



Dr. Joachim Sonntag, Physiker

Elektronischer Transport in Legierungen

Ein Kriterium für wahre Physik ist die Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Zwei weitere Kriterien sind Schönheit und Symmetrie der zugrunde liegenden Formeln - Formeln (1), (2), (6), (7), (12) und (13)

Schlüsselworte:

Halleffekt, Riesen-Halleffekt, Seebeckkoeffizient (Thermokraft), Elektronendichte, Leitfähigkeit, Ioffe-Regel-Kriterium, Minimale metallische Leitfähigkeit, Composites, Nanocomposites

Auf dem Gebiet der Festkörperphysik gibt es eine Reihe von unbeantworteten Fragen, auf die es jahrzehntelang keine wissenschaftlichen Antworten gab.

Diese Fragen sind:

- 1) Warum gibt es einfache Metalle mit *positiver* Thermokraft, obwohl die Theorie *negative* Thermokraft voraussagt?
- 2) Was ist die Ursache für den "*Riesen-Hall-Effekt*" in

Metall-Isolator Composites?

3) Warum können *amorphe* Metallschichten überhaupt existieren, obwohl der kristalline Zustand der stabilere ist?

4) Gibt es eine endliche minimale *metallische* Leitfähigkeit σ_{min} ?

5) Warum nimmt die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ einer dünnen Metallschicht exponentiell mit abnehmender Schichtdicke ab? (Proximityeffect)

6) Supraleitfähigkeit von dünnen Schichten - Warum haben Supraleiter als dünne Schicht oft eine höhere Übergangstemperatur T_S als ihr kompaktes Gegenstück?

Während des Studiums der Publikationen zur Standardtheorie der Elektronenstruktur und zu elektronischen Transportphänomenen in ungeordneten Legierungen (N. F. Mott, P. W. Anderson, U. Mizutani und andere) waren mir Widersprüche zwischen den experimentellen Befunden und den theoretischen Vorhersagen aufgefallen. Daher vermutete ich, dass die Theorie ungenau oder falsch sein könnte. Durch die gründliche Analyse der vorhandenen experimentellen σ -Daten habe ich für amorphe Metall-Metalloidlegierungen eine einfache mathematische Beziehung zwischen σ und dem Metalloid-Gehalt (x) in der Legierung entdeckt: $\sigma \propto \exp[x/(1-x)]$. Unter Zugrundelegung dieses Befundes habe ich ein physikalisches Modell formuliert, das die Elektronenstruktur in diesen Legierungen direkt mit deren topologischer Struktur in Beziehung setzt. Entscheidend bei diesem Modell ist, dass diese amorphen Legierungen als Nanocomposites betrachtet werden, in denen verschiedene Phasen mit unterschiedlichen Strukturen nebeneinander existieren. Nanocomposit bedeutet eine Mischung verschiedener Phasenkörner, deren Abmessungen im Nanometerbereich liegen. Diese Sichtweise wurde später experimentell bestätigt (A. Bienenstock, M. J. Regan, R. D. Lorentz und andere, Zitate 28 bis 32 in Phys. Rev. **B 71**, 115114 (2005)). Die Formeln (5), (9), (10) und (11) (siehe unten) folgen direkt aus diesem physikalischen Modell. Dies führte zu der Frage: Können die anderen elektronischen Parameter wie der Seebeck-Koeffizient (Thermokraft) S und der Hall-Koeffizient R mathematisch aus diesem Modell abgeleitet werden? Die Fragen lauteten daher:

- 1) Wie kann man S berechnen, wenn die S_i bekannt sind?
- 2) Wie kann man R berechnen, wenn die R_i bekannt sind?

