

# Thermomagnetische Effekte von Bi-Sb-Legierungen in quantisierenden Feldern

L. Leuchtenberg und G. Schneider

Institut für Technische Physik der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1583–1600 [1974]; eingegangen am 31. August 1974)

*Thermomagnetic Effects in Bi-Sb-Alloys in Quantizing Fields*

Thermomagnetic effects in strong magnetic fields have been investigated in undoped  $\text{Bi}_{95.5}\text{Sb}_{4.5}$  single crystals. With respect to the high mobility of the charge carriers in Bi-Sb-alloys magnetic fields of a few kGauss have already to be regarded as strong fields. Quantum oscillations were observed in a field region up to 18 kGauss. On the basis of a free electron gas model a theory for the oscillatory behaviour of the thermoelectric power in strong magnetic fields was developed. With aid of this theory the experimental results were explained, and Fermi-energy, cyclotron mass and effective mass tensor were calculated. Different band models (EP, NEP, NENP) were discussed. In the present case the NENP-model shows the best agreement with the experimental results.

## 1. Einleitung

Wismut und Antimon, Elemente der 5. Gruppe des Periodensystems, besitzen die gleiche rhomboedrische Kristallstruktur und bilden eine lückenlose Mischkristallreihe. Die reinen Legierungskomponenten sind Halbmetalle. Im Konzentrationsbereich von circa 5 bis 40% Antimon jedoch zeigen diese Legierungen Halbleitereigenschaften. Die Bandlücke ist relativ schmal. Sie nimmt ihren maximalen Wert von etwa 15 meV bei der Zusammensetzung  $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$  an. Die vorliegenden Untersuchungen wurden in der Nähe des Übergangs vom Halbmetall zum Halbleiter an der wismutreichen Seite durchgeführt.

Das System Wismut-Antimon ist in vielerlei Hinsicht sehr interessant, einmal wegen der starken Anisotropie der Transportgrößen, zum anderen wegen der bei relativ niedrigen Magnetfeldstärken beobachtbaren Quanteneffekte. Daneben sind die Anfang der sechziger Jahre entdeckten hohen Effektivitäten bei der thermoelektrischen Energieumwandlung von großem Interesse. Weiterhin hat sich gezeigt, daß das System für die Untersuchung allgemeiner Festkörpereigenschaften sehr geeignet ist. So läßt sich zum Beispiel bei dieser Legierung in hohen Magnetfeldern ein Übergang vom halbleitenden zum halbmetallischen Leitungstyp und umgekehrt durch Erzeugung und Aufhebung der Bandüberlappung erzwingen<sup>1</sup>.

Sonderdruckanforderungen an Dr. rer. nat. Ludwig Leuchtenberg, Institut für Technische Physik der Technischen Universität Braunschweig, D-3300 Braunschweig, Menselsohnstraße 1B.

Wismut-Antimon-Legierungen besitzen hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten, die die Ursache für das Auftreten von Quanteneffekten selbst bei kleinen Magnetfeldstärken sind, weil das entscheidende Produkt aus Ladungsträgerbeweglichkeit und magnetischer Induktion  $\mu B$  schon für wenige kG sehr viel größer als 1 wird und demzufolge das Energiespektrum in magnetische Subbänder aufspaltet.

Dies führt bei vielen vom Magnetfeld abhängigen Größen zu Quantenoszillationen. Besonders intensiv sind solche Oszillationen in der magnetischen Widerstandsänderung (Shubnikov-de Haas-Effekt) und in der Suszeptibilität (de Haas-van Alphen-Effekt) erforscht worden. In dieser Arbeit wird über die Untersuchung von Quantenoszillationen in der Thermokraft an Wismut-Antimon-Legierungen berichtet, die vor kurzem an dieser Legierung entdeckt wurden<sup>2</sup>.

