

# Der Einfluß des Phonon-Mitzieheffektes auf die thermoelektrischen Koeffizienten in Metallen

D. Roloff und G. Simon

Institut A für Theoretische Physik der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. **32a**, 813 – 817 [1977]; eingegangen am 15. Juni 1977)

*Influence of Phonon Drag on the Thermoelectric Coefficients in Metals*

The system of coupled Boltzmann transport equations for electrons and phonons in a metal is considered in the absence of a magnetic field. Usually these equations are decoupled by “Bloch’s assumption”, that is the phonon gas is considered to stay in equilibrium with respect to the transport equation for the electrons.

It is shown that the coupled system of equations has finite solutions only if some other relaxation process than the electron-phonon interaction is present, for instance the phonon-phonon-interaction. With some simplifying assumptions the full system of equations is solved for high temperatures. The contributions of the phonon-drag to the thermoelectric transport coefficients are derived and discussed.

## Einleitung

Zur Berechnung der Transportkoeffizienten von Metallen benötigt man die Kenntnis der Verteilungsfunktion der Elektronen als Funktion der angelegten äußeren Felder. Einen wichtigen Einfluß auf diese Verteilungsfunktion hat die Streuung der Elektronen an den Gitterschwingungen. Seit F. Bloch<sup>1</sup> wird dabei die Annahme gemacht, daß das Phononen-system als im Gleichgewicht befindlich angesehen werden kann.

In dieser Arbeit wird nicht von dieser Annahme ausgegangen, sondern es werden die Boltzmannschen Transportgleichungen für das gekoppelte Elektron-Phonon-System im Temperaturbereich  $T > \text{Debyetemperatur } \Theta_D$  untersucht. Die Problemstellung ist die folgende: Die Stoßintegrale für die Verteilungsfunktion  $f$  des Elektronengases und die Verteilungsfunktion  $g$  des Phononengases sind gegeben durch

$$\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{St}} := \sum_{\mathbf{q}} \{ W^{\text{abs}}(\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}) + W^{\text{em}}(\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}) - W^{\text{abs}}(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}') - W^{\text{em}}(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}') \}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial g}{\partial t} \Big|_{\text{St}} := \sum_{\mathbf{k}} \{ W^{\text{em}}(\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}) + W^{\text{em}}(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}') - W^{\text{abs}}(\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}) - W^{\text{abs}}(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}') \}, \quad (2)$$

wobei bei den elementaren Stoßprozessen die Wellenzahlvektoren  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$  für die Elektronen und  $\mathbf{q}$

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Simon, Institut für Theoretische Physik A der Technischen Universität, Mendelsohnstr. 1A, D-3300 Braunschweig.

für die Phononen bis auf einen Vektor des reziproken Gitters die Relation

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} \pm \mathbf{q}$$

erfüllen. Auf den rechten Seiten der Gl. (1) und (2) stehen die Verlust- und Gewinnraten durch Absorptions- und Emissionsprozesse für das Elektronen- bzw. Phononengas. Dieser Ansatz ist wohlbekannt, ebenso die weitere Behandlung durch Einsetzen der Diracschen Übergangswahrscheinlichkeiten für die Stoßprozesse<sup>2</sup>. (Stöße der Elektronen oder Phononen anderer Art – wie z. B. an Verunreinigungen – müßten noch besonders hinzugefügt werden.)

Im folgenden soll der einfache Fall diskutiert werden, daß nur ein äußeres elektrisches Feld  $E_x$  und ein Temperaturgradient in  $x$ -Richtung existieren. Für die Verteilungsfunktionen  $f$  und  $g$  kann man dann ansetzen

$$f(\mathbf{k}) = f_0 - k_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \Gamma(k), \quad (3)$$

$$g(\mathbf{q}) = g_0 + q_x \psi(q). \quad (4)$$

Dabei sind  $f_0$  und  $g_0$  die Gleichgewichtsverteilungsfunktionen der Elektronen bzw. Phononen;  $f_0$  hängt nur von der Energie  $\varepsilon$  ab. Gesucht sind die Abweichungen  $\Gamma(k)$  und  $\psi(q)$  vom Gleichgewicht.