Auch dazu lieferte die Theorie bereits Formeln, die sich aber bei genauer Analyse ebenfalls als unvollständig oder falsch erwiesen. Worin diese Fehler bestehen, ist thematisiert im Übersichtsartikel: J. Sonntag, B. Lenoir und P. Ziolkowski, *Electronic Transport in Alloys with Phase Separation (Composites)*. Open Journal of Composite Materials, 2019, 9, 21-56 www.scirp.org/Journal/PaperInformation.aspx?PaperID=90216

Die neuen korrigierten Formeln für S und R sind die Formeln (1), (2), (6) bis (8).

In dem oben erwähnten Übersichtsartikel sind die Ableitungen für die Formeln (1) bis (8) noch einmal zusammengefasst.

Dieses neue physikalische Modell mit den dazugehörigen Formeln liefert auch Antworten auf die oben aufgeführten Fragen 1) bis 6).

Die Antworten auf die Fragen:

Die Antwort auf 1) folgt aus Formel (4). Die klassische Formel S_0 liefert nur *negative* Thermokraft. Die neue Formel (4) liefert *positive* Thermokraft, wenn der zweite Term positiv ist und er den ersten Term dominiert. Beispiele sind Cu, Ag, Au, Li. Die Formel (4) folgt als Grenzfall aus Formel (2) für eine Ein-Phasenlegierung, i.e., für $v_A \rightarrow 0$.

Die Antwort auf 2) folgt aus Formel (5) in Verbindung mit Formel (6).

Die Antwort auf 3) folgt aus Formel (5).

Die Antwort auf 4) lautet: JA. Diese Antwort folgt aus den Formeln (10) und (11), die beide aus Formel (9) folgen.

Die Antwort auf 5) folgt aus Formel (5) in Verbindung mit dem Fakt, dass der Verlust von Elektronen in der dünneren Schicht (infolge Electronentransfer zum Substrat, wo sie Oberflächenzustände besetzen) auf weniger Metallatome verteilt ist als in dickeren Metallschichten. Deshalb verringert sich die Elektronendichte in der Metallschicht, wenn die Dicke der Metallschicht abnimmt. Exponentiell deshalb, weil die Anwendung der Formel (5) zu einer exponentiellen Abhängigkeit führt.

Die Antwort auf 6) ist gegeben durch Formel (5), weil die Bildung von Cooperpaaren auch von der Elektronendichte abhängt.

Die zweit schönsten Formeln in der Physik:

Thermokraft (Seebeckkoeffizient) für Legierungen mit Phasentrennung (Composites)

$$\sum_i v_i \frac{\sigma_i/S_i - \sigma/S}{\sigma_i/S_i + 2\sigma/S} \approx 0, \quad (1)$$

$$\sum_i v_i \frac{\kappa_{e,i}/S_i - \kappa_e/S}{\kappa_{e,i}/S_i + 2\kappa_e/S} = 0, \quad (2)$$

wo S_i gegeben ist durch

$$S_i = S_{i,0} + \frac{1}{|e|} \frac{d\mu}{dT}. \quad (3)$$

Thermokraft in homogenen Legierungen

$$S = S_0 + \frac{1}{|e|} \frac{dE_c}{dT}. \quad (4)$$

Elektronendichte in amorphen Legierungen mit Phasentrennung (Electronentransfer zwischen den Phasen)

$$dn = -\beta \cdot n \cdot d\zeta \quad (5)$$

Hallkoeffizient-Formel für Zweiphasenlegierungen

$$R = \frac{\sigma_A^2 R_A [\sigma_B + \sigma(3v_A - 1)] + \sigma_B^2 R_B [\sigma_A + \sigma(3v_B - 1)]}{\sigma(\sigma_A \sigma_B + 2\sigma^2)} \quad (6)$$

Allgemeine Hallkoeffizient-Formel für Legierungen mit zwei oder mehr Phasen

$$\left(R\sigma^2 \frac{\partial}{\partial \sigma} + \sum_i R_i \sigma_i^2 \frac{\partial}{\partial \sigma_i} \right) f(\sigma, \sigma_i) = 0, \quad (7)$$

wo

$$f(\sigma, \sigma_i) = \left(\prod_i (\sigma_i + 2\sigma) \right) \left(\sum_i v_i \frac{\sigma_i - \sigma}{\sigma_i + 2\sigma} \right) \quad (8)$$

