

Der Einfluß der Phononenmitführung auf den Elektrotransport in Metallen

H.-J. Bohn und G. Simon

Institut A für Theoretische Physik der Technischen Universität Braunschweig

Z. Naturforsch. **36a**, 10–16 (1981); eingegangen am 20. November 1980

Influence of Phonon Drag on the Electromigration in Metals

For the driving force of electromigration on an impurity atom in a metal usually one takes into consideration only the direct influence of the electrical field and the collisions with electrons. It is shown that the contribution of the phonon drag to the driving force may in some cases exceed the contribution of the electrons considerably.

A system of Boltzmann transport equations for the distribution functions of electrons, phonons and impurity atoms is set up and solved in linear approximation. As a result of the theory the "effective" charge of the impurity atoms — that is that quantity, which is usually obtained by experimental investigations — can be split up into two additive contributions from electron and phonon collisions. The effective charge can be expressed through microscopic quantities. The magnitude of the effective charges agrees rather well with experiment, but not their dependence on temperature.

Einleitung

Bei der theoretischen Beschreibung des Elektrotransportes, z.B. durch Huntington [1, 2] oder Fiks [3], wurde bislang nur der direkte Einfluß des elektrischen Feldes und der Einfluß der sich im Feld bewegenden Elektronen, der sogenannte Elektronenwind, berücksichtigt. Dabei ergeben sich bei einigen Metallen in der effektiven Ladung, die den Elektrotransport charakterisierende Größe, beträchtliche Diskrepanzen zwischen den experimentellen und den theoretischen Werten [4].

In dieser Arbeit wird nun beim Elektrotransport von schwach konzentrierten Störstellen, z.B. Fremdatomen, in einem Metall zusätzlich zu der direkten Feldkraft und dem Elektronenwind noch der Einfluß der Phononen berücksichtigt. Die zugrunde liegende Idee dabei ist, daß bei einem Stoß von Elektronen mit den Fremdatomen aufgrund des sehr kleinen Massenverhältnisses nur sehr wenig Energie übertragen wird. Bei einem Stoß von Phononen mit den Fremdatomen stoßen aber Teilchen fast gleicher Masse zusammen, nämlich die Fremdatome und die Gitteratome des Metalls, und der Energieübertrag pro Stoß ist wesentlich größer als beim Elektron-Fremdatom-Stoß. Durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung ergibt sich

eine stationäre Abweichung von der Phonongleichgewichtsverteilung [5], die bewirkt, daß Stöße mit Phononen, die parallel zu den Elektronen und daher antiparallel zum elektrischen Feld laufen, häufiger sind als Stöße mit Phononen, die antiparallel zu den Elektronen laufen. Aus dieser Unsymmetrie der Phononenverteilung resultiert eine Kraft auf die Fremdatome, ähnlich wie bei den Elektronen. Durch die Berücksichtigung des Phononenwindes können die experimentellen Werte der effektiven Ladung sehr viel besser erklärt werden. Außerdem erhält man im Falle vernachlässigbarer Phononenwechselwirkung die Huntingtonsche Form der effektiven Ladung bis auf einen Zahlenfaktor der Größenordnung eins.

Die Elektronen, Phononen und Fremdatome werden als ein System von wechselwirkenden Teilchen aufgefasst. Dieses System wird durch drei über die gegenseitige Wechselwirkung gekoppelte Transportgleichungen bestimmt; hier wird die klassische Boltzmannsche Transporttheorie benutzt. Die Anwendung der Boltzmannschen Transportgleichung auf Elektronen und Phononen ist unkritisch [5, 6]; dagegen ist die Benutzung der Boltzmannschen Transportgleichung für die Fremdatome, die sich in einem gitterperiodischem Potential befinden, kritisch zu betrachten. Bei kleinen Energien können die Fremdatome nur um die Gleichgewichtslage schwingen und erst bei einer höheren Energie sich in einer Art Hüpfprozeß fort-

Reprint requests to Prof. Dr. G. Simon, Institut A für Theoretische Physik der Technischen Universität Braunschweig, Mendelssohn-Straße 1 A, D-3300 Braunschweig.

0340-4811 / 81 / 0100-0010 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

bewegen. Es wird nun angenommen, daß sich die Fremdatome oberhalb einer Potentialschwelle näherungsweise frei bewegen können. Für diese Teilchen wird eine Boltzmannsche Transportgleichung angesetzt, obwohl die Potentialänderung über eine freie Weglänge nicht unbedingt klein ist. Da aber für den Elektrotransport nur Fremdatome mit genügend hoher Energie betrachtet werden, spielt die Potentialform nur eine geringe Rolle, im wesentlichen geht die Höhe der Potentialschwelle in das Ergebnis ein.

