

rechts wieder ein und erhält ein $\vec{\zeta}_{ijl}^{(2)}$. Das Verfahren ist dann abgeschlossen, wenn theoretisch

$$\vec{\zeta}_{ijl}^{(n)} = \vec{\zeta}_{ijl}^{(n+1)} \quad (68)$$

gilt, was praktisch nur näherungsweise innerhalb der Fehlergrenzen der gesamten Rechnung erfüllt werden muß, d. h.

$$\vec{\zeta}_{ijl}^{(n)} \approx \vec{\zeta}_{ijl}^{(n+1)}. \quad (69)$$

Die tatsächlichen Rechnungen zeigen, daß dies nach höchstens zwei Schritten erreicht ist.

Es bleibt schließlich noch eine Bemerkung zur Translationsinvarianz: Da bei beiden Problemen die $\vec{\zeta}_{ijl}$ und die $\vec{\zeta}_{ijl}$ translationsinvariant in y -Richtung sind, werden auch die Kräfte $\mathbf{f}_{rst}$ in y -Richtung translationsinvariant (was man mathematisch leicht bei Betrachtung der rechten Seiten der Gleichungen einsieht)

$$\mathbf{f}_{rst} = \mathbf{f}_{r, s+\alpha, t} \quad (70)$$

mit beliebigem α .

Wir können deshalb den Index s bzw. bei den Verschiebungen j und n vollständig weglassen. Die

Summation über s in (67) ist dann von den Kräften und Verschiebungen unabhängig, und mit

$$R_{(il)(rt)} \equiv \sum_s \mathfrak{R}_{(ijl)(rst)} \quad (71)$$

entsteht aus (67)

$$\vec{\zeta}_{il} = \sum_{rt} R_{(il)(rt)} \cdot \mathbf{f}_{rt}(\vec{\zeta}_{mp}). \quad (72)$$

(72) kann man auch dahingehend interpretieren, daß ganze Gittergeraden miteinander in Wechselwirkung stehen und die $\vec{\zeta}_{il}$ die Verschiebungen dieser starren Gittergeraden beschreiben. Abgesehen von der praktischen Behandlung der Rechnung und dem heuristischen Gesichtspunkt ist jedoch die frühe Benutzung der Translationsinvarianz eher störend als nützlich. Deshalb haben wir das Gittergeradenproblem auch an den Schluß gesetzt.

Numerische Rechnungen folgen in weiteren Arbeiten.

Herrn Dr. E. KRÖNER danken wir für rege Diskussionen über dieses Thema herzlich.

Wärmeleitfähigkeit dünner Drähte

Von WOLFGANG KLOSE

Aus der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Festkörperforschung
(Z. Naturforsch. 13 a, 978—985 [1958]; eingegangen am 28. Mai 1958)

Mit Hilfe der BOLTZMANN-Gleichung und eines vereinfachten Stoßterms wird für einen zylindrischen Leiter die thermische Leitfähigkeit berechnet. Sodann folgt eine Begründung der für den Stoßterm angesetzten Näherung. Es zeigt sich, daß in einer bestimmten Näherung ein die Rolle einer Relaxationszeit spielender Parameter auftritt.

Werden die geometrischen Ableitungen eines metallischen Leiters so verändert, daß sie mit der aus der BLOCHSchen Theorie bekannten freien Weglänge vergleichbar sind, kann experimentell ein Abnehmen der elektrischen Leitfähigkeit festgestellt werden^{1, 2}. Anschaulich läßt sich dieser Effekt interpretieren durch die erhöhte Bedeutung der Zusammenstöße der Leitungselektronen mit den Wänden des Leiters.

Schaltet man nach Eintritt dieses Effektes ein Magnetfeld ein, findet eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit statt¹. Dies wird anschaulich auf die Verringerung der Anzahl der Wandstöße zurückgeführt; die Elektronen durchlaufen im Ma-

gnetfeld Spiralbahnen und gelangen so weniger häufig an die Oberflächen.

Die zur Wahrnehmung dieser Effekte benötigte Geometrie kann realisiert werden

1. durch dünne Schichten,
2. durch dünne Drähte.

Um noch mit „wirklichen“ Schichten und Drähten arbeiten zu können, müssen die Messungen bei sehr tiefen Temperaturen ausgeführt werden (Heliumtemperaturen), um die normale freie Weglänge möglichst groß zu machen.

Während bisher keiner der zwei erwähnten Möglichkeiten der absolute Vorzug zu geben war, hat sich das durch die genauere Kenntnis der *Whisker*³ geändert. *Whisker* sind unter speziellen Bedingungen hergestellte Metalleinkristalle in Form dünner

¹ Vgl. z. B. D. K. C. MACDONALD, Nature, Lond. 163, 673 [1949].

² E. H. SONDHEIMER, Adv. Phys. 1, 1 [1952].

³ A. H. COTTRELL, Progr. Metal Phys., Lond. 1953, 205.

Drähte, die neben den thermodynamisch unvermeidlichen Fehlstellen nur eine Schraubenversetzung aufweisen.

Bei Leitfähigkeitsmessungen in Richtung der Drahtachse „merken“ die Elektronen von dieser Versetzung nichts, so daß für Leitfähigkeitsmessungen an *Whiskern* ideale Bedingungen vorliegen. Damit gewinnt die Leitfähigkeitstheorie dünner Drähte erneut an Interesse.

