нернста в линейном приближении по слабому магнитному полю в том же диапазоне температур.

Оглавление

Оглавление	2
1 Введение	3
2 Кинетика	5
2.1 Постановка задачи	5
2.2 Гамильтониан взаимодействия	6
2.3 Кинетическое уравнение и приближение времени релаксации	8
2.4 Интеграл столкновений	9
3 Вычисление времени релаксации	11
3.1 Метод последовательных приближений	11
3.2 Сходимость и проверка метода	13
4 Термоэлектрические коэффициенты	15
4.1 Выражения для термоэлектрических коэффициентов .	15
4.2 Результаты для термоэлектрических коэффициентов .	17
5 Заключение	20
6 Список литературы	22

Глава 1

Введение

Разреженный трехмерный металл, который получается из зонного изолятора титаната стронция (STO) путем слабого легирования (10^{-6} – 10^{-3} электронов проводимости на элементарную ячейку), обладает рядом довольно необычных свойств [2, 3, 4]. В их основе лежит то, что чистый титанат стронция сильно приближается к сегнетоэлектрическому переходу, но сам переход так и не происходит. Это приводит к гигантской низкотемпературной диэлектрической проницаемости $\epsilon_0 \approx 20000$. В результате чего кулоновское взаимодействие между электронами проводимости практически исчезает, и стандартное описание, развитое в теории нормальных металлов, перестает быть применимым.

Благодаря очень низкой концентрации допированных электронов n становится возможным изучение транспортных свойств допированного STO как в вырожденной области при низких температурах ($k_B T \ll E_F$, где E_F —энергия Ферми), так и в невырожденной области при высоких температурах ($k_B T \gg E_F$). Область высоких температур представляет большой интерес как для экспериментаторов так и для теоретиков [1, 5]; аналогичные данные для подвижности можно найти в [6], а для термоэлектрических коэффициентов в [7]. В [5] было обнаружено, что при высоких температурах $T \geq 300\text{K}$ проводимость падает ниже предела Мотта-Иоффе-Регеля и, кроме того, скорость релаксации $1/\tau$ становится больше, чем ее предполагаемый квантовый предел $k_B T/\hbar$. Позже в работе [1] показано,

что учет зависящей от температуры перенормировки эффективной массы $m(T)$ делает указанное противоречие менее резким. Однако поведение $m(T)$, полученное в [1] путем подгонки их данных для сопротивления $R(T)$ и коэффициента Зеебека $\mathcal{S}(T)$, довольно неожиданно: перенормировка массы $m(T)/m_0$, подогнанная в [1], зависит не только от температуры, но и от электронной плотности n , чего не должно быть в изучаемой невырожденной области $k_B T \gg E_F$. Кроме того, масса $m(T)$ ведет себя сильно немонотонно с ростом T : рост с температурой заменяется падением при T выше 300 К, что не имеет никакого физического объяснения.

В нашей работе мы теоретически изучаем вопрос о проводимости и термоэлектрическом отклике в невырожденном электронном газе, взаимодействующем с мягкими поперечными оптическими фононами. Этот тип фононов существует в STO из-за его близости к сегнетоэлектрическому переходу [8, 3, 4, 1]. Рассеяние невырожденных электронов из-за квадратичной связи с поперечными оптическими фононами рассматривалось в несколько ином контексте в работах [9, 10]; см. также более старые эксперименты [11, 12].

Мы изучаем кинетическое уравнение, аналогично тому, что обсуждается в [17], и выражаем как удельное сопротивление $R(T)$, так и коэффициент Зеебека $\mathcal{S}(T)$ через зависящее от энергии транспортное время рассеяния $\tau(E, T)$. Подчеркнем, что зависимость $\tau(E, T)$ от энергии не является слабой, и по этой причине простая связь [1] между коэффициентом Зеебека $\mathcal{S}(T)$ и термодинамической энтропией на электрон $S(T)$ на самом деле не работает. Действительно, как будет показано ниже, связь $\mathcal{S}(T) = \frac{k_B}{e} S(T)$ работает только в случае, если $\tau(E, T)$ можно заменить на не зависящее от энергии $\tau(T)$.

Глава 2

Кинетика

2.1 Постановка задачи

Реальная зонная структура SrTiO_3 довольно сложна (см., например, [13]), и подробный расчет транспортных коэффициентов вряд ли возможен без использования тяжелых численных исчислений, основанных на расчетах зонной структуры. Некоторые примеры таких расчетов можно найти в работах [14, 15]. В [14] получили хорошее согласие вычисленной подвижности при высоких температурах с экспериментальными данными, позднее в работе [15] утверждается, что точный численный расчет зонной структуры дает подвижность при высоких T примерно в 10 раз большую, но при этом с правильной T -зависимостью. В статье [15] говорится, что такое расхождение происходит из-за зависящего от температуры поляронного эффекта, приводящего к увеличению эффективной массы электрона с температурой. В более поздней статье [16] представлены результаты, полученные путем численной реализации следующего подхода: учтены сильные поляронные эффекты, обусловленные электрон-фононными взаимодействиями, и получено хорошее согласие с численными данными для подвижности. Более того, было обнаружено, что сильные некогерентные эффекты (демонстрируемые широкой электронной спектральной функцией) проявляются при $T \sim 250 - 300^\circ\text{K}$.

Мы также будем считать важной температурную зависимость

перенормировки массы и будем развивать полуколичественную теорию, основанную на простейшей модели параболического электронного спектра $E(p) = p^2/2m$ с зависящей от температуры эффективной массой $m = m(T)$. Наша цель - получить простую модель рассеяния электронов, приводящую к разумному согласию с данными в высокотемпературной области $T \gg E_F(n)$ как для проводимости $\sigma(T)$, так и для коэффициента Зеебека $\mathcal{S}(T)$ и коэффициента Нернста $\nu(T)$. Мы покажем, что относительно сильная перенормировка массы, которая слабо зависит от T при высоких температурах, достаточна для хорошего согласия с экспериментальными данными, даже если не принимать во внимание некогерентные эффекты (размытие спектральной функции).