## 2. Theorie

### 2.1 Energieniveaus und Zustandsdichte

Es ist schwierig, eine allgemeine Theorie der Transportgrößen für willkürliche Magnetfeldstärken herzuleiten, deren Ergebnisse einen direkten Vergleich mit experimentellen Daten zulassen. Man unterscheidet daher mehrere Gebiete hinsichtlich der magnetischen Feldstärke. Unter der Annahme, daß das Problem in Termen von Energiezuständen eines idealen Kristalls formuliert werden kann, ist es üblich, in folgende Gebiete aufzuteilen<sup>3</sup>:

*Klassisches Gebiet:*

$$\hbar \omega_c \ll \bar{\epsilon}.$$



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.

$\omega_c = eB/m$  ist die Cyclotronfrequenz eines Kristallelektrons,  $e$  seine Ladung,  $m$  seine Masse und  $B$  die magnetische Induktion. Diese Ungleichung besagt, daß der magnetische Teil der Energie  $\hbar\omega_c$  sehr klein gegenüber der typischen Energie  $\bar{\epsilon}$  eines am Ladungstransport beteiligten Elektrons ist. Für entartete Statistik ist  $\bar{\epsilon}$  ungefähr gleich der Fermi-Energie zu setzen, für nicht entartete Statistik ist  $\bar{\epsilon} \approx kT$ . Das Magnetfeld wird im klassischen Bereich als kleine Störung betrachtet und bewirkt keine Landau-Aufspaltung der Energieniveaus. Gewöhnlich wird das klassische Gebiet nochmal in einen Bereich für kleine Felder  $\omega_c\tau = \mu B \ll 1$  und in einen Bereich für große Felder  $\omega_c\tau \gg 1$  unterteilt. Dabei bedeuten  $\tau$  die Relaxationszeit und  $\mu$  die Beweglichkeit des Elektrons.

Quanten-Gebiet:

$$\hbar\omega_c \gtrsim \bar{\epsilon}.$$

Der magnetische Teil der Energie ist wesentlicher Bestandteil der Gesamtenergie eines Kristallelektrons. Das Magnetfeld kann nicht mehr als Störung aufgefaßt werden, sondern geht in die ungestörten Energiezustände ein. Es kommt zu einer Landau-Aufspaltung der Energieniveaus. Es kann angenommen werden, daß im Quantengebiet stets  $\omega_c\tau \gg 1$  ist.

Das klassische Gebiet wird meist mit Hilfe der Boltzmann-Gleichung behandelt. Die Energieniveaus sind quasikontinuierlich von der unteren Bandkante bis zur Fermi-Energie angeordnet. In starken Magnetfeldern dagegen sind die möglichen Energiezustände gequantelt. Das Energiespektrum spaltet in magnetische Subbänder auf. In einem solchen Fall müssen die Transportkoeffizienten mit Hilfe der Quantenmechanik berechnet werden.

Die Bewegung eines Elektrons wird dann durch die Schrödinger-Gleichung beschrieben

$$H\psi = \epsilon\psi \quad (1)$$

mit dem Hamilton-Operator

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 + g\mu_B s\mathbf{B}. \quad (2)$$

Das Vektorpotential  $\mathbf{A}$  ist mit der magnetischen Induktion durch die Beziehung  $\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$  verknüpft. Das Magnetfeld zeige in  $z$ -Richtung. Dann wird für  $\mathbf{A}$  meist die Landau-Eichung  $\mathbf{A} = (0, Bx, 0)$  gewählt. Der Einfluß des Kristallpotentials sei durch die effektive Masse  $m$  berücksichtigt.  $\mathbf{p}$  ist der Im-

puls des Elektrons,  $g$  der Landé-Faktor,  $\mu_B = e\hbar/2m_0$  das Bohrsche Magneton und  $s$  der Spinoperator mit den Eigenwerten  $m = \pm 1$ .