Die elektrische Leitfähigkeit dünner Drähte wurde 1950 von DINGLE und CHAMBERS^{4,5} berechnet und brauchbare Übereinstimmung mit den Experimenten erzielt. Experimente, die das oben geschilderte Verhalten auch für die thermische Leitfähigkeit κ nachwiesen, wurden 1956 angestellt⁶. Qualitativ wurde dabei das gleiche Verhalten wie bei der elektrischen Leitfähigkeit gefunden. Quantitativ ergaben sich größere Unterschiede. Es ist zu hoffen, daß die Wiederholung solcher Messungen an *Whiskern* aufschlußreiche Aussagen gestatten.

Im folgenden soll mit Hilfe der BOLTZMANN-Gleichung die thermische Leitfähigkeit in einem unendlichen dünnen zylindrischen Leiter berechnet werden. Dabei wird zunächst der Stoßterm durch ein Relaxationsglied ersetzt. Sodann wird mit Hilfe eines speziell die Erfordernisse des dünnen Drahtes und die Messungen bei tiefen Temperaturen beachtenden Modells versucht, die Existenz einer Relaxationszeit zu begründen.

§ 1. Lösung der Boltzmann-Gleichung

Faßt man wie üblich die an der Leitung teilnehmenden Elektronen als ideales FERMI-Gas in Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen auf, so wird bei stationären Prozessen die Statistik der Leitungselektronen durch die der BOLTZMANN-Gleichung

$$\frac{1}{m} \left[e \mathfrak{E} + \frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathfrak{H} \right] \frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}} + \mathbf{v} \frac{\partial N}{\partial \mathbf{r}} = \left[\frac{\partial N}{\partial t} \right]_{\text{Stoß}} \quad (1)$$

genügende Verteilungsfunktion $N(\mathbf{v}, \mathbf{r})$ ausgedrückt (vgl. WILSON⁷). Dabei sind $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ äußere elektrische bzw. magnetische Felder. Die Ortsabhängigkeit der Verteilungsfunktion $N(\mathbf{v}, \mathbf{r})$ in einem isotropen Leiter kann herrühren

- a) von einer räumlichen Begrenzung des Leiters,
- b) von einem räumlichen Temperaturgradienten.

Bei der folgenden Rechnung ist zu beachten, daß beide Fälle realisiert sind, was zu dem in der Leitfähigkeitstheorie üblichen Ansatz:

$$N(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = N_0(\mathbf{v}, \mathbf{r}) + n(\mathbf{v}, \mathbf{r}) \quad (2)$$

führt, mit einer allein durch den Temperaturgradienten ortsabhängigen „ungestörten“ Verteilung

$$N_0 = [\exp\{E - \zeta/kT\} + 1]^{-1}$$

und einem Störglied n , dessen Ortsabhängigkeit auch von der endlichen Begrenzung des Leiters herrührt. Hier wird die Lösung der BOLTZMANN-Gleichung (1) für einen in Richtung der Drahtachse (= z -Achse) unendlich ausgedehnten, zylindrischen (Radius a) Leiter gesucht. Es sei

$$\mathfrak{E} = \{0, 0, F\}; \quad \mathfrak{H} = \{0, 0, H\}; \quad T = T(z)$$

und F klein von erster Ordnung, so daß bei Vernachlässigung aller Terme von kleinerer als 1. Ordnung aus (1) wird:

$$\frac{e}{m} F \frac{\partial N_0}{\partial v_z} + v_z \frac{\partial N_0}{\partial z} + \frac{eH}{mc} \left(v_y \frac{\partial N}{\partial v_x} - v_x \frac{\partial N}{\partial v_y} \right) + v_x \frac{\partial n}{\partial x} + v_y \frac{\partial n}{\partial y} = \left[\frac{\partial N}{\partial t} \right]_{\text{Stoß}} \quad (1')$$

Die weitere Annahme $N_0 = N_0(|\mathbf{v}|, z)$ bedeutet bei kleinen Magnetfeldern H dann die Vernachlässigung des gesamten vom Magnetfeld hervorgerufenen Effekts (vgl. auch Anm.⁸). Der Stoßterm soll nun durch Einführung einer Relaxationszeit approximiert werden:

$$\left[\frac{\partial N}{\partial t} \right]_{\text{Stoß}} = -\frac{n}{\tau}, \quad \tau = \tau(|\mathbf{v}|) = \tau(v), \quad (3)$$

was zunächst sehr zweifelhaft erscheint. Wie aus der Theorie der Leitfähigkeit des kompakten Materials bekannt ist, verliert der Begriff einer Relaxationszeit gerade bei tiefen Temperaturen, die für die hier zu beschreibenden Experimente notwendige Voraussetzung sind, völlig seine Bedeutung. Die Existenz von τ muß also aus einem hierfür speziell zugeschnittenen Modell glaubhaft gemacht werden (vgl. § 4).

Die weitere Lösung der BOLTZMANN-Gleichung braucht explizit nicht angegeben zu werden, da sie sich eng an das Vorgehen von DINGLE⁴ hält. Mit den Abkürzungen

$$\alpha = \frac{eH}{mc}, \quad Z = eF - T \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\zeta}{T} \right)$$

⁴ R. B. DINGLE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **201**, 545 [1950].

⁵ R. G. CHAMBERS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **202**, 378 [1950].

⁶ G. K. WHITE u. S. B. WOODS, Phil. Mag. **1**, 846 [1956].

⁷ A. H. WILSON, The Theory of Metals, Cambridge University Press, Cambridge 1953, 8.1.2.