2.2 Гамильтониан взаимодействия

Нас интересует высокотемпературная область, где квантовая статистика электронов неважна, и достаточно рассматривать каждый электрон по отдельности, взаимодействующий с фононами решетки. Гамильтониан электрона, связанного с поперечными оптически-ми фононами, записывается в следующем виде:

$$H = \int d^3r \left[-\hbar^2 \frac{\psi^\dagger(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi(\mathbf{r})}{2m(T)} + g\rho_m \psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})\mathbf{u}^2(\mathbf{r}) \right] \quad (2.1)$$

где $\rho_m = 5.11 \text{ г/см}^3$ массовая плотность STO, $\psi(\mathbf{r})$ - оператор уничтожения электрона, $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ - поле отклонения атомов из-за поперечных оптических фононов (ТО), $\nabla \mathbf{u} = 0$. Дисперсия этих ТО мод имеет вид $\omega(k) = \sqrt{\omega_{TO}^2 + (sk)^2}$ (см. рис. (2.1a)), где $s \approx 7.5 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ скорость ТО фононов [23] и ω_{TO} - зависящая от температуры щель, которая растет с температурой [1, 8, 19]: она меняется от 5 мэВ до 18 мэВ при изменении температуры от 100К до 800К ((см. рис. (2.1b))). Квадратичный Гамильтониан взаимодействия с поперечными фононами (2.1) был предложен в недавней работе как возможный механизм для сверхпроводимости в STO [20]; та же идея развивается дальше в [21]. Другой возможный способ связи электронов с ТО

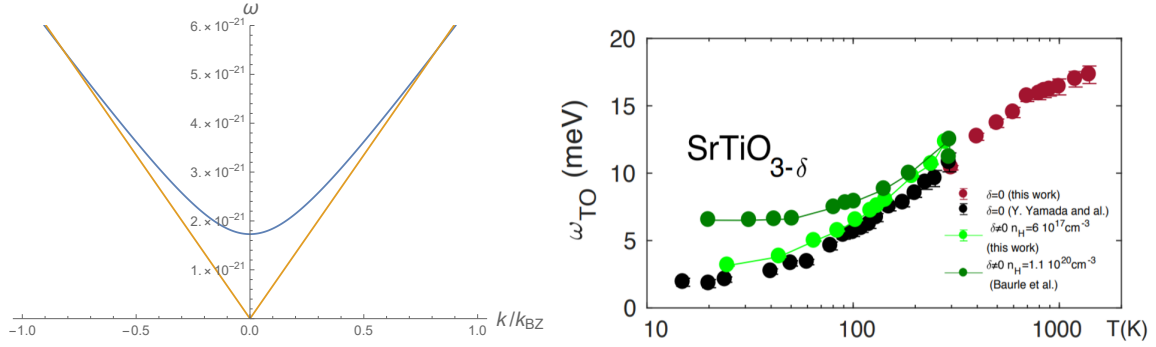
фононами может содержать векторный член вида $i(\psi^+\nabla\psi - h.c.)\mathbf{u}$, но мы его не рассматриваем в этой работе.

Эффективная масса электронов при низких температурах в вырожденной области $T \ll E_F$ зависит [18] от их концентрации; в частности, при нулевой температуре для самых низких концентраций $n \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ масса $m(0)/m_0 \approx 1.8$, а при более высоком допировании $n \geq 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ то же отношение $m(0)/m_0 \approx 4$; где m_0 - масса свободного электрона. Однако, как следует из данных, приведенных в [1], при высоких температурах $T \geq 150 \text{ К}$ холловская подвижность не зависит от n . То же можно ожидать и от эффективной массы, которая, однако, может зависеть от температуры по двум различным причинам. Первая из них связана с непараболичностью спектра, точнее уменьшением эффективной кривизны $\xi(\mathbf{p})$ при больших импульсах $|\mathbf{p}|$, см. Рис. 3 в работе [13] при высоких T носители с энергиями намного выше дна зоны наиболее актуальны, и эффективная масса, видимая в транспортных характеристиках, увеличивается; кроме того, при высоких температурах основной вклад в перенос дает нижняя ветвь, поскольку при больших $|\mathbf{p}|$ она обеспечивает наибольшую плотность состояний. Вторая причина увеличения массы - поляронный эффект из-за взаимодействия с ТО-фононами [16]. Ниже мы будем рассматривать $m(T)$ как подгоночную функцию, одинаковую для всех концентраций n .

Константа связи g в (2.1) имеет размерность $\text{длина}^3/\text{время}^2$. Представим ее в виде

$$g = \lambda a^3 \omega_L^2 \quad (2.2)$$

где $a = 0.39 \text{ нм}$ постоянная решетки STO, $\hbar\omega_L \approx 100 \text{ мэВ}$ наибольшая энергетическая щель среди всех продольных оптических фононов и λ безразмерная константа, которую мы найдем путем подгонки нашей теории под эксперимент.



(а) Дисперсионные кривые ТО фононов (синяя кривая) и акустических фононов (оранжевая кривая) (б) Зависимость энергетической щели ТО фононов от температуры

Рис. 2.1: Дисперсия ТО фононов

2.3 Кинетическое уравнение и приближение времени релаксации

Мы будем изучать электрический и термоэлектрический перенос в электронной системе, используя кинетическое уравнение Больцмана

$$\frac{\partial f_{\mathbf{p}}}{\partial t} + \mathbf{v}_{\mathbf{p}} \frac{\partial f_{\mathbf{p}}}{\partial \mathbf{r}} + e\mathbf{E} \frac{\partial f_{\mathbf{p}}}{\partial \mathbf{p}} = I_{TO}\{f_{\mathbf{p}}\} \quad (2.3)$$

где $\mathbf{v}_{\mathbf{p}} = \partial \xi_{\mathbf{p}} / \partial \mathbf{p} = \mathbf{p} / m^*$ групповая скорость. Для нахождения линейного отклика, мы линеаризуем кинетическое уравнение. Для этого представим функцию распределения в виде: $f_{\mathbf{p}} \approx n_{\mathbf{p}} + \delta n_{\mathbf{p}}$, где $n_{\mathbf{p}} = [\exp(\beta \xi_{\mathbf{p}}) + 1]^{-1}$ распределение Ферми-Дирака с $\beta = 1/T$ и $\xi_{\mathbf{p}} = E(\mathbf{p}) - \mu$ с химическим потенциалом μ . В итоге будем иметь:

$$\left(-e\mathbf{E} - \xi_{\mathbf{p}} \frac{\nabla_{\mathbf{r}} T}{T} \right) \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{p}} \frac{\partial n_{\mathbf{p}}(\xi_{\mathbf{p}})}{\partial \xi_{\mathbf{p}}} = I_{TO}\{\delta n_{\mathbf{p}}\} \quad (2.4)$$

Более того, мы будем использовать приближение времени релаксации (RTA):

$$I_{TO}\{\delta n_{\mathbf{p}}\} \approx -\frac{\delta n_{\mathbf{p}}}{\tau_{TO}(\mathbf{p})} \quad (2.5)$$

с зависящим от энергии электрона и температуры скоростью релаксации $\tau_{TO}^{-1}(p; T)$. Ниже мы итерационным методом найдем $\tau_{TO}(p)$.