Die Eigenfunktionen ergeben sich zu

$$\psi \sim \exp\{i(k_y y + k_z z)\} \varphi_n(x - x_0) \chi(s). \quad (3)$$

$\varphi_n(x - x_0)$  sind die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators mit der Winkelfrequenz  $\omega_c$  und dem Mittelpunkt bei

$$x_0 = -\hbar k_y/m \omega_c. \quad (4)$$

$\chi(s)$  ist die Spinfunktion. Für die Energieeigenwerte erhält man

$$\begin{aligned} \epsilon_q = \epsilon(k_z, n, x_0, m) = & \hbar^2 k_z^2/2m \\ & + \hbar\omega_c(n + \frac{1}{2}) + m\hbar\omega_s. \end{aligned} \quad (5)$$

Der erste Term beschreibt die Energieabhängigkeit in  $z$ -Richtung, die unabhängig vom Magnetfeld ist, der zweite Term ergibt eine Quantisierung der Energie transversal zum Magnetfeld in sogenannte Landau-Niveaus und der dritte Term berücksichtigt die Spinaufspaltung gemäß den beiden Spineinstellungen.  $\omega_s$  ist gegeben durch

$$\omega_s = (m g/2 m_0) \omega_c. \quad (6)$$

Im allgemeinen ist der Betrag der Spinaufspaltung klein und nur bei großem Landé-Faktor und in der Nähe der Quantengrenze von Bedeutung. Der niedrigste Energieniveau beträgt  $\frac{1}{2}\hbar\omega_c$ . Hinsichtlich der Quantenzahl  $x_0$  sind die Eigenwerte unendlichfach entartet.

Deutlich wird an Hand von Gl. (5) die Abgrenzung von klassischem Gebiet und Quantengebiet. Für  $\hbar\omega_c \ll \epsilon_q$  überwiegt der erste Term und man erhält das klassische kontinuierliche Energiespektrum, während für  $\hbar\omega_c \gtrsim \epsilon_q$  die Quantisierung der Eigenwerte bestimmt wird.

Die Aufspaltung des Energiespektrums in magnetische Subniveaus führt zu einer oszillatorischen Feldabhängigkeit einer ganzen Reihe von Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsgrößen, die den Zustand und das Verhalten des Elektrons in einem Leiter charakterisieren. Dazu zählen die mittlere Energie, das chemische Potential, die Entropie, die Suszeptibilität, die Schallgeschwindigkeit und Schallabsorption, die elektrische und thermische Leitfähigkeit, der Hall-Effekt, die Thermokraft und andere Transportgrößen<sup>4</sup>.

Die energetische Lage der Landau-Niveaus ist direkt proportional der Feldstärke. Immer dann, wenn mit wachsendem  $\mathbf{B}$  ein Landau-Niveau die

Fermi-Grenze passiert, werden die Zustände dieses Niveaus entvölkert und es findet eine Umgruppierung auf die niedrigeren Quantenzustände statt. Dies führt zu einer Diskontinuität in der Zustandsdichte. Es treten Spitzen auf, wenn das Elektron mehrere Male um die Richtung des Magnetfeldes kreisen kann, ohne gestreut zu werden. Zu einer maximalen Zustandsdichte kommt es, wenn

$$(n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c = \zeta$$

ist. In der freien Elektronengasnäherung ergibt sich für die Zustandsdichte im Magnetfeld folgender Ausdruck<sup>5</sup>:

$$\frac{dN}{de} = \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{1}{(2\pi l)^2} \cdot \sum_{n,m} [\epsilon_q - (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c + m\hbar\omega_s]^{-1/2}. \quad (7)$$

Dabei ist  $l$  der klassische Cyclotronradius für den niedrigsten Oszillatorumlauf und durch  $l = eB/\hbar$  gegeben. Die Summation erstreckt sich über die beiden Spinzustände und über alle nicht negativen ganzen Zahlen  $n$ , für die der Wurzausdruck reell bleibt.