⁸ R. PEIERLS, Ann. Phys., Lpz. **10**, 97 [1931].

und dem dem Problem angepaßten Zylinderkoordinatensystem

$$\begin{aligned} x &= r \cos \Theta, & y &= r \sin \Theta, & z &= z, \\ v_x &= v_r \cos \Theta - v_\Theta \sin \Theta, & & & v_z &= v_z, \\ v_y &= v_r \sin \Theta + v_\Theta \cos \Theta, & & & & \end{aligned}$$

(v_r : Radialgeschwindigkeit in Richtung wachsender r ,
 v_Θ : Geschwindigkeit in Richtung wachsender Θ)

erhält man als Lösung

$$N = N_0 - \tau v_z \left[Z - \frac{E}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right] \frac{\partial N_0}{\partial E} \{1 - M\}. \quad (4)$$

Dabei bedeuten:

$$A^2 = v_r^2 + v_\Theta^2, \quad B^2 = A^2 + \alpha^2 r^2 + 2 \alpha r v_\Theta,$$

$$M = \frac{(1 - \varepsilon) \exp \left\{ -\frac{1}{\alpha \tau} \sin^{-1} \frac{\alpha r v_r}{AB} \right\}}{\exp \left\{ \frac{1}{\alpha \tau} \sin^{-1} \frac{\alpha \sqrt{A^2 - \frac{1}{4}(2 r v_0 + \alpha a^2 - \alpha r^2)^2}}{AB} \right\}} - \varepsilon \cdot \exp \{ - (1/\alpha \tau) \dots \}$$

ε charakterisiert die Randbedingungen. Es ist angenommen, daß die Elektronen an der Oberfläche des Drahtes ($r=a$) entweder diffus oder völlig spiegelnd ins Drahtinnere reflektiert werden. ε ist die Wahrscheinlichkeit einer Spiegelstreuung und es ist angenommen, daß ε eine Konstante ist!

Der ganze Einfluß der Oberfläche ist in der Größe M enthalten. Im Fall völliger Spiegelreflexion ist $\varepsilon=1$ und M verschwindet. Die Lösung geht damit in die bekannte bei kompaktem Material über. Das ist klar, weil bei Spiegelung aller Elektronen an der Drahtoberfläche kein Verlust von Impuls eintritt, den die Elektronen im Feld gewonnen haben und somit auch keine Veränderung der Leitfähigkeit möglich ist. Für $\varepsilon=0$ geht (4) über in die von DINGLE⁴ [s. dort Gl. (9.3)] angegebene Verteilungsfunktion, wenn man $\alpha=0$ und $T=\text{const}$ annimmt. CHAMBERS⁵ gibt die Verteilungsfunktion für $\varepsilon=0$, $\alpha \neq 0$, $T=\text{const}$ an.

§ 2. Berechnung der Leitfähigkeiten

Mit N aus (4) werden nun die Dichten des elektrischen Stroms und des Wärmestroms berechnet:

$$j(r) = e \int d^3v v_z N, \quad w(r) = \int d^3v v_z E N,$$

$$j = \frac{J}{\pi a^2} = \frac{2}{a^2} \int_0^a j(r) r dr, \quad w = \frac{2}{a^2} \int_0^a w(r) r dr.$$

Bezeichnet man nach WILSON⁹

$$K_n = - \int d^3v \tau v_z^2 E^{n-1} \frac{\partial N_0}{\partial E}$$

und analog

$$A_n = + \int d^3v \tau v_z^2 E^{n-1} \frac{\partial N_0}{\partial E} M,$$

so berechnet man leicht

$$j(r) = e Z (K_1 + A_1) - \frac{e}{T} \frac{\partial T}{\partial z} (K_2 + A_2),$$

$$w(r) = Z (K_2 + A_2) - \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} (K_3 + A_3).$$

Beachtet man, daß die Größen K_n von r unabhängig sind, wird mit

$$\mathbf{K}_n = \frac{2}{a^2} \int_0^a (K_n + A_n) r dr = K_n + \frac{2}{a^2} \int_0^a A_n r dr \quad (5)$$

für die Stromdichten

$$j = e Z \mathbf{K}_1 - \frac{e}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \mathbf{K}_2,$$

$$w = Z \mathbf{K}_2 - \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \mathbf{K}_3.$$

Bis auf die in (5) definierten Größen $\mathbf{K}_n$ sind diese Gleichungen formal identisch mit denen der üblichen Leitfähigkeitstheorie¹⁰. Für die elektrische Leitfähigkeit σ und die Wärmeleitfähigkeit κ findet man also

$$\sigma = e \mathbf{K}_1, \quad \kappa = (\mathbf{K}_1 \mathbf{K}_3 - \mathbf{K}_2^2) / T \mathbf{K}_1. \quad (6)$$

Die Berechnung der in den Leitfähigkeiten auftretenden Größen $\mathbf{K}_n$ erfolgt nach Einführung von Kugelkoordinaten im Geschwindigkeitsraum (v, Φ, φ). Es ist

$$A_n = \int_0^\infty dv v^4 \tau(v) E^{n-1} \frac{\partial N_0}{\partial E} \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\Phi \sin \Phi \cos^2 \Phi M(r, v, \varphi, \Phi),$$

$$K_n = - \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty dv v^4 \tau(v) E^{n-1} \frac{\partial N_0}{\partial E}.$$

Bedenkt man, daß bei tiefen Temperaturen $\partial N_0 / \partial E$ praktisch eine δ -Funktion an der Stelle $v_F = v_{\text{FERMI}}$ darstellt, und ersetzt in M einfach v durch v_F , erhält

⁹ A. H. WILSON⁷, 8.3.5.