2.4 Интеграл столкновений

Наряду с РТА нам будет необходимо найти явный вид интеграла столкновений, который в отличие от РТА уже будет иметь знание о механизме рассеяния. Именно благодаря точному выражению интеграла столкновений мы в дальнейшем получим время релаксации.

Для того, чтобы из Гамильтониана (2.1) получить интеграл столкновений, представим фононные операторы во вторично-квантованном виде:

$$\hat{\mathbf{u}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{\mathbf{e}_{\mathbf{k}}^{\lambda}}{\sqrt{2M\omega_{\mathbf{k}}}} (\hat{a}_{\mathbf{k}}^{\lambda} e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t + i\mathbf{k}\mathbf{r}} + e.c) \quad (2.6)$$

Где $\hat{a}_{\mathbf{k}}^{\lambda}$ оператор уничтожения фонона, M - масса элементарной ячейки, N - количество ячеек, $\mathbf{e}_{\mathbf{k}}^{\lambda}$ - вектор λ поляризации. В итоге будем иметь:

$$\hat{\mathcal{H}}_{e-ph} = \frac{g}{2MN} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \lambda, \mu} \frac{\mathbf{e}_{\mathbf{k}_1}^{\lambda} \mathbf{e}_{\mathbf{k}_2}^{\mu}}{\sqrt{\omega_{\mathbf{k}_1} \omega_{\mathbf{k}_2}}} \left(\hat{\mathcal{F}}_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}^{(1)\lambda\mu} + \hat{\mathcal{F}}_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}^{(2)\lambda\mu} \right) \quad (2.7)$$

$$\hat{\mathcal{F}}_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}^{(1)\lambda\mu} = \left(\hat{a}_{\mathbf{k}_1}^{\lambda} \hat{a}_{\mathbf{k}_2}^{\mu} e^{i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)\mathbf{r}} \right) e^{-i(\omega_{\mathbf{k}_1} + \omega_{\mathbf{k}_2})t} + e.c. \quad (2.8)$$

$$\hat{\mathcal{F}}_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}^{(2)\lambda\mu} = \left(\hat{a}_{\mathbf{k}_1}^{\lambda} \hat{a}_{\mathbf{k}_2}^{\dagger\mu} e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)\mathbf{r}} \right) e^{-i(\omega_{\mathbf{k}_1} - \omega_{\mathbf{k}_2})t} + e.c. \quad (2.9)$$

Теперь нужно воспользоваться золотым правилом Ферми. Здесь каждый член в Гамильтониане приобретает простой физический смысл. $\hat{\mathcal{F}}_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}^{(1)}$ соответствует процессам, когда два фонона поглощаются или испускаются, а $\hat{\mathcal{F}}_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}^{(2)}$ процессам рассеяния на фононе. Воспользуемся следующими свойствами $\langle\langle \hat{\psi}_{\mathbf{p}}^{\dagger} \hat{\psi}_{\mathbf{p}} \rangle\rangle = f_{\mathbf{p}}$, $\langle\langle \hat{\psi}_{\mathbf{p}} \hat{\psi}_{\mathbf{p}}^{\dagger} \rangle\rangle = 1 - f_{\mathbf{p}}$, $\langle\langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}} \rangle\rangle = N_{\mathbf{k}}$, $\langle\langle \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle = N_{\mathbf{k}} + 1$, где $\hat{\psi}_{\mathbf{p}}^{\dagger}$, $\hat{\psi}_{\mathbf{p}}$ операторы рождения и уничтожения электрона, $f_{\mathbf{p}}$ и $N_{\mathbf{k}}$ неравновесные функции распределения электронов и фононов соответственно. Далее, мы представим их в виде

$f_{\mathbf{p}} \approx n_{\mathbf{p}} + \delta n_{\mathbf{p}}$, а фононную будем считать равновесной $N_{\mathbf{k}} \approx N_k$. Наконец, остается вспомнить, что интеграл столкновений обнуляется на равновесной функции распределения, а значит, нужно оставить только члены, линейные по отклонению $\delta n_{\mathbf{p}}$:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{A} I_{TO} \{ \delta n_{\mathbf{p}} \} = & \tag{2.10} \\
= 2 \int_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \frac{\delta(E_{p'} + E_{k_1} - E_p - E_{k_2})}{\omega(k_1)\omega(k_2)} & (\delta n_{\mathbf{p}} ((N_{k_2} - N_{k_1}) n_{p'} - (N_{k_1} + 1) N_{k_2}) + \\
& + \delta n_{\mathbf{p}'} (n_p (N_{k_2} - N_{k_1}) + (N_{k_2} + 1) N_{k_1})) \\
+ \int_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \frac{\delta(E_{p'} - E_{k_1} - E_p - E_{k_2})}{\omega(k_1)\omega(k_2)} & (-\delta n_{\mathbf{p}} (N_{k_1} N_{k_2} + (1 + N_{k_2} + N_{k_1}) n_{p'}) + \\
& + \delta n_{\mathbf{p}'} ((N_{k_2} + 1) (N_{k_1} + 1) - n_p (1 + N_{k_2} + N_{k_1}))) \\
+ \int_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \frac{\delta(E_{p'} + E_{k_1} - E_p + E_{k_2})}{\omega(k_1)\omega(k_2)} & (\delta n_{\mathbf{p}} ((1 + N_{k_1} + N_{k_2}) n_{p'} - (N_{k_1} + 1) (N_{k_2} + 1)) + \\
& + \delta n_{\mathbf{p}'} (n_p (1 + N_{k_2} + N_{k_1}) + N_{k_2} N_{k_1}))
\end{aligned}$$

где $N_k = [\exp(\beta\omega_k) - 1]^{-1}$ распределение Бозе-Эйнштейна для фононов, и $A = \frac{\pi}{2} g^2$. Мы используем краткие обозначения для интегралов $\int_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} = \int_{BZ} \frac{d^3 \mathbf{k}_1 d^3 \mathbf{k}_2}{(2\pi)^6}$ где BZ означает интегрирование по первой Бриллюэновской зоне. Интегрирование по импульсам в уравнении (2.10) проводится с учетом сохранения полного импульса (мы пренебрегаем процессами переброса). Сохранение полной энергии выражается в явном виде в уравнении (2.10) через дельта-функции; из их аргументов видно, что 1-я строчка соответствует рассеянию электрона на ТО-фононе, а 2-я и 3-я строчки соответствуют излучению и поглощению двух ТО-фононов соответственно.