Im feldfreien Fall dagegen beträgt die Zustandsdichte

$$\frac{dN_0}{de} = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{1/2}. \quad (8)$$

Abbildung 1 zeigt die graphische Darstellung von (7) und (8) ohne Berücksichtigung des Spins.

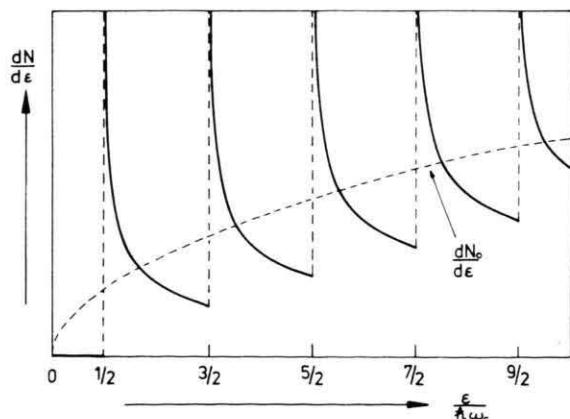


Abb. 1. Zustandsdichte der Elektronen mit und ohne Magnetfeld.

Im realen Festkörper sind die Energieniveaus nicht scharf. An ihre Stelle treten magnetische Subbänder. Gitterfehlstellen, Fremdatome und Phono-

nen verursachen Abweichungen vom periodischen Potential und führen zu Verschiebung und Verbreiterung der Energieniveaus. Der entscheidende Faktor bei der Niveauverbreiterung ist die Streuung der Ladungsträger, die mit steigender Temperatur zunimmt und schließlich zu einer Verschmierung der magnetischen Subbänder beiträgt, so daß das Energiespektrum bei höheren Temperaturen praktisch wieder kontinuierlich wird.

## 2.2 Quantenoszillationen

Aus dem vorhergehenden Abschnitt kann gefolgert werden, daß verschiedene Bedingungen für das Auftreten von Quantenoszillationen erfüllt sein müssen.

### 1. starke Magnetfelder:

$$\omega_c \tau \gg 1, \quad \hbar\omega_c \lesssim \epsilon,$$

### 2. tiefe Temperaturen:

$$kT \ll \hbar\omega_c,$$

### 3. entartetes Elektronengas, scharfe Fermi-Grenze:

$$\zeta \gg kT,$$

### 4. Besetzung von mehreren magnetischen Subbändern:

$$\hbar\omega_c < \zeta.$$

Prinzipiell ist das Auftreten der quantenoszillatorischen Effekte an dem Modell des freien Elektronengases verständlich. Betrachtet man jedoch die Effekte im realen Kristallgitter, so ergeben sich große Schwierigkeiten. Eine generelle Lösung unter Berücksichtigung verschiedener Streumechanismen steht noch aus.

Mit den Quantenoszillationen der galvanomagnetischen Effekte beschäftigen sich eine ganze Reihe von Arbeiten. Kubo und Mitarbeiter<sup>6,7</sup> sowie Bychkov<sup>8</sup> behandeln den de Haas-van Alphen-Effekt und die galvanomagnetischen Transportgrößen unter Berücksichtigung von kurzreichenden lokalen Störstellen. Berechnungen, die auf dem Formalismus der Dichtematrix beruhen, sind auch von Adams und Holstein<sup>9</sup>, Argyres und Roth<sup>5</sup>, Kosevich und Andreev<sup>10</sup> und Klinger<sup>11</sup> durchgeführt worden, um nur einige wichtige Arbeiten zu nennen.

Die Behandlung der Quantenoszillationen in den thermomagnetischen Effekten ist dagegen weniger weit fortgeschritten. Germain, Calecki und Coste<sup>12</sup> berechnen die Thermokraft mit Hilfe des Kubo-Formalismus unter vereinfachenden Annahmen im

longitudinalen Magnetfeld und deuten ihre Ergebnisse an  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  damit. Für den transversalen Fall gibt Obratsov<sup>13</sup> einen eleganten Lösungsweg an, indem er die Thermokraft auf die Entropie zurückführt und die Energiequantisierung im thermodynamischen Potential benutzt. Allerdings finden weder Streumechanismen noch Spin Berücksichtigung. In der vorliegenden Arbeit wird ein ähnlicher Weg beschritten. Es wird dabei von der freien Elektronengasnäherung unter Berücksichtigung des Spins ausgegangen.