Betrachtet man den Elektrotransport in einem homogenen Metall ohne einen Temperaturgradienten, was den experimentellen Aufbauten entspricht, so sind die Verteilungsfunktionen und die Hamiltonfunktionen der Elektronen und Phononen unabhängig vom Ort \mathbf{r} . Das System der Transportgleichungen hat im stationären Zustand dann folgende Gestalt:

$$\begin{aligned} \{H_{\text{El}}(\mathbf{k}), f(\mathbf{k})\} &= \left. \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial t} \right|_{\text{Stöße}}, \\ \{H_{\text{Ph}}(\mathbf{q}), g(\mathbf{q})\} &= \left. \frac{\partial g(\mathbf{q})}{\partial t} \right|_{\text{Stöße}}, \\ \{H_{\text{Fr}}(\mathbf{p}, \mathbf{r}), s(\mathbf{p}, \mathbf{r})\} &= \left. \frac{\partial s(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial t} \right|_{\text{Stöße}}. \end{aligned} \quad (1)$$

Dabei ist $f(\mathbf{k})$ die Elektron-, $g(\mathbf{q})$ die Phonon- und $s(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ die Fremdatomverteilung. Die Verteilungsfunktionen geben hier die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen im Phasenraumvolumen h^3 anzutreffen. \mathbf{k} , \mathbf{q} und \mathbf{p} sind die Wellenzahlvektoren der Elektronen, Phononen und Fremdatome ($\mathbf{p} = M\mathbf{v}/\hbar$, M Fremdatommasse, \mathbf{v} Geschwindigkeit). $H_{\text{El}}(\mathbf{k})$ ist die Hamiltonfunktion der Elektronen, $H_{\text{Ph}}(\mathbf{q})$ die der Phononen und $H_{\text{Fr}}(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ die der Fremdatome.

In den Stoßtermen werden die Selbstwechselwirkungen jeweils vernachlässigt. Bei der Elektron-Phonon-Wechselwirkung wird der üblichen Annahme gefolgt, daß nur longitudinale Phononen an die Elektronen ankoppeln. Die Wechselwirkung wird in zweiter Quantisierung nach Bardeen [7] beschrieben, die Phonon-Fremdatom-Wechselwirkung wird ebenfalls in zweiter Quantisierung im Grenzfall langer Wellenlängen (Rayleigh-Streuung) behandelt [8, 9, 10]. Der Elektron-Fremdatom-Stoß wird näherungsweise durch den Stoß harter Kugeln beschrieben, wobei der Wirkungsquerschnitt durch den Restwiderstand des Metalls durch die Fremdatome bestimmt wird.

Bei hohen Temperaturen ($T > T_D$ Debye-Temperatur) ist der Einfluß der Fremdatome auf die Elektronen und Phononen vernachlässigbar. In diesem Fall entkoppeln die Transportgleichungen der Elektronen und Phononen von der für die Fremdatome. Das Problem der wechselwirkenden Elektronen und Phononen in einem elektrischen Feld ist bereits gelöst [5]. Das Problem des Elektrotransportes reduziert sich damit auf die Lösung der Fremdatomtransportgleichung, in die die Verteilungen der Elektronen und Phononen eingesetzt werden, ohne daß die Fremdatome auf die Elektronen und Phononen einen wesentlichen Einfluß nehmen.

Lösung der Fremdatomtransportgleichung

Da die Selbstwechselwirkung der Fremdatome aufgrund ihrer schwachen Konzentration vernachlässigt werden kann, setzt sich das Stoßintegral der Fremdatomtransportgleichung additiv aus zwei Termen zusammen; einem, der die Wechselwirkung mit den Elektronen beschreibt, und einem, der den Einfluß der Phononen berücksichtigt. Das Stoßintegral hat folgende allgemeine Form:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial s(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial t} \right|_{\text{Stöße}} &= \sum_{\mathbf{k}} \{W_{\text{EF}}(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}) - W_{\text{EF}}(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}')\} \\ &+ \sum_{\mathbf{q}} \{W_{\text{PF}}(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}) - W_{\text{PF}}(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}')\}. \end{aligned} \quad (2)$$