Глава 3

Вычисление времени релаксации

3.1 Метод последовательных приближений

В данной части работы мы будем искать время релаксации. Но для начала сделаем следующее приближение. Изучая экспериментальные данные [1] для коэффициента Зеебека, видим, что для титаната стронция он очень велик (~ 700 мкВ/К) по сравнению с нормальными металлами (например, для меди ≤ 10 мкВ/К). Это дает повод думать, что в кинетическом уравнении (2.4) член с градиентом температур значительно меньше члена с электрическим полем. На данном этапе, мы пренебрежем членом с градиентом температур, а позже явно проверим правильность этого допущения.

В итоге, с учетом этого, используя РТА (2.5), из кинетического уравнения (2.4) получаем:

$$\delta n_{\mathbf{p}} \approx e\tau_{TO}(\mathbf{p}) \cdot (\mathbf{v}_{\mathbf{p}}, \mathbf{E}) \frac{\partial n_F(\xi_{\mathbf{p}})}{\partial \xi_{\mathbf{p}}} \quad (3.1)$$

$$I_{TO}\{\delta n_{\mathbf{p}}\} \equiv -\frac{\delta n_{\mathbf{p}}}{\tau_{TO}(\mathbf{p})} \quad (3.2)$$

Здесь $\tau_{TO} = \tau_{TO}(|\mathbf{p}|)$ единственная неизвестная функция. В случае вырожденного Ферми газа, $\frac{\partial n_F(\xi_{\mathbf{p}})}{\partial \xi_{\mathbf{p}}}$ превращается в $-\delta(E - E_F)$, и по-

этому все импульсы, которые дают вклад в процессы переноса имеют почти Фермиевские скорости. Именно благодаря такому упрощению, в (3.1) $\tau_{TO}(|\mathbf{p}|)$ можно считать почти постоянной: $\tau_{TO} = \tau_{TO}(p_F)$. В невырожденной области $T \geq E_F$ ситуация уже более сложная. Время релаксации $\tau_{TO}(|\mathbf{p}|)$ оказывается сильно зависящей от энергии электрона.

Сейчас можно приступить к нашей модификации метода последовательных приближений.

0ая итерация: Мы начинаем с простейшего пробного времени релаксации, которое не зависит от энергии:

$$\tau_{TO}^{(0)} = \text{const} \quad (3.3)$$

$$\delta n_{\mathbf{p}}^{(0)} \approx e\tau_{TO}^{(0)} \cdot (\mathbf{v}_{\mathbf{p}}, \mathbf{E}) \frac{\partial n_F(\xi_p)}{\partial \xi_p} \quad (3.4)$$

1ая итерация: Подставляем (3.4) в (3.2):

$$I_{TO}^{(1)}\{\delta n_{\mathbf{p}}^{(0)}\} = \text{Integral}\{\delta n_{\mathbf{p}}^{(0)}\} \equiv -\frac{\delta n_{\mathbf{p}}^{(0)}}{\tau_{TO}^{(1)}(p)} \quad (3.5)$$

$$\longrightarrow \tau_{TO}^{(1)}(p) = -\frac{\delta n_{\mathbf{p}}^{(0)}}{\text{Integral}\{\delta n_{\mathbf{p}}^{(0)}\}} \quad (3.6)$$

где слово “Integral” подразумевает, что мы численно вычисляем интеграл в (2.10), используя $\delta n_{\mathbf{p}}^{(0)}$, определенную через (3.4). Где мы уже знаем $\delta n_{\mathbf{p}}^{(0)}$ как функцию от \mathbf{p} с точностью до постоянного множителя $\tau_{TO}^{(0)}$. Основной момент в том, что $I_{TO}^{(1)}\{\delta n_{\mathbf{p}}^{(0)}\}$ линеен по $\delta n_{\mathbf{p}}^{(0)}$, а следовательно, $\tau_{TO}^{(0)}$ сократится в (3.5). Благодаря этому, мы найдем $\tau_{TO}^{(1)}$. Используем его, чтобы найти отклонение от функции распределения в первом приближении

$$\delta n_{\mathbf{p}}^{(1)} \approx e\tau_{TO}^{(1)}(p) \cdot (\mathbf{v}_{\mathbf{p}}, \mathbf{E}) \frac{\partial n_F(\xi_p)}{\partial \xi_p} \quad (3.7)$$

2ая итерация: Аналогично,

$$I_{TO}^{(2)}\{\delta n_{\mathbf{p}}^{(1)}\} = \text{Integral}\{\delta n_{\mathbf{p}}^{(1)}\} \equiv -\frac{\delta n_{\mathbf{p}}^{(1)}}{\tau_{TO}^{(2)}(p)} \quad (3.8)$$

Здесь, мы уже знаем $\delta n_{\mathbf{p}}^{(1)}$, а значит, можем спокойно найти $\tau_{TO}^{(2)}$.
Далее

$$\delta n_{\mathbf{p}}^{(2)} \approx e\tau_{TO}^{(2)}(p) \cdot (\mathbf{v}_{\mathbf{p}}, \mathbf{E}) \frac{\partial n_F(\xi_p)}{\partial \xi_p} \quad (3.9)$$

ная итерация:

$$I_{TO}^{(n)}\{\delta n_{\mathbf{p}}^{(n-1)}\} = \text{Integral}\{\delta n_{\mathbf{p}}^{(n-1)}\} \equiv -\frac{\delta n_{\mathbf{p}}^{(n-1)}}{\tau_{TO}^{(n)}(p)} \quad (3.10)$$

$$\delta n_{\mathbf{p}}^{(n)} \approx e\tau_{TO}^{(n)}(p) \cdot (\mathbf{v}_{\mathbf{p}}, \mathbf{E}) \frac{\partial n_F(\xi_p)}{\partial \xi_p} \quad (3.11)$$

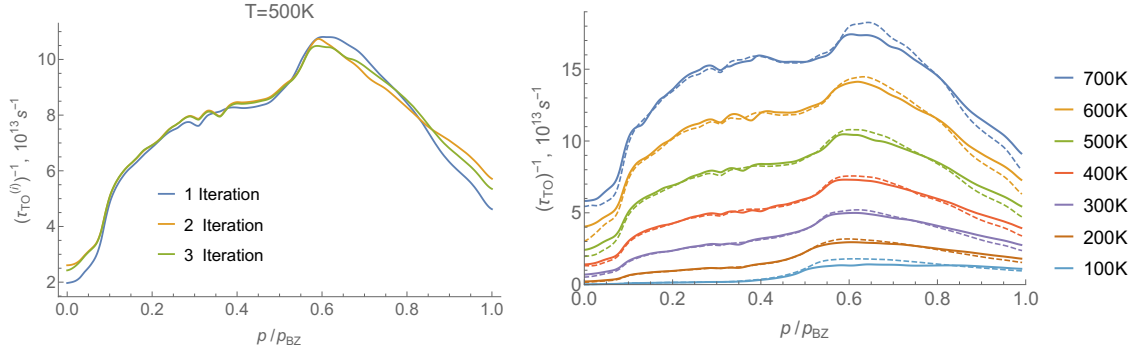
Сходимость приведенного метода нельзя гарантировать. Тем не менее, мы работаем со строго положительной функцией $\tau_{TO}(p) > 0$, а значит, у нее строго положительное среднее значение, которое можно взять нулевым приближением $\tau_{TO}^{(0)}$. Значит, можно представить $\tau_{TO}(p)$ в виде $\tau_{TO}(p) = \overline{\tau_{TO}} + \Delta\tau_{TO}(p)$, и если $\Delta\tau_{TO}(p)$ окажется не сильно больше $\overline{\tau_{TO}}$, то метод скорее всего сойдется.