Die Blochsche Annahme besteht darin, die Funktion  $\psi(q)$  null zu setzen. Gerade dies soll in der vorliegenden Arbeit nicht getan werden. Die Boltzmannschen Transportgleichungen sind sehr kompliziert; um zu definitiven Aussagen zu kommen, müssen bei ihrer Lösung daher stark vereinfachende



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 digitized 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.

Annahmen und Einschränkungen gemacht werden, z. B. Beschränkung auf hohe Temperaturen, sphärische Energiefächen für die Elektronen und einiges mehr.

Als Ergebnisse werden wir Aussagen über die Funktionen  $\Gamma(k)$  und  $\psi(q)$  und deren Einfluß auf die thermoelektrischen Transportkoeffizienten bei hohen Temperaturen bekommen.

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t}_{\text{St}} &= \frac{\Omega}{4\pi^2\hbar} \int d^3q |M(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \left\{ \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_q) \left[ -k_x \left( \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)_{\mathbf{k}} \Gamma(\mathbf{k}) [g_0 + 1 - f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q})] \right. \right. \\ &\quad - (k_x + q_x) \left( \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \Gamma(\mathbf{k} + \mathbf{q}) [g_0 + f_0(\mathbf{k})] - q_x \psi(\mathbf{q}) [f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - f_0(\mathbf{k})] \Big] \\ &\quad + \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_q) \left[ k_x \left( \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)_{\mathbf{k}} \Gamma(\mathbf{k}) [g_0 + f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q})] \right. \\ &\quad \left. \left. - (k_x + q_x) \left( \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \Gamma(\mathbf{k} + \mathbf{q}) [g_0 + 1 + f_0(\mathbf{k})] + q_x \psi(\mathbf{q}) [f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - f_0(\mathbf{k})] \right] \right\}, \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial t}_{\text{St}} &= \frac{\Omega}{8\pi^2\hbar} \int d^3k |M(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \left\{ \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_q) \left[ -k_x \left( \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)_{\mathbf{k}} \Gamma(\mathbf{k}) [g_0 + 1 - f_0(\mathbf{k} - \mathbf{q})] \right. \right. \\ &\quad + (k_x - q_x) \left( \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \Gamma(\mathbf{k} - \mathbf{q}) [g_0 + f_0(\mathbf{k})] - q_x \psi(\mathbf{q}) [f_0(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - f_0(\mathbf{k})] \Big] \\ &\quad + \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_q) \left[ k_x \left( \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)_{\mathbf{k}} \Gamma(\mathbf{k}) [g_0 + f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q})] \right. \\ &\quad \left. \left. - (k_x + q_x) \left( \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \Gamma(\mathbf{k} + \mathbf{q}) [g_0 + 1 - f_0(\mathbf{k})] + q_x \psi(\mathbf{q}) [f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - f_0(\mathbf{k})] \right] \right\}. \quad (6) \end{aligned}$$

Dabei ist  $\Omega$  das Volumen einer Elementarzelle,  $|M(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2$  die Übergangswahrscheinlichkeit für den Elektron-Phonon-Stoßprozeß,  $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_k$  die Elektronenenergie und  $\hbar\omega_q$  die Phononenenergie.

Zur Vereinfachung nehmen wir an, daß die Energiefächen für die Elektronen sphärisch sind und daß die Phononendispersion linear ist ( $\omega_q = c_l \cdot q$ ). Wir können dann mit den üblichen Vereinfachungen den Driftterm der Boltzmanngleichung herleiten<sup>4</sup>. Als zu lösendes Gleichungssystem ergibt sich

$$\frac{\partial f}{\partial t}_{\text{St}} = \frac{\hbar}{m} k_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left\{ e E_x - \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right\} := k_x F, \quad (7)$$

$$\frac{\partial g}{\partial t}_{\text{St}} = \frac{\hbar c_l^2}{k_B T^2} q_x \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \frac{\partial T}{\partial x} := q_x G, \quad (8)$$

$$\alpha := \hbar\omega_q/k_B T, m = \text{effektive Elektronenmasse.} \quad (9)$$