Für die Wellenzahlvektoren \mathbf{p} , \mathbf{k} und \mathbf{q} gelten bei elementaren Stößen folgende Relationen:

$$\mathbf{p}' + \mathbf{k}' = \mathbf{p} + \mathbf{k}, \quad \mathbf{p}' = \mathbf{p} \pm \mathbf{q} + \mathbf{G}. \quad (3)$$

Dabei ist \mathbf{G} ein beliebiger reziproker Gittervektor. Im folgenden werden immer nur Normalprozesse betrachtet, d.h. $\mathbf{G} = 0$. Der Ansatz in Gl. (2) ist wohlbekannt, genauso wie die Berechnung der Gewinn- und Verlustraten in (2) unter Benutzung der Diracschen „goldenen Regel“ für die Übergangswahrscheinlichkeit. Betrachtet man die Fremdatome als klassische Boltzmann-Teilchen, was bei den für den Elektrotransport benötigten hohen Temperaturen sicher möglich ist, so ergibt sich für den Elektron-Fremdatom-Anteil am Stoßintegral [11]:

$$\left. \frac{\partial s(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial t} \right|_{\text{st}}^{\text{FE}} = \frac{\hbar}{(2\pi)^3 m} \iiint \frac{\sigma_{\text{EF}}}{2} \left| e \left(\mathbf{k} - \frac{m}{M} \mathbf{p} \right) \right| \cdot \{s(\mathbf{p}', \mathbf{r}) f(\mathbf{k}') (1 - f(\mathbf{k})) - s(\mathbf{p}, \mathbf{r}) f(\mathbf{k}) (1 - f(\mathbf{k}'))\} d\Omega^2 dk^3. \quad (4)$$

m ist der Betrag der effektiven Elektronenmasse. Der Stoßprozess wurde durch den Stoß harter Kugeln beschrieben, da die Abschirmung der Fremdatome durch die Leitungselektronen bewirkt, daß sich die Fremdatome näherungsweise wie geometrische Hindernisse verhalten. Der Wirkungsquerschnitt wird dann durch (5) vom Restwiderstand ϱ_{F} des Metalls durch die Fremdatome bestimmt:

$$\sigma_{\text{EF}} = \frac{n_e e^2}{n_{\text{F}} \hbar k_{\text{F}}} \varrho_{\text{F}}. \quad (5)$$

n_e ist die Dichte der Leistungselektronen, n_{F} die Dichte der Fremdatome, e die Ladung des Elektrons und k_{F} die Wellenzahl der Elektronen an der Fermi-Kante.

Der Phonon-Fremdatom-Anteil des Stoßterms setzt sich aus vier einzelnen Prozessen zusammen, an denen jeweils nur ein Phonon beteiligt ist. Diese vier einzig möglichen Einphononprozesse sind:

- Absorption von \mathbf{q} mit $\mathbf{p}' = \mathbf{p} - \mathbf{q}$,
- Absorption von \mathbf{q} mit $\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \mathbf{q}$,
- Emission von \mathbf{q} mit $\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \mathbf{q}$,
- Emission von \mathbf{q} mit $\mathbf{p}' = \mathbf{p} - \mathbf{q}$.

Für den Phonon-Fremdatom-Anteil am Stoßintegral ergibt sich damit analog zum Elektron-Phonon-Stoßterm [5]:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial s(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial t} \right|_{\text{st}}^{\text{FP}} &= \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{2\pi}{\hbar} \iiint |M_{\mathbf{p}, \mathbf{q}}^{\text{FP}}|^2 \\ &\cdot \{ \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{p}} + \hbar \omega_{\mathbf{q}}) s(\mathbf{p} - \mathbf{q}, \mathbf{r}) g(\mathbf{q}) \\ &- \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{p}} - \hbar \omega_{\mathbf{q}}) s(\mathbf{p}, \mathbf{r}) g(\mathbf{q}) \\ &+ \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{p}} - \hbar \omega_{\mathbf{q}}) s(\mathbf{p} + \mathbf{q}, \mathbf{r}) (1 + g(\mathbf{q})) \\ &- \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{p}} + \hbar \omega_{\mathbf{q}}) s(\mathbf{p}, \mathbf{r}) (1 + g(\mathbf{q})) \} d^3q. \end{aligned} \quad (6)$$

Dabei ist Ω das Volumen einer Elementarzelle, $|M_{\mathbf{p}, \mathbf{q}}^{\text{FP}}|^2$ das Matricelement der Übergangswahrscheinlichkeit für den Phonon-Fremdatom-Stoßprozess, $\varepsilon(\mathbf{p}) = \varepsilon_{\mathbf{p}}$ die Energie der Fremdatome und $\hbar \omega_{\mathbf{q}}$ die Phononenenergie.