Теперь, давайте покажем, что если численный расчет все же покажет, что метод сходится ($\lim_{n \rightarrow \infty} \tau_{TO}^{(n)} = \tau_{TO}^{(\infty)}$; $\lim_{n \rightarrow \infty} \delta n_{\mathbf{p}}^{(n)} = \delta n_{\mathbf{p}}^{(\infty)}$), то он сходится к правильному решению уравнений (3.1) и (3.2). Это становится очевидным, если в (3.10) и (3.11) взять формально предел $n \rightarrow \infty$. Мы получим:

$$\delta n_{\mathbf{p}}^{(\infty)} \approx e\tau_{TO}^{(\infty)}(p) \cdot (\mathbf{v}_{\mathbf{p}}, \mathbf{E}) \frac{\partial n_F(\xi_p)}{\partial \xi_p} \quad (3.12)$$

$$I_{TO}\{\delta n_{\mathbf{p}}^{(\infty)}\} = \text{Integral}\{\delta n_{\mathbf{p}}^{(\infty)}\} \equiv -\frac{\delta n_{\mathbf{p}}^{(\infty)}}{\tau_{TO}^{(\infty)}} \quad (3.13)$$

Что в точности совпадает с уравнениями (3.1),(3.2).



(а) Обратное время релаксации $\frac{1}{\tau_{TO}^{(i)}}$ для $i = 1, 2, 3$ итераций для фиксированной температуры $T = 500\text{K}$ (б) Обратное время релаксации $\frac{1}{\tau_{TO}^{(i)}}$ для $i = 1, 3$ итераций для рассмотренного диапазона температур

Рис. 3.1: Графики представляют результаты приведенного метода последовательных приближений. $p_{BZ} = \hbar\pi/a$ - граница первой бриллюэновской зоны.

3.2 Сходимость и проверка метода

Представим результаты приведенного метода. Здесь мы использовали эффективную массу электронов, которая линейно меняется с температурой от значения $8.7m_0$ при 100 K до $10.7m_0$ при 700 K, и константу взаимодействия $\lambda \approx 0.88$ (подробнее о них поговорим в разделе 4.2). Как видно из рисунка 3.1, метод сходится достаточно быстро, и отличие между второй и третьей итерациями уже мало. Поэтому, мы будем считать, что $\tau_{TO}^{(3)}(p)$ и есть наше финальное приближение для времени релаксации. Стоит отметить, что небольшие колебания на графиках для времен релаксации ($p/p_{BZ} = 0.2-0.4$) являются ошибками численных вычислений; они остаются малыми на всем изучаемом промежутке.

Как говорилось в (3.1), мы пренебрегли членом с градиентом температуры для того, чтобы наш метод последовательных приближений сработал корректно. Нужно также проверить, что это допущение было верным. Для этого мы предположим, что полный электрический ток отсутствует $\mathbf{J}_E = 0$, это дает связь между градиентом температур и электрическим полем $\nabla T = E/S$. Мы для оценок возь-

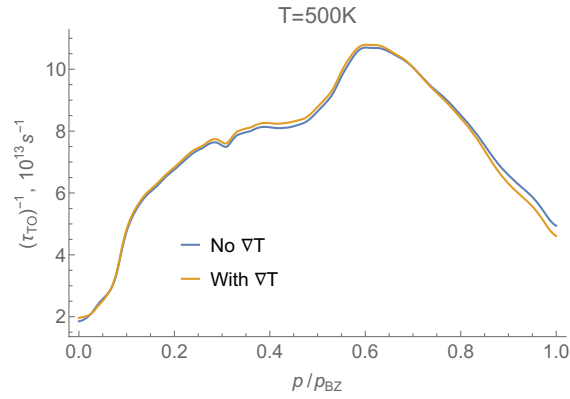


Рис. 3.2: Сравнение результатов для времени релаксации с учетом и без учета члена с градиентом температур

мем $\mathcal{S} \approx 700$ мкВ/К. Для $\xi_p \sim k_B T$ член с градиентом температур в уравнении Больцмана почти на порядок меньше члена с электрическим полем. На рисунке 3.2 сравнивается время релаксации без учета и с учетом члена с градиентом температур.

Глава 4

Термоэлектрические коэффициенты

4.1 Выражения для термоэлектрических коэффициентов

В предыдущей части мы смогли сосчитать время релаксации. Теперь же выведем уравнения для термоэлектрических коэффициентов, чтобы выразить их через найденное время релаксации. Для этого [17] воспользуемся еще раз уравнением Больцмана с восстановленным членом с градиентом температур. Тогда

$$\delta n_{\mathbf{p}} = \tau_{TO}(p) \left(e\mathbf{E} + \xi_{\mathbf{p}} \frac{\nabla_{\mathbf{r}} T}{T} \right) \cdot v_{\mathbf{p}} \frac{\partial n_{\mathbf{p}}(\xi_{\mathbf{p}})}{\partial \xi_{\mathbf{p}}} \quad (4.1)$$

и выражения для потоков заряда и тепла будем иметь:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{J}_{\mathbf{E}} \\ \mathbf{J}_T \end{pmatrix} = 2 \int_{\mathbf{p}} \begin{pmatrix} -e \\ \xi_{\mathbf{p}} \end{pmatrix} v_{\mathbf{p}} \delta n_{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} \sigma & \alpha \\ \beta & \kappa' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E} \\ -\nabla_{\mathbf{r}} T \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

где σ проводимость, $\alpha = \beta/T$ из соотношений Онзагера. Вспомним определение коэффициента Зеебека: $\mathbf{J}_{\mathbf{E}} = 0 = \sigma \mathbf{E} - \alpha \nabla_{\mathbf{r}} T$, значит $\mathcal{S} = E/\nabla_{\mathbf{r}} T = \alpha/\sigma$.