### 2.3. Oszillationen der Thermokraft im transversalen Feld

Die Thermokraft ist definiert als Thermospannung, welche beim Anlegen eines Temperaturgradienten entsteht, dividiert durch die Größe des Temperaturgradienten. Ausgehend von der Stromgleichung erhält man

$$\mathbf{j} = \hat{\sigma} \mathbf{E} + \hat{\beta} \operatorname{grad}_r T = -N e \mathbf{v}, \quad (9)$$

wobei  $\mathbf{j}$  die Stromdichte,  $\hat{\sigma}$  und  $\hat{\beta}$  die Transporttensoren,  $\mathbf{E}$  die elektrische Feldstärke,  $N$  die Teilchenkonzentration,  $v$  die Geschwindigkeit und  $T$  die Temperatur bedeuten.

Bei starken Magnetfeldern ( $\omega_c \tau \gg 1$ ) überwiegen bei den Transporttensoren  $\hat{\sigma}$  und  $\hat{\beta}$  die Nichtdiagonalelemente im Gegensatz zu kleinen Feldern, wo die Hauptdiagonalglieder dominieren<sup>14</sup>. Für  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$  und  $\operatorname{grad}_r T = (\nabla_x T, 0, 0)$  erhält man für die Stromdichte in  $y$ -Richtung

$$j_y = \sigma_{yx} E_x + \beta_{yx} \nabla_x T = -N e v_y \quad (10)$$

und dementsprechend für die Thermokraft

$$\alpha = -E_x / \nabla_x T = -\beta_{yx} / \sigma_{yx}. \quad (11)$$

Die Thermokraft lässt sich klassisch wie auch quantenmechanisch auf eine thermodynamische Gleichgewichtsgröße, die Entropie, zurückführen. Klassisch geschieht dies mit Hilfe der Thermodynamik irreversibler Prozesse<sup>15</sup>, quantenmechanisch ist es möglich, die Tensorkomponente  $\beta_{yx}$  durch thermodynamische Größen auszudrücken<sup>13</sup>.

Der quantenmechanische Mittelwert des Geschwindigkeitsoperators  $v_y$  ergibt sich aus Gl. (2) zu

$$\begin{aligned} \langle v_y \rangle &= \frac{1}{m} (\hbar k_y + m \omega_c \langle x \rangle) \\ &= \frac{1}{m} (\hbar k_y + m \omega_c x_0). \end{aligned} \quad (12)$$

In Gegenwart eines elektrischen Feldes  $E_x$  muß der Hamilton-Operator (2) um ein Glied  $e E_x x$  erweitert werden. Auch der Mittelpunkt des Oszillators  $x_0$  ändert dadurch seine Lage und ist nunmehr gegeben durch

$$x_0 = -\frac{\hbar k_y}{m \omega_c} - \frac{e E_x}{m \omega_c^2}. \quad (13)$$

Mit den Gln. (12) und (13) folgt aus (9) im thermischen Gleichgewicht

$$\sigma_{yx} = N e / B. \quad (14)$$

Für  $\beta_{yx}$  folgt nach quantenmechanischen Berechnungen von Obratsov<sup>13</sup> unter Berücksichtigung einer etwas geänderten Symbolik

$$\beta_{yx} = -\frac{\sigma_{yx}}{e} \frac{d\zeta}{dT} - \frac{1}{B} \frac{d\Omega}{dT}, \quad (15)$$

wobei das thermodynamische Potential  $\Omega$  gegeben ist durch

$$\Omega = -k T \ln z = F - N \zeta, \quad (16)$$

$$d\Omega = -S dT - N d\zeta - M dB. \quad (17)$$

$z$  ist die Zustandssumme,  $F$  die freie Energie,  $S$  die Entropie und  $M$  die Magnetisierung.