Ioffe-Regel Kriterium (Alternative Interpretation)

$$k_F L \geq c^* = \frac{1}{4} \quad (9)$$

Kleinste metallische Leitfähigkeit; starke Streuung

$$\sigma_{min} = \frac{c^{*2}}{6} \left(\frac{e^2}{h} \right) \frac{1}{d} = \frac{1}{96} \left(\frac{e^2}{h} \right) \frac{1}{d} \quad (10)$$

Kleinste metallische Leitfähigkeit; allgemein

$$\sigma_{min} = \frac{2c^{*2}}{3\pi} \left(\frac{e^2}{h} \right) \frac{1}{L} = \frac{1}{24\pi} \left(\frac{e^2}{h} \right) \frac{1}{L} \quad (11)$$

Die Formeln (1), (2) und (6)-(8) enthalten auch σ und κ_e . Diese können aus den σ_i und $\kappa_{e,i}$ berechnet werden über die Formeln

$$\sum_i v_i \frac{\sigma_i - \sigma}{\sigma_i + 2\sigma} = 0 \quad (12)$$

und

$$\sum_i v_i \frac{\kappa_i - \kappa}{\kappa_i + 2\kappa} = 0, \quad (13)$$

wenn man κ_i durch $\kappa_{e,i}$ ersetzt und κ durch κ_e . Diese beiden Formeln wurden bereits 1951 bzw. 1952 veröffentlicht durch:

Odelevskii, V.I. (1951) "Raschet obobshchennoy provodimosti geterogennykh system". Zhurnal tekhnicheskoy fiziki, 21, 678.

Landauer, R. (1952) "The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures". Journal of Applied Physics, 23, 779. <https://doi.org/10.1063/1.1702301>

Die Formeln (1) bis (11) habe ich veröffentlicht in:

- (1): Phys. Rev. **B 73**, 045126 (2006)
 (2): J. Phys.: Condens. Matter **21** (2009) 175703 *and*
 J. Mater. Chem. C, **4**, 10973 (2016)
 (3),(4): J. Phys.: Condens. Matter **22** (2010) 235501
 (5): Phys. Rev. **B 40**, 3661 (1989)
 (6)-(8): Open J. of Composite Materials **6** (2016) 78
 (9): Phys. Rev. **B 71**, 115114 (2005) (Appendix)
 (10),(11): Phys.Rev.**B73**, 045126 (2006) (Appendix B)

S - Seebeck-Koeffizient

R - Hallkoeffizient

σ - spezifische elektrische Leitfähigkeit

κ_e - elektronischer Beitrag zur spezifischen Wärmeleitfähigkeit

S_i , R_i , σ_i , $\kappa_{e,i}$ and v_i sind der Seebeck-Koeffizient, Hallkoeffizient, spezifische elektrische Leitfähigkeit, elektronischer Beitrag zur spezifischen Wärmeleitfähigkeit und der Volumenanteil der Phase i [$i = A, B, \dots$].

S_0 ist die *klassische* Thermokraftformel für eine homogene Legierung

$S_{i,0}$ ist die *klassische* Thermokraftformel für die Phase i
 n - Electronendichte [in einer Zweiphasenlegierung ist n die Electronendichte in der Phase mit dem höheren Potential (\equiv phase A)]

$\zeta = v_B/v_A$

β - Konstante für eine gegebene Zwei-Phasen-Legierung, die bestimmt ist durch die mittlere Potentialdifferenz zwischen den zwei Phasen.

E_c - Bandkante des Leitungsbandes

T - Temperatur

μ - Electrochemisches Potential

k_F - Wellenzahl auf der Fermifläche

L - Mittlere freie Weglänge der Ladungsträger

d - Mittlerer Atomabstand