Der Driftterm der Transportgleichung hat folgende Gestalt:

$$\left\{ \frac{\hbar^2 p^2}{2M} + V(\mathbf{r}) + Ze\Phi(\mathbf{r}), s(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \right\} = \left. \frac{\partial s(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial t} \right|_{\text{Drift}}. \quad (7)$$

$V(\mathbf{r})$ ist das gitterperiodische Potential in dem sich die Fremdatome befinden, Z die Ladung, die das Fremdatom hat, und $\Phi(\mathbf{r})$ das Potential des elektrischen Feldes \mathbf{E} .

Zur Lösung dieser Transportgleichung wird angenommen, daß das äußere elektrische Feld \mathbf{E} hinreichend klein ist. Dann können die Verteilungsfunktionen um die Gleichgewichtsverteilung ohne Feld herum linearisiert werden. Für die linearisierten Verteilungsfunktionen $f(\mathbf{k})$, $g(\mathbf{q})$ und $s(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ kann man folgenden Ansatz machen [5]:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{k}) &= f_0(k) - k_x \frac{\partial f_0(k)}{\partial \varepsilon} \Gamma(k), \\ g(\mathbf{q}) &= g_0(q) + q_x \Psi(q), \\ s(\mathbf{p}, \mathbf{r}) &= s_0(p, \mathbf{r}) (1 + p_x \Lambda(p)) \end{aligned} \quad (8)$$

mit folgenden Gleichgewichtsverteilungen

$$\begin{aligned} f_0(k) &= (\exp\{(\varepsilon - \varepsilon_{\text{F}})/k_{\text{B}} T\} - 1)^{-1}, \\ g_0(q) &= (\exp\{(\hbar \omega_{\mathbf{q}}/k_{\text{B}} T) + 1\}^{-1}, \\ s_0(p, \mathbf{r}) &= n_{\text{F}} (\hbar^2/2\pi M k_{\text{B}} T)^{3/2} \\ &\cdot \frac{\exp(-(\hbar^2 p^2/2M + V(\mathbf{r}))/k_{\text{B}} T)}{\iiint_{\Omega} \exp(-V(\mathbf{r})/k_{\text{B}} T) d^3r}. \end{aligned} \quad (9)$$

Dabei hängen die Gleichgewichtsverteilungen und die Abweichungen $\Gamma(k)$, $\Psi(q)$ und $\Lambda(p)$ der einzelnen Teilchenarten nur vom Betrag der jeweiligen Wellenzahlvektoren ab. Das Koordinatensystem wird so gelegt, daß die x -Achse mit der Richtung des elektrischen Feldes zusammenfällt, d.h. $\mathbf{E} = E \mathbf{e}_x$. Die Abweichungen $\Gamma(k)$ und $\Psi(q)$ der Elektronen und Phononen vom Gleichgewicht sind bekannt [5] und können in das Stoßintegral der Fremdatome eingesetzt werden. Die Linearisierung des Stoßterms ist unproblematisch, dagegen ist die Linearisierung des Driftterms nicht so einfach, da die Hamilton-Funktion der Fremdatome über das gitterperiodische Potential $V(\mathbf{r})$ vom Ort abhängt.

Wenn das elektrische Feld als kleine Störung in der Hamilton-Funktion angesehen wird, kann man den Driftterm wie folgt schreiben (H_1 kleine Störung der Hamilton-Funktion durch das elektrische Feld, s_1 entsprechende kleine Störung der Verteilungsfunktion):

$$\left. \frac{\partial s(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial t} \right|_{\text{Drift}} = \{H_0, s_0\} + \{H_0, s_1\} + \{H_1, s_0\} + \{H_1, s_1\}. \quad (10)$$

Der erste Term in (10) verschwindet aufgrund der Gleichgewichtsbedingung, der letzte Term ist von zweiter Ordnung in den kleinen Größen H_1 und s_1 und wird deshalb vernachlässigt. Für hohe Temperaturen kann man einen Relaxationszeitanatz machen; τ_F — die Relaxationszeit — setzt sich aus der Relaxationszeit für die Elektron-Fremdatom und die Phonon-Fremdatom-Wechselwirkung zusammen. Für die kleine Abweichung von der Gleichgewichtsverteilung kann man $s_1 = \tau_F \varphi$ ansetzen;

es gilt dann:

$$\{H_1, s_0\} + \tau_F \{H_0, \varphi\} = - \frac{s - s_0}{\tau_F} = - \varphi \quad (11)$$