Mit (14), (15) und (17) erhält man für  $\alpha$  gemäß Gl. (11)

$$\alpha = -\frac{S}{N e} = -\frac{1}{e} \frac{(\partial \Omega / \partial T)_{z,B}}{(\partial \Omega / \partial \zeta)_{T,B}}. \quad (18)$$

Die Hauptaufgabe besteht nun in der Berechnung des thermodynamischen Potentials  $\Omega$ .

Bei der großkanonischen Gesamtheit lautet die große Zustandssumme

$$z = \sum_{\{N_i\}} \exp \{ (N \zeta - \epsilon_N) / k T \}. \quad (19)$$

Die Summe ist über alle Energiedichten und alle Teilchenzahlen zu erstrecken. Für Fermi-Dirac-Statistik und freie Teilchen ohne Wechselwirkung erhält man aus diesem Ausdruck

$$\ln z = \sum_q \ln [1 + \exp \{ (\zeta - \epsilon_q) / k T \}]. \quad (20)$$

Die Summation läuft jetzt über alle Energiezustände des Einteilchenproblems.  $q$  steht stellvertretend für die Quantenzahlen ( $k_z, n, x_0, m$ ).  $\epsilon_q$  ist durch Gl. (5) gegeben. Die exakte, vollständige Lösung der Summe ergibt pro Volumeneinheit<sup>16</sup>

$$\ln z = \ln z_+ + \ln z_- , \quad (21)$$

$$\ln z_{\pm} = \frac{1}{V\pi V_T} \left\{ \frac{4}{3} F_{3/2}(\delta_{\pm}) + \frac{\hbar\omega_c}{kT} F_{1/2}(\delta_{\pm}) + \frac{1}{12} \left( \frac{\hbar\omega_c}{kT} \right)^2 F_{-1/2}(\delta_{\pm}) \right. \\ \left. + \sqrt{2\pi} \sum_{v=1}^{\infty} \left[ \frac{1}{a_v^{5/2}} - \frac{1}{1+e^{-\delta_{\pm}}} - \frac{2}{a_v^{3/2}} \int_0^{\infty} d\xi \frac{r\left(\sqrt{\frac{2}{\pi} a_v \xi}\right)}{1+e^{\xi-\delta_{\pm}}} - \frac{1}{2\sqrt{2} a_v^{5/2}} \int_{-\delta_{\pm}}^{\infty} d\xi \frac{\cos(a_v \xi + a_v \delta_{\pm} - \frac{\pi}{4})}{\cosh^2 \frac{\xi}{2}} \right] \right\},$$

$$V_T = \frac{h^3}{(2\pi m k T)^{3/2}}, \quad a_v = \frac{2\pi v k T}{\hbar\omega_c}, \quad \delta_{\pm} = \frac{\zeta - \frac{1}{2}(\hbar\omega_c \mp \hbar\omega_s)}{kT}, \quad (22)$$

$$\omega_c = \frac{eB}{m_c}, \quad \omega_s = \frac{m_c}{2m_0} \omega_c, \quad F_{\mu}(x) = \int_0^{\infty} \frac{y^{\mu}}{1+e^{y-x}} dy,$$

$$r(x) = \frac{1}{\pi x} - \left\{ \left[ C(x) - \frac{1}{2} \right] \sin \frac{\pi}{2} x^2 - \left[ S(x) - \frac{1}{2} \right] \cos \frac{\pi}{2} x^2 \right\},$$

$$C(x) = \int_0^x \cos \frac{\pi}{2} \tau^2 d\tau, \quad S(x) = \int_0^x \sin \frac{\pi}{2} \tau^2 d\tau.$$

Für das entartete Fermi-Dirac-Gas bei nicht zu hohen Magnetfeldern lässt sich  $\ln z$  abschätzen. Die Quantengrenze  $\hbar\omega_c/\zeta \approx 1$  soll außer acht gelassen werden.