Als weitere Approximation ersetzen wir das chemische Potential der Elektronen durch die Fermienergie  $\varepsilon_F$ . Für das Normalmetall ist

$$\hbar\omega_q \ll \varepsilon(\mathbf{k})$$

## Die Lösung der Boltzmannschen Transportgleichungen

Die weitere Umformung der Stoßintegrale (1) und (2) ist in der Literatur hinlänglich bekannt<sup>2, 3</sup>. Mit den Ansätzen (3) und (4) für die Verteilungsfunktionen  $f$  und  $g$  und einer Linearisierung in den Abweichungen  $\Gamma(k)$  und  $\psi(q)$  erhält man

bei allen Stoßprozessen. Deswegen ist es gerechtfertigt, die Näherung

$$\Gamma(\mathbf{k} \pm \mathbf{q}) = \Gamma(\varepsilon_{\mathbf{k} \pm \mathbf{q}}) \cong \Gamma(\varepsilon_k \pm \hbar\omega_q) \cong \Gamma(\varepsilon_k) \quad (10)$$

anzusetzen. Nach Bardeen<sup>5</sup> kann der Kopplungsfaktor  $|M(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2$  – zumindest für kleine  $q$  – durch

$$|M(k, q)|^2 = D q, D = \text{Materialkonstante,} \quad (11)$$

ersetzt werden.

Damit erhält man aus (7) bis (8) für die gesuchten Funktionen  $\Gamma(k)$  und  $\psi(q)$  ein inhomogenes lineares Integralgleichungssystem, nämlich

$$F = A(k) \Gamma(k) + F_{12}[\psi], \quad (12)$$

$$G = F_{21}[\Gamma] + B(q) \psi(q) \quad (13)$$

mit

$$A(k) = \frac{\Omega}{8\pi^3} \frac{\pi^2 m D k_B T q_0^4}{\hbar^4 c_l k^3}, \quad (14)$$

$$F_{12}[\psi] = - \frac{\Omega}{8\pi^3} \frac{4\pi^2 m D c_l}{\hbar^2 k^3} \int_0^{q_0} dq q^5 \psi(q), \quad (15)$$

$$F_{21}[\Gamma] = \frac{\Omega}{8\pi^3} \frac{2\pi^2 m^2 D}{\hbar^5} \frac{e^x + 1}{e^x - 1} \cdot K_\Gamma; \\ K_\Gamma = - \int_0^\infty \Gamma(\varepsilon) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \cong \Gamma(\varepsilon_F) \\ + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left( \frac{d^2 \Gamma(\varepsilon)}{d\varepsilon^2} \right)_{\varepsilon_F}, \quad (16)$$

$$B(q) = - \frac{\Omega}{8\pi^3} \frac{4\pi^2 D m^2 c_l q}{\hbar^4}, \quad (17)$$

$q_0 = \max(q_D, 2k_F)$ ,  
 $q_D$  = Debyesche Wellenzahl,  
 $k_F$  = Fermische Wellenzahl.

Die Lösung des Gleichungssystems (12) bis (13) kann nun beispielsweise durch Iteration erfolgen. Dabei stellt sich heraus, daß die Lösung  $\Gamma(k)$  nicht beschränkt bleibt. Das Gleichungssystem ist also singulär<sup>6</sup>. Dieser Befund ist unabhängig von den gemachten Näherungsannahmen. Von der physikalischen Seite her beruht dieses Ergebnis darauf, daß für keines der beiden Teilchensysteme ein unabhängiger Relaxationsprozeß eingeführt wurde. Dies kann man nun durch Einführen einer endlichen Relaxationszeit  $\tau_2$  für das Phononensystem tun. Diese Relaxation beruht auf Wechselwirkung von Phononen untereinander und Stöße von Phononen mit Systemen außer dem Elektronengas. Das ist eine physikalisch durchaus vernünftige Annahme, die im Extremfall  $\tau_2 = 0$  mit der Blochschen Annahme identisch ist. Die Gl. (13) muß also durch die Gleichung

$$G = F_{21}[\Gamma] + \left( B(q) + \frac{1}{\tau_2} \right) \psi(q) \quad (13')$$

ersetzt werden.