Für sehr kleine Relaxationszeiten τ_F kann man den zweiten Term auf der linken Seite von (11) gegen den ersten vernachlässigen. Da τ_F , wie man leicht zeigen kann, von der Größenordnung 10^{-12} s ist, kann in der weiteren Rechnung der zweite Term in (11) vernachlässigt werden. Der linearisierte Driftterm lautet nun:

$$\left. \frac{\partial s(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial t} \right|_{\text{Drift}}^{\text{lin}} = - \frac{ZeE}{\hbar} \frac{\partial s_0}{\partial p_x} = - \frac{ZeE\hbar p_x}{M k_B T} s_0(p, \mathbf{r}). \quad (12)$$

Damit erst ist der linearisierte Ansatz aus (8c) eine Lösung des Driftterms der Fremdatomtransportgleichung. Die linearisierte Transportgleichung für die Fremdatome hat damit die folgende Form:

$$\begin{aligned} \frac{ZeE\hbar}{M k_B T} p_x s_0(p) = \frac{\Omega}{(2\pi)^2 \hbar} \{ & \iiint |M_{\mathbf{p}, \mathbf{q}}^{\text{PF}}|^2 \{ \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{p}} + \hbar \omega_{\mathbf{q}}) \\ & \cdot [(p_x + q_x) \Lambda(|\mathbf{p} + \mathbf{q}|) s_0(|\mathbf{p} + \mathbf{q}|) g_0(q) - p_x \Lambda(p) s_0(p) (1 + g_0(q)) \\ & - q_x \Psi(q) (s_0(|\mathbf{p} + \mathbf{q}|) - s_0(p))] + \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{p}} - \hbar \omega_{\mathbf{q}}) \\ & \cdot [(p_x + q_x) \Lambda(|\mathbf{p} + \mathbf{q}|) s_0(|\mathbf{p} + \mathbf{q}|) (1 + g_0(q)) - p_x \Lambda(p) s_0(p) g_0(q) \\ & + q_x \Psi(q) (s_0(|\mathbf{p} + \mathbf{q}|) - s_0(p))] \} d^3 q \} \\ & + \frac{\hbar \sigma_{\text{EF}}}{16 \pi^2 m} \left\{ \iiint \int \int \int \left| e \left(\mathbf{k} - \frac{m}{M} \mathbf{p} \right) \right| \left\{ s_0 k_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \Gamma(k) (1 - f'_0) \right. \right. \\ & - s'_0 k'_x \frac{\partial f'_0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \Gamma(k') (1 - f_0) - s_0 k_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \Gamma(k') f_0 \\ & + s'_0 k'_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \Gamma(k) f'_0 + p'_x \Lambda(p') s'_0 f'_0 (1 - f_0) \\ & \left. \left. - p_x \Lambda(p) s_0 f_0 (1 - f'_0) \right\} d^2 \Omega d^3 k \right\}. \end{aligned} \quad (13)$$

(s_0 und f_0 sind die Abkürzungen für $s_0(p)$ bzw. $f_0(p)$; die gestrichenen Verteilungsfunktionen gelten nach dem Stoßprozeß. Ihre Argumente p' und k' müssen mit Hilfe des Impuls- und Energiesatzes auf p und k zurückgeführt werden.)

Nun entwickelt man die Abweichung $\Lambda(p)$ nach Taylor und bricht nach dem ersten Glied ab; dies ist möglich, da die übertragene Energie gegen die Fremdatomenergie $\varepsilon_{\mathbf{p}}$ klein ist. Dadurch ergibt sich eine lineare inhomogene Differentialgleichung für $\Lambda(p)$. Setzt man für die Phononen eine lineare

Dispersionsrelation der Form $\omega_{\mathbf{q}} = c_1 q$ an und benutzt für das Kopplungsmatrixelement den Grenzfall langer Wellenlängen (Rayleigh-Streuung) [8, 9, 10], so kann man die Verteilungsfunktion vollständig berechnen.

$$\begin{aligned} |M_{\mathbf{p}, \mathbf{q}}^{\text{PF}}|^2 = \frac{4\pi}{3} \sqrt{2\pi/M} \frac{\hbar (k_B T)^{3/2}}{n_{\text{Metall}} a^4} \left(\frac{\omega}{\omega_D} \right)^4 \\ \cdot \left(\frac{1}{12} \left(\frac{\Delta M}{M_G} \right)^2 + \frac{1}{K} \left(\frac{\Delta f}{f} - Q \gamma \frac{\Delta a}{a} \right)^2 \right) \\ = P S^2 \omega^4. \end{aligned} \quad (14)$$

In (14) ist a die Gitterkonstante, ω_D die Debye-Frequenz, M_G die Masse der Gitteratome, ΔM die Massenänderung durch das Fremdatom $\Delta M = M_G - M$, f die Kraftkonstante der Bindung, Δf die Änderung der Kraftkonstanten, Δa die Änderung der Gitterkonstanten, Q ein Zahlenfaktor der Größe 8.4, γ die Grüneisen-Konstante und K die Koordinationszahl des Gitters.