Mit folgenden Annahmen

$$\frac{\zeta}{kT} \gg 1; \quad \frac{\hbar\omega_c}{\zeta} \ll 1; \quad \frac{\hbar\omega_s}{\zeta} \ll 1 \quad (23)$$

lässt sich  $\delta_{\pm}$  in eine binomische Reihe nach Potenzen von  $\hbar\omega_c/\zeta$  und  $\hbar\omega_s/\zeta$  entwickeln

$$\delta_{\pm}^n = \left( \frac{\zeta}{kT} \right)^n \left( 1 - \frac{\hbar\omega_c \mp \hbar\omega_s}{2\zeta} \right)^n. \quad (24)$$

Für die Fermi-Dirac-Integrale können wegen  $\delta_{\pm} \gg 1$  Näherungsausdrücke verwendet werden.

$$F_{3/2}(\delta_{\pm}) = \frac{2}{5} \delta_{\pm}^{5/2} \left( 1 + \frac{5\pi^2}{8\delta_{\pm}^2} \pm \dots \right) + O[e^{-\delta_{\pm}}], \quad (25)$$

$$F_{1/2}(\delta_{\pm}) = \frac{2}{3} \delta_{\pm}^{3/2} \left( 1 + \frac{\pi^2}{8\delta_{\pm}^2} \pm \dots \right) + O[e^{-\delta_{\pm}}], \quad (26)$$

Wird dies alles berücksichtigt, so findet man für die ersten drei Glieder in (22) folgende Näherungsausdrücke

$$\frac{4}{3} F_{3/2} = \frac{4}{3} \left\{ \frac{4}{5} \left( \frac{\zeta}{kT} \right)^{5/2} \left[ 1 - \frac{5}{4} \frac{\hbar\omega_c}{\zeta} + \frac{15}{32} \left( \left( \frac{\hbar\omega_c}{\zeta} \right)^2 + \left( \frac{\hbar\omega_s}{\zeta} \right)^2 \right) \right] + \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{\zeta}{kT} \right)^{1/2} \right\}, \quad (28)$$

$$\frac{\hbar\omega_c}{kT} F_{1/2} = \frac{\hbar\omega_c}{kT} \left\{ \frac{4}{3} \left( \frac{\zeta}{kT} \right)^{3/2} \left[ 1 - \frac{3}{4} \frac{\hbar\omega_c}{\zeta} \right] \right\}, \quad (29)$$

$$\frac{1}{12} \left( \frac{\hbar\omega_c}{kT} \right)^2 F_{-1/2} = \frac{1}{12} \left( \frac{\hbar\omega_c}{kT} \right)^2 4 \left( \frac{\zeta}{kT} \right)^{1/2}. \quad (30)$$

$$F_{-1/2}(\delta_{\pm}) = 2 \delta_{\pm}^{1/2} \left( 1 - \frac{\pi^2}{24\delta_{\pm}^2} \pm \dots \right) + O[e^{-\delta_{\pm}}]. \quad (27)$$

Bei der Berechnung des Diamagnetismus wird meist nur das erste Glied der Integralnäherung berücksichtigt<sup>16–18</sup>. Dies führt aber bei der Bestimmung der Entropie bzw. der Thermokraft zu falschen Ergebnissen. In einer solchen Näherung wird nämlich die Entropie im feldfreien Fall Null. Dieser Widerspruch tritt nicht auf, wenn in (25) auch der zweite Term, der proportional der Wurzel aus  $\delta_{\pm}$  ist und nicht als klein angesehen werden darf, in die Rechnung einbezogen wird. In den Gl. (26) und (27) dagegen besitzen die nächsthöheren Terme in  $\delta_{\pm}$  negative Exponenten und können wegen  $\delta_{\pm} \gg 1$  vernachlässigt werden.