Das Gleichungssystem (12), (13') hat nun für jedes  $1/\tau_2 > 0$  eine reguläre Lösung, nämlich

$$\Gamma(k) = e E_x \frac{\hbar}{\gamma_{11} m} \left\{ \varepsilon_k^{3/2} + \frac{C}{1-C} K_{3/2} \right\} - \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \frac{\hbar}{\gamma_{11} m T} \\ \cdot \left\{ \varepsilon_k^{3/2} (\varepsilon_k - \varepsilon_F) + \frac{C}{1-C} (K_{5/2} - \varepsilon_F K_{3/2}) + \varepsilon_k^{3/2} k_B T \right. \\ \left. \cdot \left( \frac{q_0}{k_F} \right)^3 \frac{1}{1-C} \frac{\gamma_{22} \tau_2}{q_0^3} \int_0^{q_0} dq \frac{q^5}{1 + \gamma_{22} \tau_2 q} \cdot \frac{e^{x(q)}}{(e^{x(q)} - 1)^2} \right\}, \quad (18)$$

$$\psi(q) = \frac{1}{\gamma_{22} q + 1/\tau_2} (G - F_{21}[\Gamma]) \quad (19)$$

mit

$$K_\nu = - \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \varepsilon^\nu, \quad (20)$$

$$C = \frac{\gamma_{12}}{\gamma_{11}} \int_0^{q_0} dq \frac{\gamma_{21} q^5}{\gamma_{22} q + 1/\tau_2} \frac{e^{x(q)} + 1}{e^{x(q)} - 1}; \quad \alpha(q) = \frac{\hbar \omega_q}{k_B T}, \quad (21)$$

$$\gamma_{11} = \frac{A}{\varepsilon_k^{3/2}}, \quad \gamma_{12} = - \frac{\Omega}{8\pi^3} \frac{4\pi^2 D \hbar c_l}{2^{3/2} m^{1/2}}, \\ \gamma_{22} = \frac{B}{q}, \quad \gamma_{21} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \frac{2\pi^2 D m^2}{\hbar^5}. \quad (22)$$

## Diskussion

Für den linearen Ansatz für elektrische und Wärmestromdichte

$$j_x = A_1 E_x + A_2 (\partial T / \partial x), \\ w_x = B_1 E_x + B_2 (\partial T / \partial x), \quad (23)$$

lassen sich auf üblichem Weg die thermoelektrischen Transportkoeffizienten berechnen, wobei man leicht nachprüft, daß die Onsager-Relation  $A_2 = - (T/e) B_1$  erfüllt ist. Man erhält für die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = \sigma_0 \left( 1 + \frac{4 J_4}{1 - 4 J_4} \right) \quad (24)$$

und für die thermische Leitfähigkeit

$$\lambda = \lambda_0 \left( 1 + \frac{3}{\pi^2} J_2 - \frac{15}{2} \frac{k_B T}{\varepsilon_F} J_3 \right) + \lambda_{ph}. \quad (25)$$

$\lambda_{ph}$  ist die Wärmeleitfähigkeit des Gitters, deren Hauptterm die Form

$$\lambda_{ph}^0 = \frac{4\pi k_B c_l^2}{3} \int_0^{q_0} dq \frac{q^2}{\gamma_{22} q + 1/\tau_2} \quad (26)$$

hat und auch für verschwindende Elektron-Phonon-Wechselwirkung ( $\gamma_{22} = 0$ ) endlich bleibt. Die Thermokraft  $S$  wird

$$S = S_0 \left( 1 - \frac{5}{2} J_4 + \frac{2}{\pi^2} \frac{\varepsilon_F}{k_B T} J_3 \right), \quad (27)$$

wobei wie bei  $\sigma$  und  $\lambda$  Therme höherer Ordnung in  $k_B T/\varepsilon_F$  ignoriert werden.  $\sigma_0$ ,  $\lambda_0$  und  $S_0$  sind die Transportkoeffizienten in der Blochschen Näherung:

$$\sigma_0 = \frac{32 e^2 m c_l \varepsilon_F^3}{3 \pi \hbar^2 D q_0^4 k_B T}, \quad (28)$$

$$\lambda_0 = \frac{32 \pi m c_l \varepsilon_F^3}{9 \hbar^2 D q_0^4}, \quad (29)$$

$$S_0 = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{e \varepsilon_F} . \quad (30)$$

Ferner ist

$$\begin{aligned} J_n &= \frac{\gamma_{22} \tau_2}{q_0^n} \int_0^{q_0} dq \frac{q^n}{1 + \gamma_{22} \tau_2 q} \\ &= \frac{a}{q_0^{n+1}} \int_0^{q_0} dq \frac{q^n}{1 + a(q/q_0)} \end{aligned}$$

und es wurden die Beziehungen  $(q_0/k_F)^3 = 2$  für einwertige Metalle und  $C = 4 J_4$  benutzt.