¹⁰ A. H. WILSON⁷, § 8.3.

man:

$$A_n = \int_0^\infty dv v^4 \tau(v) E^{n-1} \frac{\partial N_0}{\partial E} \cdot \left[\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\Phi \sin \Phi \cos^2 \Phi M(r, v_F, \varphi, \Phi) \right] \\ = - \frac{3}{4\pi} K_n M(r).$$

Nach (5) ist dann

$$K_n = K_n \left[1 - \frac{3}{2\pi a^2} \int_0^a M(r) r dr \right] = \mu K_n.$$

Für die Leitfähigkeiten (6) erhält man so

$$\sigma = \sigma_{\text{kompakt}} \cdot \mu; \quad \kappa = \kappa_{\text{kompakt}} \cdot \mu$$

und $\sigma/\kappa = \sigma_{\text{komp}}/\kappa_{\text{komp}},$ (7)

d. h., daß in 1. Näherung auch bei tiefen Temperaturen im dünnen Draht das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz gilt.

Da das in (6) berechnete σ natürlich übereinstimmt mit den in den entsprechenden Spezialfällen von DINGLE und CHAMBERS^{4, 5} angegebenen Werten, kann die Größe μ dafür von diesen Autoren übernommen werden.

Ein Vergleich von (7) mit den Meßergebnissen von WHITE und WOODS⁶ ist insofern unbefriedigend, als sie ein transversales Magnetfeld verwendet haben. Es läßt sich nur feststellen, daß diese Autoren für große Magnetfelder, für die unsere Theorie ohnehin nur verwendbar ist ($H > 4000$ Oe), fast Proportionalität zwischen $\sigma/\sigma_{\text{komp}}$ und $\kappa/\kappa_{\text{komp}}$ gefunden haben, jedoch keine Gleichheit dieser zwei Quotienten.

Die Messungen von $\sigma/\sigma_{\text{komp}}$ bei verschiedenen Temperaturen und Magnetfeldern gestatten eine Bestimmung von σ_{komp} , der freien Weglänge l_{el} und $m v_F$ für einen Leiter direkt, ohne Verwendung von Messungen an anderen Proben.

Das gleiche kann man für $\kappa/\kappa_{\text{komp}}$ folgern. Nach den Ergebnissen von WHITE und WOODS differieren aber die aus beiden Messungen zu entnehmenden Größen (z. B. l) stark.

Es bleiben also weitere Messungen abzuwarten, die eine Aussage über diese Unterschiede gestatten.

§ 3. Berechnung des Stoßterms für ein spezielles Leitermodell

Die im vorigen durchgeführte Rechnung ist wegen der Verwendung einer Relaxationszeit starken Einwänden ausgesetzt. In der Theorie der Leitungs-

phänomene im kompakten Material existiert gerade bei tiefen Temperaturen, die hier für die Experimente Voraussetzung sind, τ nicht. Auch aus den Messungen von WHITE und WOODS scheint zu folgen, daß der (mit τ verbundene) Begriff einer freien Weglänge nicht mehr eindeutig ist.

Eine eventuelle Rechtfertigung des Ansatzes (3) kann nur aus einem Modell folgen, das die speziellen Voraussetzungen der Messungen wesentlich benutzt.

A. Tiefe Temperaturen

Bei sehr kleinem T können aus energetischen Gründen nur die tiefsten Gitterschwingungen angeregt sein. Diese haben so große Wellenlängen, daß die Beschreibbarkeit des Metallgitters durch ein Kontinuum gerechtfertigt ist [vgl. hierzu z. B. JONES¹¹]. Der Leiter soll also aufgefaßt werden als Kontinuum, in dem DEBYEsche Wellen angeregt sind. Nach HUNTER und NABARRO¹² wird als Wechselwirkungspotential zwischen diesen DEBYE-Wellen und den Elektronen

$$U(\mathbf{r}) = \frac{2\zeta}{3} \text{div } \hat{s}$$

(ζ FERMI-Energie, $\hat{s}$ Verschiebungsvektor) benutzt.

B. Dünner Leiter

Die unter A. erklärten DEBYE-Wellen bilden eine ∞^3 -Mannigfaltigkeit. Senkrecht zur Drahtachse sind die Wellenlängen durch die endliche Ausdehnung des Drahtes beschränkt. Ist a der Drahtradius, so ist $\lambda_{\text{max}} = 4a$. Dieser Welle entspricht eine Energie: $h\nu = hc/\lambda_{\text{max}}$, die bei $a \approx 30 \mu$ zu einer Äquivalenttemperatur von $\sim 100^\circ\text{K}$ führt. Bei den hier interessierenden Messungen verwendeten wir Temperaturen $T < 10^\circ\text{K}$; die Anregung solcher Wellen ist daher sehr unwahrscheinlich.

Es liegt deshalb nahe, das Modell des dünnen Leiters so einzuengen, daß in ihm nur elastische Wellen in Richtung der Drahtachse angeregt sind. Das bedeutet: $\hat{s} = \{0, 0, s\}$, so daß

$$U = \frac{2\zeta}{3} \frac{\partial s(z)}{\partial z} \quad (\text{s. Anm. *}). \quad (8)$$

¹¹ H. JONES, Handb. d. Phys. **19**, Berlin 1956, § 14.

¹² S. C. HUNTER u. F. R. N. NABARRO, Proc. Roy. Soc., Lond. A **220**, 542 [1954].

* Die Gültigkeitsgrenzen dieses Modells können etwa so angegeben werden: Bei $T = T_{\text{max}} = 10^\circ\text{K}$ soll das zugehörige $\lambda = 4 a_{\text{max}}$ sein.

$$a_{\text{max}} = \frac{1}{4} \lambda = \frac{c}{4\nu} = \frac{hc}{4h\nu} = \frac{hc}{4kT} \approx 350 \mu.$$

C. Randbedingung im Stoßterm

Das Verhalten der Leitungselektronen an der Leiteroberfläche muß doppelt berücksichtigt werden. Erstens in der Verteilungsfunktion der Elektronen, die der BOLTZMANN-Integrodifferentialgleichung genügt und bestimmt werden muß und zweitens in der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei ungestörten Elektronenzuständen, da die in diese eingehenden Wellenfunktionen erst durch die Randbedingungen eindeutig werden und dadurch die Quantenzahlen auch erst festgelegt werden.