Получим явное выражение для проводимости:

$$\begin{aligned}
\sigma \mathbf{E} &= -e^2 \cdot 2 \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \tau_{\mathbf{p}} \mathbf{v}_{\mathbf{p}} \cdot (\mathbf{v}_{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{E}) \frac{\partial n_p(\xi_{\mathbf{p}})}{\partial \xi_{\mathbf{p}}} = \left| \begin{array}{l} \mathbf{v}_{\mathbf{p}} = \mathbf{p}/m \\ \frac{p^2}{2m} = \xi_{\mathbf{p}} + \mu \\ \mathbf{E} \uparrow \uparrow Oz \end{array} \right| = \\
&= -\frac{2e^2}{m^2} \int \frac{p^2 \sin \theta dp d\theta d\phi}{(2\pi)^3} \tau_{\mathbf{p}} p^2 E \cos \theta \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix} = \\
&= -\frac{2e^2}{m^2} \frac{4\pi}{3} \int \frac{p^2 dp}{(2\pi)^3} \tau_{\mathbf{p}} p^2 E \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \frac{\partial n_p(\xi_{\mathbf{p}})}{\partial \xi_{\mathbf{p}}} = \left| \int_{\mathbf{p}} = \int \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi)^3} \right| = \\
&= -\frac{4e^2}{3m} \mathbf{E} \int_p \tau_{\mathbf{p}}(\xi_{\mathbf{p}} + \mu) \frac{\partial n_p(\xi_{\mathbf{p}})}{\partial \xi_{\mathbf{p}}} \equiv \frac{e^2}{m} \mathbf{E} \mathcal{N} \langle \tau_{\mathbf{p}} \rangle \quad (4.3)
\end{aligned}$$

А значит,

$$\sigma = \frac{e^2}{m} \mathcal{N} \langle \tau_{TO}(p) \rangle \quad (4.4)$$

Где

$$\langle X_{\mathbf{p}} \rangle = -\frac{4}{3\mathcal{N}} \int_{\mathbf{p}} X_{\mathbf{p}}(\xi_{\mathbf{p}} + \mu) \frac{\partial n_p(\xi_{\mathbf{p}})}{\partial \xi_{\mathbf{p}}}, \quad \text{где } \mathcal{N} = 2 \int_{\mathbf{p}} n_p(\xi_{\mathbf{p}}) \quad (4.5)$$

Аналогично этому, можем получить:

$$\mathcal{S} = -\frac{1}{eT} \frac{\langle \xi_{\mathbf{p}} \tau_{TO}(p) \rangle}{\langle \tau_{TO}(p) \rangle} \quad (4.6)$$

Нас также будет интересовать линейные эффекты при наличии магнитного поля \mathbf{B} . В этом случае электрическое поле $\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$ порождает градиент температуры ∇T , перпендикулярный и \mathbf{E} , и \mathbf{B} . Соответствующий отклик называется сигналом Нернста $N = E_y / \nabla_x T$. Для ее нахождения мы воспользуемся стандартным выражением для N (см. Гл. 5 книги [24]) через тензор проводимости $\sigma_{\alpha\beta}$ и термоэлектрической тензор $\alpha_{\alpha\beta}$:

$$N = \frac{E_y}{\nabla_x T} = \frac{\alpha_{xy} \sigma_{xx} - \alpha_{xx} \sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} \quad (4.7)$$

Мы считаем магнитное поле слабым, поэтому будем следить за ведущим порядком по величине B :

$$\sigma_{xx} \approx \sigma; \quad \alpha_{xx} \approx \alpha = -\frac{e\mathcal{N}}{mT} \langle \xi_p \tau_{TO}(p) \rangle; \quad (4.8)$$

$$\sigma_{xy} \approx \frac{e^3 \mathcal{N}}{m^2} B \langle \tau_{TO}^2(p) \rangle; \quad \alpha_{xy} \approx -\frac{e^2 \mathcal{N}}{m^2 T} B \langle \xi_p \tau_{TO}^2(p) \rangle \quad (4.9)$$

Используя эти выражения, для коэффициента Нернста $\nu = dN/dB|_{B=0}$ получим:

$$\nu = \frac{\langle \tau_{TO}^2(p) \rangle \langle \xi_p \tau_{TO}(p) \rangle - \langle \tau_{TO}(p) \rangle \langle \xi_p \tau_{TO}^2(p) \rangle}{T \langle \tau_{TO}(p) \rangle^2} \quad (4.10)$$

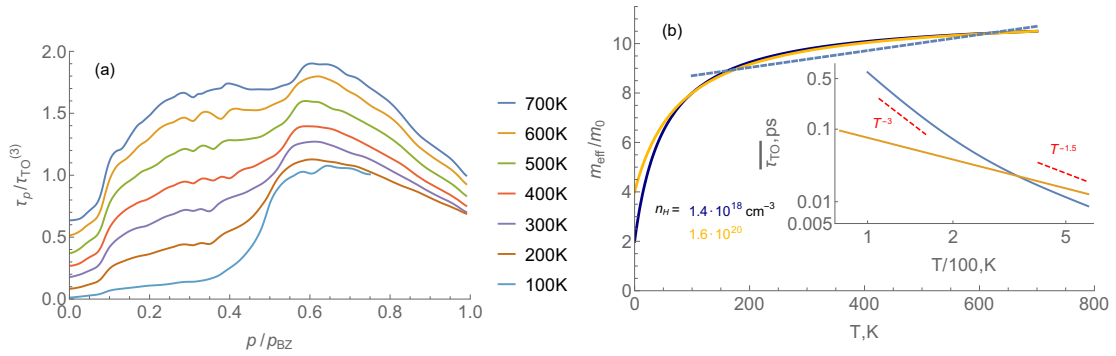
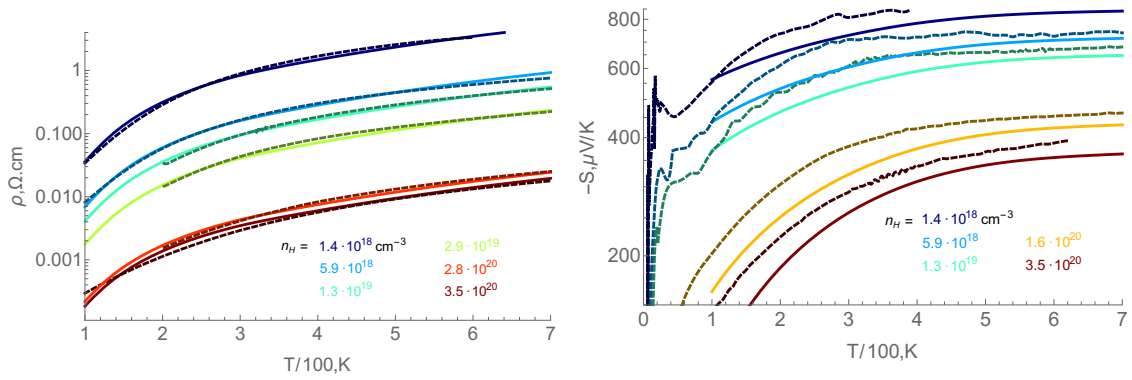