Die Integrale  $J_n$  sind nur von dem Parameter  $a = \gamma_{22} q_0 \tau_2$  abhängig. Dieser Parameter ist gerade das Verhältnis zweier Relaxationszeiten, nämlich der für das Phonon-Phonon-System und der für das Elektron-Phonon-System. Die Blochsche Annahme ist gleichbedeutend mit  $a = 0$  und damit  $J_n = 0$ .

Zum Vergleich mit dem Experiment können wir annehmen, daß bei hohen Temperaturen die Phonon-Phonon-Wechselwirkung in  $\tau_2$  gegenüber der Wechselwirkung der Phononen mit Grenzflächen und Störstellen dominiert. Dann wird<sup>7</sup> nach Leibfried und Schlömann<sup>8</sup> und Barnard<sup>9</sup>

$$\begin{aligned} a &\sim (1/T) \Theta_D a_0^4 \varepsilon_F \\ (a_0 &= \text{Gitterkonstante}, \\ \Theta_D &= \text{Debyetemperatur}). \end{aligned} \quad (32)$$

Speziell für Cu wird etwa

$$a_{\text{Cu}} \approx 0,175 \Theta_D / T \text{ mit } \Theta_D = 310 \text{ K}. \quad (33)$$

Damit lassen sich die Temperaturverläufe von  $\sigma$ ,  $\lambda$  und  $S$  angeben. Ersetzt man noch die Integrale  $J_n$  aus (31) durch die Näherungen

$$J_n'(a) = \frac{a}{n a + n + 1} \quad (34)$$

erhält man

$$\sigma \approx \sigma_0 \left( 1 + \frac{4}{5} \frac{T_0}{T} \right), \quad (35)$$

$$\lambda \approx \lambda_0 \left( 1 + \frac{3}{\pi^2} \frac{T_0}{2T_0 + 3T} \right), \quad (36)$$

$$S \approx S_0 \left( 1 + \frac{2\varepsilon_F}{\pi^2 k_B} \frac{T_0}{T(3T_0 + 4T)} \right). \quad (37)$$

Es zeigt sich (Abb. 1 und 2), daß mit diesen Gesetzen die Ergebnisse der Blochschen Theorie für elektrische und thermische Leitfähigkeit verbessert werden. Auch die hiermit gewonnene Temperaturabhängigkeit der Lorenzzahl

$$L = \lambda/\sigma T \quad (38)$$

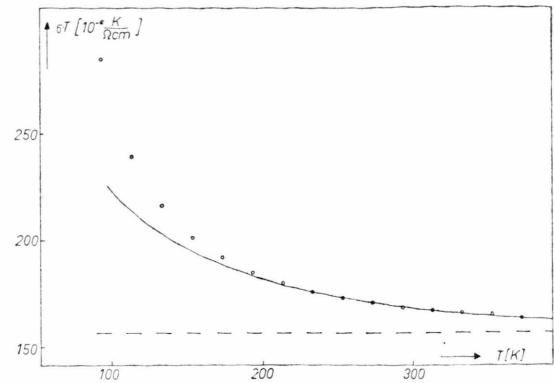


Abb. 1. Der Verlauf  $\sigma(T)$ . — Verlauf nach Gl. (35), - - - nach Bloch ( $\sigma \sim T^{-1}$ ), ○○○ exp. Werte<sup>10</sup>.

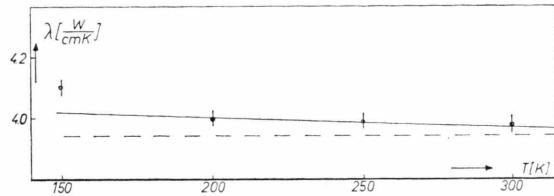


Abb. 2. Der Verlauf  $\lambda(T)$ . — Verlauf nach Gl. (36), - - - nach Bloch ( $\lambda = \text{const}$ ), ○○○ exp. Werte<sup>10</sup>.

stimmt qualitativ für fast alle Metalle mit dem Experiment überein<sup>10</sup>.