Die exakte Anpassung der Elektronenwellenfunktionen an gewisse Randbedingungen (z. B. $\psi=0$ für $r=a$) führt auf die bei der Verbindung des klassischen BOLTZMANN-Bildes mit der Quantenmechanik auftretenden bekannten Schwierigkeiten. Die einen Eigenzustand bestimmenden Quantenzahlen brauchen (z. B. im Fall des Zylinders) nicht die der Impulse zu sein, die man jedoch zur Formulierung der „klassischen“ BOLTZMANN-Gleichung benötigt. Näherungsweise soll daher bei der Berechnung des Stoßterms der Einfluß der Oberfläche zunächst vernachlässigt werden.

Eine eventuell existierende Relaxationszeit τ käme dann allein von den Stößen mit den Gitterschwingungen. Die in einem nächsten Schritt notwendige Berücksichtigung der Oberfläche würde wegen der anderen Quantenzahlen zu solchen Schwierigkeiten führen (Linearkombination zu Impulsfunktionen und Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit nach

$$\frac{\partial}{\partial t} |(\Psi_{k'}, U \Psi_k)|^2),$$

daß wegen des Fehlens von Meßergebnissen auf die Durchführung dieser Rechnungen verzichtet wird. Vernachlässigung der Oberfläche zur Berechnung der Elektronenübergangswahrscheinlichkeit im Stoßterm zusammen mit den unter A. und B. gemachten Annahmen bedeutet nun: nur in Richtung der Drahtachse (z) wird zwischen Elektronen und Gitterwellen Impuls ausgetauscht. Es gibt keine Möglichkeit, k_x und k_y zu verändern. Damit ist praktisch das Problem eindimensional gemacht.

D. Elektroneneigenfunktionen

Zu dem in A. bis C. entwickelten Modell gehört eine Separierbarkeit des Gitterpotentials für die z -Richtung. An sich hätte man $\psi(k_z)$ als BLOCH-Welle anzusetzen. Es wird jedoch die in der Leitfähigkeitstheorie übliche Annahme freier Elektronen gemacht:

$$\psi(k_z) = \frac{1}{\sqrt{l}} \exp(i k_z z) \quad (\text{Periodizität in } -l/2, l/2).$$

Damit ist das Modell festgelegt. Die BOLTZMANN-Gleichung (1) soll jetzt zur Vermeidung von Irrtümern in einer etwas anderen Art geschrieben werden.

Verteilungsfunktionen:

$$f(\mathbf{r}, k) = f_0(\mathbf{r}, k) - \frac{\partial f_0}{\partial E} \Phi(\mathbf{r}, k),$$

$$\text{Energie:} \quad E = \hbar^2 k^2 / 2m.$$

Es entspricht:

$$f \sim N, \quad f_0 \sim N_0, \quad -\frac{\partial f_0}{\partial E} \Phi \sim n.$$

In Termen 1. Ordnung lautet die BOLTZMANN-Gleichung dann:

$$\frac{\hbar k_z}{m} \left[Z - \frac{E}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right] \frac{\partial f_0}{\partial E} - \alpha \frac{\partial f_0}{\partial E} \left(k_y \frac{\partial \Phi}{\partial k_x} - k_x \frac{\partial \Phi}{\partial k_y} \right) - \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\hbar}{m} \left(k_x \frac{\partial \Phi}{\partial x} + k_y \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) = \left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{Stoß}}, \quad (9)$$

und für den Stoßterm gilt (vgl. JONES, l. c.¹¹):

$$\left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{Stoß}} = \frac{1}{k T} \sum_{k'} W_{k'k} f_0(k) [1 - f_0(k')] [\Phi(k') - \Phi(k)]. \quad (10)$$

Die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit $W_{k'k}$ erfolgt analog zu dem Vorgehen bei JONES¹¹, wobei hier vereinfachend zu beachten ist, daß überhaupt nur Gitterimpulse in z -Richtung $\mathbf{q} = (0, 0, q)$ auftreten und die k_x, k_y -Komponenten der Elektronenwellenvektoren unverändert bleiben. Man findet:

$$W_{k'k} = \frac{8 \pi \xi^2 q^2}{N M \omega_q} \delta_{k_x' k_y', k_x k_y} \cdot \{ n_q \delta(E_{k_z'} - E_{k_z} - \hbar \omega_q) + (n_q + 1) \delta(E_{k_z'} - E_{k_z} + \hbar \omega_q) \}, \quad (q = k_z' - k_z),$$

wobei M = „Masse“ der (quantisierten) Gitteroszillatoren, ω_q = Frequenz des Gitteroszillators q , N = Zahl der Atome im Drahtvolumen $l \pi a^2$.