Рис. 4.1: **a)** Линии соответствуют результатам третьей итерации метода последовательных приближений для обратного времени релаксации, нормированного на обратное планковское время $\tau_p/\tau_{TO}^{(3)}$. Здесь, $p_{BZ} = \hbar\pi/a$ означает первую Бриллюэновскую зону и $\tau_p = \hbar/k_B T$. **b)** Сплошные линии соответствуют ожидаемому температурному поведению эффективной массы. Пунктирные линии соответствуют выбранной линейной зависимости. Вставка показывает сравнение усредненного времени релаксации $\overline{\tau_{TO}} = \langle \tau_{TO} \rangle / \langle 1 \rangle$ (синяя кривая) и планковского времени (оранжевая кривая)

4.2 Результаты для термоэлектрических коэффициентов

Полученные результаты для времени рассеяния τ_{TO} позволили рассчитать электрические и термоэлектрические коэффициенты с использованием (4.4) и (4.6). Результаты численных расчетов удельного электрического сопротивления и коэффициента Зеебека представлены на Рис. 4.2a и Рис. 4.2b соответственно. Масса $m(T)$ и константа связи λ были выбраны так, чтобы свести к минимуму относительные различия между экспериментальными данными [1] и теорией. Подчеркнем, что мы использовали единый набор λ и $m(T)$ для описания данных для пяти различных концентраций допирования (кроме $n = 5.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), а относительная погрешность составляет около 7-9%. Мы выбрали $\lambda = 0.88$ (с относительной погрешностью 5%) и эффективную массу $m(T)$, которая линейно интерполирует от $8.7m_0$ для 100 К до $10.7m_0$ для 700 К, см. Рис. 4.1б. Для концентрации $n_H = 5.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ мы нашли $\lambda \approx 0.78$, что почти на 10% меньше, чем для остальных.

Используя нашу теорию, мы также смогли предсказать теоретическое поведение для коэффициента Нернста $\nu(T)$ в титанате стронция. Результаты показаны на рис. 4.3. Мы представляем наши результаты для различных концентраций электронов, но всегда для температур T выше соответствующей энергии Ферми $E_F(n)$. При таких высоких температурах $\nu(T)$ не зависит от плотности электронов, подобно поведению подвижности $\mu(T)$. Хотя известно, что при низких температурах сигнал Нернста сильно зависит от n [25], нам не известно о каких-либо измерениях этой величины в STO в невырожденной области $T \gg E_F$. Верхняя вставка к рис. 4.3 показывает $\nu(T)$ в двойном логарифмическом масштабе, где можно вывести поведение, подобное степенному закону, $\nu(T) \propto T^{-n}$ с $n \approx 3.5$. Нижняя вставка показывает поведение в высокотемпературной области, где предсказывается изменение знака $\nu(T)$ при $T \approx 450$ К.



(a) Температурная зависимость сопротивления титаната стронция для разных концентраций допирования.

(b) Температурная зависимость коэффициента Зеебека титаната стронция для разных концентраций допирования.

Рис. 4.2: Экспериментальные результаты [1] показаны пунктирными линиями, а теоретические сплошными.

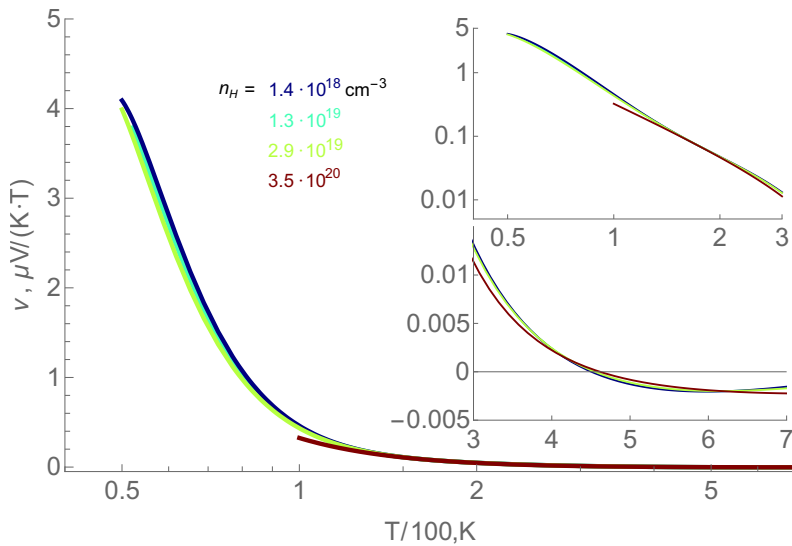


Рис. 4.3: Предсказанное теоретическое поведение для коэффициента Нернста $\nu(T)$ от 50К до 700К. В нижней вставке показана температурная зависимость в области 300-700К. Верхняя вставка показывает зависимость от 50К до 300К

Глава 5

Заключение

В данной работе мы разработали теорию проводимости и термоэлектрических эффектов в легированном титанате стронция в невырожденной области $T \gg E_F(n)$, предполагая, что основной источник рассеяния электронов обусловлен процессами, в которых участвуют два мягких оптических (ТО) фонона. Интенсивность взаимодействия электронов с этими ТО-фононами определяется одним безразмерным параметром λ . Мы получили хорошее согласие нашей теории с экспериментом [1] как для проводимости, так и для коэффициента Зеебека, при этом для (почти) всех концентраций электронов используя единственное значение для $\lambda \approx 0,88$ и перенормированной эффективной массы $m(T)$, которая варьируется от $8.7m_0$ до $10.7m_0$ в интервале температур 100-700 Кельвинов (независимо от n).

Основное различие между нашим подходом и теоретической частью [1] состоит в том, что мы учитываем энергетическую зависимость $1/\tau_{TO}(p)$, из-за которой простая связь между коэффициентом Зеебека и энтропией на частицу перестает работать. Та же зависимость от энергии приводит к ненулевому коэффициенту Нернста, который мы вычисляем в линейном приближении по магнитному полю.