Problematischer verhält es sich mit der Thermokraft  $S$ . Kein reales Metall (einschließlich der Alkalimetalle) verhält sich in irgendeinem Sinne der in der Transporttheorie gängigen Näherungen „ideal“; nur bei sehr hohen Temperaturen zeigen die meisten einfachen Metalle einen linearen Verlauf  $S(T)$ , u. a. auch die Edelmetalle Au, Ag, Cu, bei denen aber bei  $T < \Theta$  ein ausgeprägtes Maximum auftritt. Die Alkalimetalle Na und K zeigen zwar den „normalen“ Effekt, d. h.  $S < 0$ , aber keinen ausgeprägten linearen Verlauf oder einen Verlauf – etwa nach (37) – mit monotoner Steigung. Die Form (27) bzw. (37), die den sogenannten Phonon-Drag im Rahmen der hier gemachten Näherungen enthält, ist allenfalls geeignet, einen von mehreren Beiträgen zu liefern, die die Abweichungen vom linearen Verhalten, das im übrigen nach der Blochschen Theorie auch für tiefe Temperaturen gelten sollte, zu erklären. So hängt  $S$  empfindlicher als  $\sigma$  und  $\lambda$  von der Energieabhängigkeit der Relaxationszeit  $\tau_{\text{el-ph}} = 1/A$  aus (14) ab und damit von den Näherungen in den Stoßintegralen selbst<sup>4, 9</sup>.

Außerdem spielen Elektron-Phonon-Umklappprosesse im Drag-Term eine besondere Rolle<sup>9</sup>. Diese Punkte sind aber offenbar wieder insbesondere abhängig vom Grad der Abweichung der Fermi-Fläche von der Kugelgestalt, deren quantitative Berücksichtigung erhebliche Probleme aufwirft.

In jedem Fall beschreibt (37) die bei fast allen einfachen Metallen beobachtete Vergrößerung der Thermokraft bei abfallenden Temperaturen relativ zum linearen Abfall in der Umgebung der Debye-temperatur, liefert allerdings immer zu große Beiträge, was vermuten läßt, daß Umklappprosesse, die gerade Beiträge entgegengesetzten Vorzeichens liefern, eine entscheidende Rolle spielen sollten<sup>3</sup>.

Zur Vervollständigung sollen noch einmal die wichtigsten Punkte aufgeführt werden, an denen Vernachlässigungen vorgenommen wurden:

<sup>1</sup> F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555 [1928].

<sup>2</sup> A. H. Wilson, *The Theory of Metals*, University Press, Cambridge 1953.

<sup>3</sup> W. Brauer, *Einführung in die Elektronentheorie der Metalle*, Berlin 1964.

<sup>4</sup> A. Haug, *Theoretische Festkörperphysik*, Bd. II, Franz Deuticke, Wien 1970.

<sup>5</sup> J. Bardeen, Phys. Rev. **52**, 688 [1937].

1. Die natürliche Anisotropie der Kristalle; damit der Tensorcharakter der Transportkoeffizienten, die Gestalt der Energieflächen und die Phononen-dispersion.
2. Probleme der Elektron-Phonon-Wechselwirkung: die Gestalt des Kopplungsfaktors, Einfluß transversaler Phononen, Mehrquantenübergänge, Elektron-Phonon-Umklappprosesse.
3. Andere Stoßprozesse: Elektron-Elektron-Wechselwirkung, Streuung von Elektronen und Phononen mit Gitterfehlern und Grenzflächen.

Die Einflüsse der verschiedenartigen Annahmen und Näherungen, die diese Punkte betreffen, sind ausführlich von verschiedenen Autoren (z. B. von Haug<sup>4</sup>) diskutiert worden.

<sup>6</sup> Die daraus folgende Aussage, daß u. a. der elektrische Widerstand verschwindet, resultiert auch aus einem Variationsverfahren bei Brauer<sup>3</sup>.

<sup>7</sup> R. Peierls, Ann. Phys. **3**, 1055 [1929].

<sup>8</sup> G. Leibfried u. E. Schlömann, Nachr. Gött. Akad. Math. Phys. **2a**, 71 [1954].

<sup>9</sup> R. D. Baranard, *Thermoelectricity in Metals and Alloys*, Taylor & Francis, London 1972.

<sup>10</sup> Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, Springer-Verlag, Berlin 1959.