Aus der Verteilungsfunktion kann nun der Strom der Fremdatome berechnet werden. Bei der Integration über die Wellenzahl muß beachtet werden, daß zum Strom nur Teilchen beitragen, deren kinetische Energie über der Potentialschwelle V_0 des Potentials $V(\mathbf{r})$ liegt (V_0 ist eine Anregungsenergie für die Bewegung). Für den über eine Elementarzelle gemittelten Strom ergibt sich:

$$j_x = \frac{4 \cdot 13}{3} \sqrt{2\pi} e E \frac{n_F \hbar c_1^2 V_0^2 \left(1 + \frac{25}{8} \frac{k_B T}{V_0}\right)}{M^{3/2} a^3 P S^2 \omega_D^7 (k_B T)^{1/2}} \exp(-V_0/k_B T) \cdot \left\{ \left(\frac{64}{9\pi^4} \frac{m_{\text{eff}}}{m} \sigma_{\text{EF}} \sqrt{2m^3} \frac{c_1 a \varepsilon_F^{7/2}}{\hbar^2 k_B T D} \left(1 + \frac{7}{8} \frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right) - Z \right) + \frac{2}{13\pi^4} \frac{m_{\text{eff}}}{m} \sqrt{M/m} \frac{M a^4}{D c_1 k_B T} P S^2 \omega_D^7 \left(\frac{\varepsilon_F}{V_0} \right)^{3/2} \left(15 + \frac{307}{8} \frac{k_B T}{V_0}\right) \right\}. \quad (15)$$

m_{eff} ist die effektive Elektronenmasse, m_{eff}/m gibt an, ob es sich um Elektronen- oder Löcherleitung handelt (+1 bei Elektronen-, -1 bei Löcherleitung), D ist das Bardeen-Matrixelement der Elektron-Phonon-Kopplung [5, 7].

Die effektive Ladung der Fremdatome durch die Kopplung an die Elektronen und Phononen wird

durch das Verhältnis des Stromes aus (15) zu einem Strom, der von einem einfach geladenen Fremdatom ohne Wechselwirkung hervorgerufen wird, definiert. Die effektive Ladung besteht aus der elektrischen Ladung des Fremdatoms, dem Anteil der Elektronen- und der Phononenstreuung; sie hat folgende Gestalt:

$$Z^{\text{eff}} = Z_{\text{El}}^{\text{eff}} + Z_{\text{Ph}}^{\text{eff}} - Z, \\ Z_{\text{El}}^{\text{eff}} = \frac{64}{9\pi^4} \frac{m_{\text{eff}}}{m} \sigma_{\text{EF}} \sqrt{2m^3} \frac{c_1 a \varepsilon_F^{7/2}}{\hbar^2 k_B T D} \left(1 + \frac{7}{8} \frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right), \\ Z_{\text{Ph}}^{\text{eff}} = \frac{40}{13\pi^3} \frac{m_{\text{eff}}}{m} \frac{\hbar (k_B T)^{1/2} M S^2 \omega_D^3 \varepsilon_F^{3/2}}{D n_{\text{Metall}} c_1 V_0^{3/2}} \sqrt{2\pi/m} \left(1 + \frac{307}{120} \frac{k_B T}{V_0}\right). \quad (16)$$

Im Fall vernachlässigbarer Phononwechselwirkung verschwindet $\Psi(q)$ und auch $Z_{\text{Ph}}^{\text{eff}}$. Für die Elektronenabweichung $\Gamma(k)$ setzt man die bekannte Bethe-Sommerfeld Formel [12] ein, so daß $Z_{\text{El}}^{\text{eff}}$ dann wie folgt aussieht:

$$Z_{\text{El,H}}^{\text{eff}} = \frac{\pi}{3} \frac{Q_F n_e}{Q_e n_F} \frac{m_{\text{eff}}}{m}. \quad (17)$$

Dies ist bis auf den Faktor $\pi/3$ genau die Huntingtonsche Formel für die effektive Ladung [1, 2].