Прямое экспериментальное измерение эффективной массы $m(T)$ при высоких температурах затруднительно из-за непараболического спектра STO; в частности, это усложняет использование измерений плазменной частоты, подобных тому, что проделано в [26], поскольку через такое измерение будет получено среднее значение обратной

массы, $\langle m^{-1} \rangle$, тогда как нас скорее интересует $m_{eff} = \langle m \rangle$. Косвенная проверка предложенной теории может быть выполнена путем измерения эффекта Нернста при высоких температурах и сравнения с нашими предсказаниями, см. Рис. 4.3.

Используя значения, полученные для наших подгоночных параметров λ и $m(T)$, мы находим среднюю скорость рассеяния $\langle 1/\tau_{TO} \rangle$, которая ниже или не более чем на 20% выше обратного планковского времени $k_B T/\hbar$ (см. вставку к рис.4.1b). Зависящее от энергии время релаксации $\tau_{TO}(p)$ на всем изучаемом промежутке температур не становится меньше 60% планковского времени, и остается больше этого значения в большей части изученной температурной области, как показано на рис. 4.1 а. Поэтому можно ожидать, что стандартное кинетическое уравнение применимо для изучаемой задачи, но поправки к нему могут оказаться существенными.

Глава 6

Список литературы

- [1] Clément Collignon, Phillipe Bourges, Benoît Fauqué, and Kamran Behnia, "Heavy non-degenerate electrons in doped strontium titanate Phys. Rev. X **10**, 031025 (2020) (document), 1, 2.2, 3.1, 4.2, 4.2, 5
- [2] A. Spinelli, M. A. Torija, C. Liu, C. Jan, and C. Leighton, "Electronic transport in doped SrTiO₃: Conduction mechanisms and potential applications Phys. Rev. B **81**, 155110 (2010). 1
- [3] Maria N.Gastiasoro, Jonathan Ruhman and Rafael M.Fernandes, "Superconductivity in dilute SrTiO: a review Annals of Physics, **417**, 168107 (2020) 1
- [4] Clément Collignon, Xiao Lin, Carl Willem Rischau, Benoît Fauqué, and Kamran Behnia, "Metallicity and Superconductivity in Doped Strontium Titanate Annual Review of Condensed Matter Physics, **10**, 25 (2019) 1
- [5] Lin, X., Rischau, C.W., Buchauer, L. et al. "Metallicity without quasi-particles in room-temperature strontium titanate Nature Quant. Mater. **2**, 41 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41535-017-0044-5> 1

- [6] A. Verma, A. P. Kajdos, T. A. Cain, S. Stemmer, and D. Jena, "Intrinsic Mobility Limiting Mechanisms in Lanthanum-Doped Strontium Titanate Phys. Rev. Lett. **112**, 216601 (2014) 1
- [7] T. A. Cain, A. P. Kajdos, and S. Stemmer, "La-doped SrTiO₃ films with large cryogenic thermoelectric power factors Appl. Phys. Lett. **102**, 182101 (2013). 1
- [8] Yamada, Y. & Shirane, G. "Neutron scattering and nature of the soft optical phonon in SrTiO₃". J. Phys. Soc. Jpn. **26**, 396–403 (1969). 1, 2.2
- [9] Yu.N.Epifanov, A.P. Levanyuk and G.M. Levanyuk, Fiz.Tverd.Tela, **23**, 690 (4981). 1
- [10] Yu. N. Epifanov , A. P. Levanyuk and G. M. Levanyuk "Interaction of carriers with to-phonons and electrical conductivity of ferroelectrics Ferroelectrics, **35**, 199-202 (1981). 1
- [11] O. N. Tufte and P. W. Chapman, "Electron mobility in semiconducting STO Phys. Rev. **155**, 796 (1967). 1
- [12] H. P. R. Frederikse and W. R. Hosler, "Hall mobility in SrTiO₃ Phys. Rev. **161**, 822 (1967). 1
- [13] D. van der Marel, J. L. M. van Mechelen, and I. I. Mazin, "Common Fermi-liquid origin of T² resistivity and superconductivity in n-type SrTiO₃ Phys. Rev. B **84**, 205111 (2011). 2.1, 2.2
- [14] B. Himmetoglu, A. Janotti, H. Peelaers, A. Alkauskas, and C. G. Van de Walle, "First-principles study of the mobility of SrTiO₃ Phys. Rev. B **90**, 241204(R) (2014). 2.1
- [15] J.-J. Zhou, O. Hellman, M. Bernardi, "Electron-Phonon Scattering in the Presence of Soft Modes and Electron Mobility in SrTiO₃ Perovskite from First Principles Phys. Rev. Lett. **121**, 226603 (2018) 2.1

- [16] J.-J. Zhou and M. Bernardi, "Predicting charge transport in the presence of polarons: The beyond-quasiparticle regime in SrTiO₃ Phys. Rev. Research **1**, 033138 (2019). 2.1, 2.2
- [17] W.-R. Lee, A. M. Finkel'stein, K. Michaeli, and G. Schwiete, Phys. Rev. Research **2**, 013148 (2020). 1, 4.1
- [18] X. Lin, G. Bridoux, A. Gourgout, G. Seyfarth, S. Krämer, M. Nardone, B. Fauqué, and K. Behnia, "Critical Doping for the Onset of a Two-Band Superconducting Ground State in SrTiO_{3- δ} Phys. Rev. Lett. **112**, 207002 (2014). 2.2
- [19] Bäuerle, D., Wagner, D., Wöhlecke, M., Dorner, B. & Kraxenberger, H. Soft modes in semiconducting SrTiO₃: II. The ferroelectric mode. Z. Physik B—Condensed Matter. **38**, 335–339 (1980). 2.2
- [20] D. van der Marel, F. Barantani, and C. W. Rischau, Phys. Rev. Res. **1**, 013003 (2019). 2.2
- [21] D. Kiselev and M. Feigel'man, to be published. 2.2
- [22] Lin, X., Fauqué, B. & Behnia, K. Scalable T² resistivity in a small single-component Fermi surface. Science **349**, 945 (2015).
- [23] W. Rehwald, Solid State Communications **8**, 607 (1970). 2.2
- [24] Kamran Behnia, *Fundamentals of Thermoelectricity*, Oxford University Press, 2019. 4.1
- [25] X. Lin, Z. Zhu, B. Fauqué, and K. Behnia, "Fermi Surface of the Most Dilute Superconductor Phys. Rev. X **3**, 021002 (2013). 4.2
- [26] J. L. M. van Mechelen, D. van der Marel, C. Grimaldi, A. B. Kuzmenko, N. P. Armitage, N. Reyren, H. Hagemann, and I. I. Mazin, "Electron-Phonon Interaction and Charge Carrier Mass Enhancement in SrTiO₃ Phys. Rev. Lett. **100**, 226403 (2008). 5