Ist Ω das Atomvolumen und ϱ die Massendichte, c die Schallgeschwindigkeit, so gilt:

$$M = 2 \varrho \Omega, \quad \omega_q = c |q|. \quad n_q \text{ ist die Besetzungszahl des } q\text{-ten Gitteroszillators.}$$

Nimmt man thermisches Gleichgewicht der Gitterwellen an: $n_q = [\exp(\hbar \omega_q / k T) - 1]^{-1}$ und berechnet

$$E_{k_z'} - E_{k_z} \pm \hbar \omega_q = \frac{\hbar^2}{2m} (k_z'^2 - k_z^2 \pm \gamma |q|), \quad \gamma = 2 m c / \hbar, \quad \text{erhält man}$$

$$W_{k'k} = \frac{8 m \zeta^2 \pi |q|}{9 \varrho c N \Omega \hbar^2} \delta_{k_x' k_y', k_x k_y} \cdot \{n_q \delta(k_z'^2 - k_z^2 - \gamma |q|) + (n_q + 1) \delta(k_z'^2 - k_z^2 + \gamma |q|)\}.$$

Setzt man das in (10) ein und verwandelt noch $\sum_{k_z'} \rightarrow \frac{e}{2\pi} \int dk_z'$, wird

$$\left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{StoB}} = \frac{4 m \zeta^2 l f_0(k)}{9 \varrho c N \Omega \hbar^2 k T} \sum_{(\beta = -\gamma, +\gamma)} \frac{\beta}{\gamma} \text{sign}(\beta + 2 k_z) \frac{[1 - f_0(k_x, k_y, k_z + \beta)] [\Phi(\dots, -k_z - \beta) - \Phi(k)]}{\exp\{\hbar c (2 k_z + \beta) / k T\} - 1}.$$

Mit folgenden Abkürzungen

$$S = \frac{\hbar}{2m} k_z \left[Z - \frac{E}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right], \quad \{S(k_z) = S(-k_z)\}, \quad (11)$$

$$A = \frac{4 m \zeta^2 f_0(k)}{9 \varrho c \pi a^2 \hbar^2 k T (\partial f_0 / \partial E)}, \quad \{A(k_z) = A(-k_z)\},$$

$$P = \text{sign}(2 k_z + \gamma) \frac{1 - f_0(k_x, k_y, k_z + \gamma)}{\exp\{\hbar c (2 k_z + \gamma) / k T\} - 1},$$

$$Q = \text{sign}(2 k_z - \gamma) \frac{1 - f_0(k_x, k_y, k_z - \gamma)}{1 - \exp\{-\hbar c (2 k_z - \gamma) / k T\}}, \quad \{P(k_z) = Q(-k_z)\};$$

schreiben wir dafür:

$$\left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{StoB}} = - \frac{\partial f_0}{\partial E} \{A P [\Phi(k) - \Phi(k_x, k_y, -k_z - \gamma)] + A Q [\Phi(k) - \Phi(k_x, k_y, -k_z + \gamma)]\}. \quad (12)$$

§ 4. Lösung der Boltzmann-Gleichung

Wir setzen (12) in die BOLTZMANN-Gleichung (9) ein:

$$\frac{\hbar k_x}{m} \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{\hbar k_y}{m} \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \alpha \left(k_y \frac{\partial \Phi}{\partial k_x} - k_x \frac{\partial \Phi}{\partial k_y} \right) = S(k_z) + A P [\Phi(k_z) - \Phi(-k_z - \gamma)] + A Q [\Phi(k_z) - \Phi(-k_z + \gamma)].$$

Man erhält eine Differential-(bez. x, y, k_x, k_y)-Differenzen-(bez. k_z)-Gleichung. Zu ihrer Behandlung soll versucht werden, die Differenzen-Gleichung in eine einfachere Form zu bringen. Dazu addieren bzw. subtrahieren wir dieselbe Gleichung für $(-k_z)$. Mit

$$\Phi(x, y, z, k_x, k_y; k_z) + \Phi(x, y, z, k_x, k_y; -k_z) = \Omega(\dots, k_z), \quad (13)$$

$$\Phi(x, y, z, k_x, k_y; k_z) - \Phi(x, y, z, k_x, k_y; -k_z) = \Psi(\dots, k_z)$$

wird

$$\frac{\hbar k_x}{m} \frac{\partial \Omega}{\partial x} + \frac{\hbar k_y}{m} \frac{\partial \Omega}{\partial y} + \alpha \left(k_y \frac{\partial \Omega}{\partial k_x} - k_x \frac{\partial \Omega}{\partial k_y} \right) = A P [\Omega - \Omega(k_z + \gamma)] + A Q [\Omega - \Omega(k_z - \gamma)], \quad (14)$$

$$\frac{\hbar k_x}{m} \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \frac{\hbar k_y}{m} \frac{\partial \Psi}{\partial y} + \alpha \left(k_y \frac{\partial \Psi}{\partial k_x} - k_x \frac{\partial \Psi}{\partial k_y} \right) = 2 S + A P [\Psi + \Psi(k_z + \gamma)] + A Q [\Psi + \Psi(k_z - \gamma)].$$

In diesen rein symmetrischen bzw. antisymmetrischen Gleichungen treten die unbekannten Funktionen bezüglich k_z an drei Argumentwerten auf: k_z sowie $k_z \pm \gamma$. Die Verschiebung γ ist etwa von der Größe

$$\gamma = \frac{2 m c}{\hbar} \approx 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}.$$

Da der FERMI-Impuls $k_F \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ist, scheint es sinnvoll, Lösungen von (14) für $|k_z| \gg \gamma$ aufzusuchen (man ist dann gerade in dem Teil der FERMI-Kugeloberfläche, der durch die äußeren Felder [in z -Rich-

tung] am stärksten beeinflußt ist). Man kann daher ansetzen:

$$\Omega(k_z \pm \gamma) = \Omega(k_z) \pm \gamma \frac{\partial \Omega}{\partial k_z} + \dots$$