Diskussion

Die Richtung des Elektrotransportes ist, solange die elektrische Ladung Z der Fremdatome nicht zu groß ist, immer parallel zur Bewegung der Ladungs-

träger, genau wie es sich experimentell bestätigt hat. Bei Elektronenleitung bewegen sich die Fremdatome trotz ihrer positiven Ladung entgegen der Feldrichtung zur Anode. Der Elektronenanteil an der effektiven Ladung ist umgekehrt proportional zur Temperatur und unabhängig von der Masse der Fremdatome, genau wie in der Huntingtonschen Theorie. Als entscheidende Größen gehen der Wirkungsquerschnitt der Elektron-Fremdatom-Streuung, das Bardeen-Matrixelement der Elektron-Phonon-Kopplung, die Schallgeschwindigkeit der longitudinalen Phononen, die Gitterkonstante des Grundmetalls, die effektive Masse der Elektronen und die Fermi-Energie des Matrixmetalls ein. $Z_{\text{El}}^{\text{eff}}$ ist durch den Einfluß der Phononen auf die Elektronen etwas kleiner als in der Huntington-

schen Theorie. Der Phononenanteil $Z_{\text{Ph}}^{\text{eff}}$ ist proportional zur Wurzel der Temperatur, die Debye-Temperatur geht quadratisch in $Z_{\text{Ph}}^{\text{eff}}$ ein, außerdem hängt sie von der Masse der Fremdatome, der Anregungsenergie V_0 , dem Bardeenschen Matrixelement D , der effektiven Elektronenmasse, der Fermi-Energie und der Dichte des Metalls ab.

Ein Vergleich der in (16) berechneten effektiven Ladung mit den experimentell ermittelten [4, 13, 14, 15, 16] ergibt eine Abweichung von maximal dreizehn Prozent. Diese Abweichung liegt innerhalb der Meßfehler von ungefähr zwanzig Prozent [13].

Bei den Stoffen handelt es sich sowohl um den Elektrotransport von Fremdatomen mit großen effektiven Ladungen als auch mit kleinen. Bei allen liegt die relative Abweichung der nach (16) berechneten und der experimentell ermittelten effektiven Ladung innerhalb der Fehlergrenzen. Aus Tab. 1 ersieht man, daß der Anteil des Elektronenwindes sich relativ wenig ändert; $Z_{\text{El}}^{\text{eff}}$ liegt für alle metallischen Fremdatome in der Größenordnung von einigen Elektronenladungen. Der Anteil des Phononenwindes variiert sehr stark sowohl mit den wandernden Fremdatomen als auch mit dem Matrixmetall, der Wertebereich von $Z_{\text{Ph}}^{\text{eff}}$ geht von 1 bei Kadmium in Silber bis 515 bei Antimon in Kupfer. Die Änderung von $Z_{\text{Ph}}^{\text{eff}}$ bei verschiedenen Fremdatomen innerhalb eines Matrixmetalls wird im wesentlichen durch den Massenunterschied der einzelnen Fremdatome bewirkt, da im Kopplungsparameter S^2 im allgemeinen der Faktor mit dem Massenunterschied überwiegt. Nur bei sehr kleinen Massenunterschieden zwischen den Fremdatomen und den Matrixatomen spielen die Änderung der Kopplungskonstanten und der Gitterkonstanten

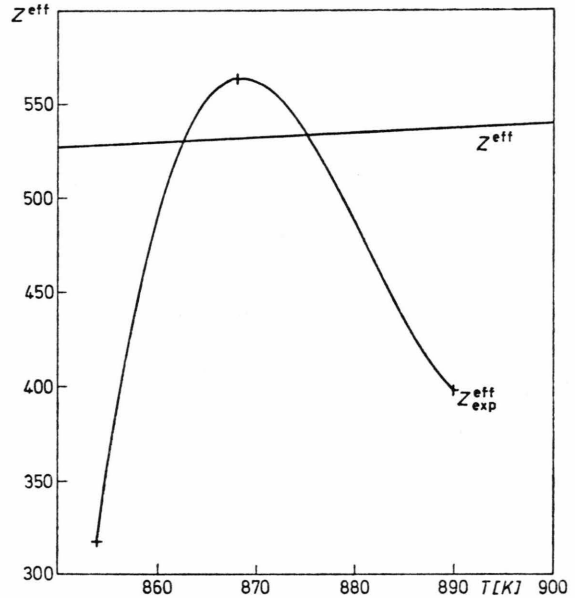


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der effektiven Ladung von Antimon in Kupfer ($Z_{\text{exp}}^{\text{eff}}$ schematische Darstellung).

eine Rolle, gleichzeitig wird $Z_{\text{Ph}}^{\text{eff}}$ sehr klein (Cd^{112} in Ag^{108} mit $Z_{\text{Ph}}^{\text{eff}}=1$). Die Unterschiede zwischen den Grundmetallen werden durch die unterschiedlichen mikroskopischen Größen, wie Debye-Temperatur, Gitterkonstante oder Fermi-Energie, der Grundmetalle bewirkt.

Aus Gl. (16) ergibt sich für den Phononenanteil an Z^{eff} ein Anstieg mit der Wurzel der Temperatur, experimentell zeigt sich aber bei einigen Metallen, in denen der Elektrotransport durch die Phononen bestimmt wird, z.B. Zinn und Antimon in Kupfer, ein deutliches Maximum [13]. Bei anderen fällt die effektive Ladung mit der Temperatur ab. Diese falsche Temperaturabhängigkeit ist noch ein großer Nachteil der hier dargestellten Theorie.

Um dieses experimentelle Ergebnis theoretisch deuten zu können, müssen noch weitere Untersuchungen angestellt werden. Doch zeigt diese Arbeit, daß der Einfluß der Phononenmitführung auf den Elektrotransport in einigen Metallen von entscheidender Bedeutung ist. Auch quantitativ ergeben sich für die effektiven Ladungen innerhalb der Fehlergrenzen die experimentellen Werte, auch wenn die Temperaturabhängigkeit noch nicht richtig wiedergegeben wird.

Tab. 1. Vergleich von $Z_{\text{exp}}^{\text{eff}}$, Z^{eff} , $Z_{\text{Ph}}^{\text{eff}}$ und $Z_{\text{El}}^{\text{eff}}$.

	T [K]	$Z_{\text{exp}}^{\text{eff}}$	Z^{eff}	$Z_{\text{Ph}}^{\text{eff}}$	$Z_{\text{El}}^{\text{eff}}$	relative Abw.
Sb in Cu	868	564	532	515	23	0.129
Sn in Cu	1058	418	475	461	15	-0.056
Fe in Cu	1323	40	41	23	20	-0.026
Cd in Ag	1123	22	21	1	22	0.045
Sb in Ag	1173	92	85	51	39	0.076
Sb in Au	1282	140	141	128	18	-0.007
Zn in Al	773	16	15	11	6	0.063

(mikroskopische Daten für Gl. (16) aus [17, 18, 19]).

- [1] H. B. Huntington u. A. R. Grone, J. Phys. Chem. Solids **20**, 76 (1961).
- [2] H. R. Patil u. H. B. Huntington, J. Phys. Chem. Solids **31**, 436 (1970).
- [3] V. B. Fiks, Sov. Phys. Solid State **1**, 14 (1959).
- [4] H. Wever, Elektro- und Thermotransport in Metallen; J.A. Barth, Leipzig 1973.
- [5] D. Roloff u. G. Simon, Z. Naturforsch. **32a**, 813 (1977).
- [6] K. Thoma u. W. Ludwig, Phys. Stat. Sol. **8**, 487 (1965).
- [7] J. Bardeen, Phys. Rev. **52**, 688 (1937).
- [8] P. G. Klemens, Proc. Phys. Soc. **A68**, 1113 (1955).
- [9] P. G. Klemens, Thermal Conductivity and Lattice Vibrational Modes in Solid State Physics **7**, Academic Press, London 1958.
- [10] J. Callaway, Nuovo Cim. **29**, 883 (1963).
- [11] E. A. Uehling u. G. Uhlenbeck, Phys. Rev. **43**, 552 (1933).
- [12] A. Sommerfeld u. H. Bethe, Elektronentheorie der Metalle, Springer-Verlag, Berlin 1967.
- [13] H. J. Stepper u. H. Wever, J. Phys. Chem. Sol. **28**, 1103 (1967).
- [14] T. C. Genoni u. H. B. Huntington, Phys. Rev. **16 B**, 1344 (1977).
- [15] A. R. Grone, J. Phys. Chem. Sol. **20**, 88 (1961).
- [16] G. M. Neumann u. W. Hirschwald, Z. Naturforsch. **22a**, 388 (1967).
- [17] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Springer-Verlag, Berlin 1959.
- [18] W. B. Pearson, Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, Oxford 1964.
- [19] G. Simmons u. M. Wang, Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties, M.I.T Press, Cambridge 1971.