Ebenso

$$\Psi(k_z \pm \gamma) = \Psi(k_z) \pm \gamma \frac{\partial \Psi}{\partial k_z} + \dots$$

womit (14) zunächst übergeht in:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar k_x}{m} \frac{\partial \Omega}{\partial x} + \frac{\hbar k_y}{m} \frac{\partial \Omega}{\partial y} + \alpha \left(k_y \frac{\partial \Omega}{\partial k_x} - k_x \frac{\partial \Omega}{\partial k_y} \right) &= -\gamma \frac{\partial \Omega}{\partial k_z} A(P-Q), \\ \frac{\hbar k_x}{m} \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \frac{\hbar k_y}{m} \frac{\partial \Psi}{\partial y} + \alpha \left(k_y \frac{\partial \Psi}{\partial k_x} - k_x \frac{\partial \Psi}{\partial k_y} \right) &= 2S + 2A(P+Q)\Psi + \gamma \frac{\partial \Psi}{\partial k_z} A(P-Q). \end{aligned}$$

γ ist nun aber nicht nur in Ω und Ψ enthalten, sondern auch in P und Q . Konsequenterweise hat man diese Größen ebenfalls zu entwickeln. Man findet

$$\begin{aligned} A(P-Q) &= \frac{4m\zeta^2 f_0(k) \operatorname{sign}(k_z)}{9 \varrho c \hbar^2 \pi a^2 k T (\partial f_0 / \partial E)} \left\{ f_0(k) - 1 - \frac{2k_z}{1 + (\hbar^2 k_z^2 / m k T)} \frac{\partial f_0}{\partial k_z} + O\left(\frac{\gamma^2}{k_F^2}\right) \right\}, \\ A(P+Q) &= \frac{4m\zeta^2 f_0(k) \operatorname{sign}(k_z)}{9 \varrho c \hbar^2 \pi a^2 k T (\partial f_0 / \partial E)} \left\{ \frac{2k_z[1-f_0(k)]}{\gamma[1 + (\hbar^2 k_z^2 / m k T)]} + O\left(\frac{\gamma}{k_F}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (15)$$

In konsequenter Näherung ist dann

$$\begin{aligned} \frac{\hbar k_x}{m} \frac{\partial \Omega}{\partial x} + \frac{\hbar k_y}{m} \frac{\partial \Omega}{\partial y} + \alpha \left(k_y \frac{\partial \Omega}{\partial k_x} - k_x \frac{\partial \Omega}{\partial k_y} \right) &= O(\gamma), \\ \frac{\hbar k_x}{m} \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \frac{\hbar k_y}{m} \frac{\partial \Psi}{\partial y} + \alpha \left(k_y \frac{\partial \Psi}{\partial k_x} - k_x \frac{\partial \Psi}{\partial k_y} \right) &= 2S + \frac{8m\zeta^2 f_0(k) \operatorname{sign}(k_z)}{9 \varrho c \hbar^2 \pi a^2 k T (\partial f_0 / \partial E)} \frac{2k_z[1-f_0(k)]}{\gamma[1 + (\hbar^2 k_z^2 / m k T)]} \Psi + O(\gamma). \end{aligned} \quad (16 a, b)$$

Die Näherung $O(\gamma)$ wurde gewählt, weil in (16 b) die Terme mit $1/\gamma$ alle anderen Größen übertreffen. Da wegen der nach (13) vorzunehmenden Kombination von Ω und Ψ zu Φ , der gesuchten Störung der Gleichgewichtsverteilung, sowohl Ψ als auch Ω in gleicher Näherung zu berechnen sind, bleibt für Ω auch nur die $O(\gamma)$ -Näherung übrig.

Die Lösungen der Differentialgleichungen (16) sind leicht zu erhalten.

Für den bezüglich k_z symmetrischen Teil der Störung ist allgemein:

$$\Omega = \Omega\left(\frac{\hbar^2}{m^2} (k_x^2 + k_y^2); \frac{\hbar}{m} k_x - \alpha y; \frac{\hbar}{m} k_y + \alpha x\right),$$

wobei Ω eine willkürliche Funktion ihrer Argumente ist. Sie enthält k_z nicht als Parameter und hängt auch vom äußeren elektrischen Feld nicht ab. Das äußere Magnetfeld bewirkt eine komplizierte Verknüpfung der x, y - mit den k_x, k_y -Koordinaten. Wir sehen jedoch die k_z, z -Abhängigkeit der Verteilungsfunktion als wesentlicher an und versuchen daher, mit dem Ansatz $\Omega = 0$ weiterzukommen.

Dann verbleibt nur eine Differentialgleichung für Ψ . Setzt man:

$$\frac{1}{\tau} = - \frac{8m\zeta^2 f_0(k) \operatorname{sign}(k_z)}{9 \varrho c \hbar^2 \pi a^2 k T (\partial f_0 / \partial E)} \frac{2k_z[1-f_0(k)]}{\gamma[1 + (\hbar^2 k_z^2 / m k T)]}, \quad (17)$$

dann gewinnt (16 b) die Form:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar k_x}{m} \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial x} + \frac{\hbar k_y}{m} \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial y} + \alpha \left(k_y \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial k_x} - k_x \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial k_y} \right) \\ = S(k_z) - \frac{1}{\tau} \tilde{\Psi} \end{aligned}$$

mit

$$\Psi = 2 \tilde{\Psi}.$$

Beachtet man, daß mit $\Omega = 0$ und (13) $\frac{1}{2} \Psi$ im wesentlichen Φ ist, und daß $-(\partial f_0 / \partial E) \Phi$ der ursprünglich benutzten Funktion n entspricht, so ist die erhaltene Gleichung identisch mit (1'). Unter den gemachten Voraussetzungen ist dann gezeigt, daß die in (17) eingeführte Größe τ an die Stelle der zunächst postulierten Relaxationszeit tritt.

§ 5. Die Relaxationszeit

Der in (17) erhaltene Ausdruck für die Relaxationszeit kann noch etwas umgeformt werden.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{16 m^2 \zeta^2 |k_z| k T}{9 \varrho c \hbar^2 \pi a^2 \gamma (m k T + \hbar^2 k_z^2)}.$$

Beachtet man, daß unter den Voraussetzungen $m k T \ll \hbar^2 k_z^2$, dann wird:

$$\tau = \frac{9 \varrho c \hbar^4 \pi a^2 \gamma |k_z|}{16 m^2 \zeta^2 k T},$$

und das sind etwa 10^{-12} sec bei $T = 10^\circ \text{K}$.

Diese Relaxationszeit ist etwas zu groß herausgekommen. Beachtet man aber, daß die Berücksichtigung der vernachlässigten Oberflächenstöße in der Übergangswahrscheinlichkeit zu einer Verkleinerung des τ führen müssen, liegt das Ergebnis in der richtigen Größenordnung.

Die Proportionalität zu a^2 ist wegen der durch das Modell gegebenen oberen Grenze für a ungefährlich. Mit $\tau \sim T^{-1}$ ist auch $l = \tau v_F$ proportional T^{-1} . Formal finden wir so eine Ähnlichkeit unseres Modells mit der üblichen Leitfähigkeitstheorie bei hohen Temperaturen.

Übermäßige Bedeutung sollte dem hier herausgestellten Parameter τ , der in gewissen Teilen der Lösung an der Stelle einer Relaxationszeit steht, nicht beigemessen werden. Es ist aber aus den folgenden Gründen zu hoffen, daß das tatsächliche Verhalten der Elektronen näherungsweise beschrieben wird.

In unserem Modell fehlt wegen der Vernachlässigung der Oberfläche in der Übergangswahrscheinlichkeit ein Mechanismus, der Quasiimpuls in k_z -Richtung in solchen von k_x - oder k_y -Richtung verwandelt. Aus diesem Grunde werden die Elektronen mit großen k_z -Werten bei den Messungen besonders in Erscheinung treten. Und gerade diese wurden in der Annäherung der Differential-Differenzengleichung erfaßt. Die Annahme $\Omega = 0$ bedeutet ebenfalls eine Vernachlässigung des nur in k_x - und k_y -Richtung spürbaren Einflusses eines Magnetfeldes.

Die von CHAMBERS⁵ angestellten Überlegungen für die Zweckmäßigkeit der Messungen im Magnetfeld zur Bestimmung der Parameter σ_{komp} , l , v_F lassen sich analog auf die Wärmeleitung übertragen. Vergleich der nach beiden Messungen gewonnenen Werte dieser Parameter gestattet also eine Prüfung der hier entwickelten Modellvorstellungen und Annäherungen.

Thermische Oxydation von Silberkristallen

VON E. MENZEL UND CHR. MENZEL-KOPP

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforschg. **13 a**, 985—987 [1958]; eingegangen am 21. August 1958)

Kugelförmige Silberkristalle mit reiner, unberührter Oberfläche wurden zwischen 200 und 370° C bei Sauerstoffdrucken bis zu 100 Atm. oxydiert. Ag₂O bildet eine diskontinuierliche Bedeckung mit charakteristischen Kristallformen. Diese und die kristallographischen Orientierungen werden mitgeteilt. Sie entsprechen weitgehend dem System Cu/Cu₂O.

Unter bestimmten Oxydationsbedingungen entstehen auf Kupferkristallen diskontinuierliche Oxydulkristalle^{1, 2, 3, 4}; ihre Formen und ihr Wachstum sind lichtoptisch leicht zu beobachten, sie erlauben Schlüsse auf den Elementarvorgang der Epitaxie⁴. Das Silber und sein Oxyd haben die gleichen Kristallgitter wie Cu und Cu₂O; das Verhältnis der Gitterkonstanten von Metall und Oxyd ist in beiden Fällen fast das Gleiche ($a_{\text{Cu}_2\text{O}}/a_{\text{Cu}} = 1,18$; $a_{\text{Ag}_2\text{O}}/a_{\text{Ag}} = 1,16$). Deshalb erscheint der Vergleich von Oxydationsvorgängen an beiden Metallen wichtig.

1. Die Silberkristalle

Aus spektralreinem Silber wurden kugelförmige Kristalle mit Durchmessern von etwa 5 mm her-

gestellt. Sie entstanden im Hochvakuum durch asymmetrische Abkühlung der kugelförmigen Schmelztropfen auf strombeheizten Bändern aus Wolfram oder Spektralkohle⁵. Die Oberflächen der Kristalle blieben also unberührt von jeder mechanischen oder chemischen Präparation. Für jeden Versuch wurde ein neuer Kristall verwendet.

Im Gegensatz zu Kupfer sind die Silberkristalle nicht vollkommen kugelförmig. An ihren Oktaeder- und Würfelpolen entstehen beim Erstarren Abplattungen in einem Winkelbereich von etwa 12°; hier bilden die entsprechenden Netzebenen einen größeren Bereich der Oberfläche, sie schließen sich in Terrassenstufen der makroskopischen Kugelform an. Diese Stufen bilden nicht Kreise, sondern sie haben eine Vorzugsrichtung, die mit der Wachstumsrich-

¹ E. MENZEL u. W. STÖSSEL, Naturwiss. **41**, 302 [1954].

² F. GRÖNLUND u. J. BÉNARD, C. R. Acad. Sci., Paris **240**, 624 [1955].

³ F. GRÖNLUND, J. Chim. Physique **53**, 660 [1956].

⁴ E. MENZEL, W. STÖSSEL u. CHR. MENZEL-KOPP, Z. Naturforschg. **12 a**, 404 [1957].

⁵ E. MENZEL, W. STÖSSEL u. M. OTTER, Z. Phys. **142**, 241 [1955].