Die Reihenentwicklung in (24) muß bis zur zweiten Potenz durchgeführt werden. In linearer Näherung wird bei der Summation über die Spinzustände nämlich der Spineinfluß eliminiert.

Die Glieder vier und fünf bzw. die beiden ersten Glieder der Summation in (22) lassen sich wie folgt numerisch abschätzen

$$\sqrt{2\pi} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{a_r^{5/2}} \left\{ \frac{1}{1+e^{-\delta_{\pm}}} - 2a_r \int_0^{\infty} \frac{r \left( \sqrt{\frac{2}{\pi}} a_r \xi \right)}{1+e^{\xi-\delta_{\pm}}} d\xi \right\} \cong 0,1 \frac{Z(5/2)}{4\pi^2} \left( \frac{\hbar \omega_c}{kT} \right)^{5/2}, \quad (31)$$

wobei  $Z(n)$  die sogenannte Zeta-Funktion ist. Ihr Wert liegt tabellarisch vor.

$$Z(5/2) = \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r^{5/2}} \cong 1,5. \quad (32)$$

Schließlich wird der oszillatorische Term in zwei Integrale aufgespalten

$$\int_{-\delta_{\pm}}^{\infty} \frac{\cos(a_r \xi + a_r \delta_{\pm} - \frac{\pi}{4})}{\cosh^2 \frac{\xi}{2}} d\xi = \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots - \int_{-\infty}^{-\delta_{\pm}} \cdots. \quad (33)$$

Das erste Integral ergibt unter Anwendung der Additionstheoreme und Berücksichtigung der Symmetrie des Integranden

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos(a_r \xi + a_r \delta_{\pm} - \frac{\pi}{4})}{\cosh^2 \frac{\xi}{2}} d\xi = \frac{4\pi a_r}{\sinh \pi a_r} \cos(a_r \delta_{\pm} - \frac{\pi}{4}). \quad (34)$$

Die Summation über die Spinzustände ergibt für die cos-Funktion bei mehrfacher Anwendung der Additionstheoreme

$$\sum_{\pm} \cos \left[ \left( 2\pi r \frac{\zeta}{\hbar \omega_c} - \frac{\pi}{4} \right) - \left( \pi r \mp \pi r \frac{\omega_s}{\omega_c} \right) \right] = 2(-1)^r \cos \left( 2\pi r \frac{\zeta}{\hbar \omega_c} - \frac{\pi}{4} \right) \cos \pi r \frac{\omega_s}{\omega_c}. \quad (35)$$

Das zweite Integral wird wie folgt abgeschätzt

$$\int_{-\infty}^{-\delta_{\pm}} \frac{\cos(a_r \xi + a_r \delta_{\pm} - \frac{\pi}{4})}{\cosh^2 \frac{\xi}{2}} d\xi \cong \int_{-\infty}^{-\delta_{\pm}} \cos \left( a_r \xi + a_r \delta_{\pm} - \frac{\pi}{4} \right) e^{\xi} d\xi = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\delta_{\pm}} \frac{a_r(1-a_r)}{1+a_r^2}. \quad (36)$$

Dieses Glied ist wegen  $\delta_{\pm} \gg 1$  vernachlässigbar

Unter Berücksichtigung der Gln. (28) bis (36) ergibt sich für (21) nun folgender Näherungsausdruck

$$\begin{aligned} \ln z \cong & \frac{1}{V\pi V_T} \left\{ \frac{16}{15} \left( \frac{\zeta}{kT} \right)^{5/2} + \frac{2\pi^2}{3} \left( \frac{\zeta}{kT} \right)^{1/2} + \frac{1}{2} \left( \frac{\zeta}{kT} \right)^{1/2} \left[ \left( \frac{\hbar \omega_s}{kT} \right)^2 - \frac{1}{3} \left( \frac{\hbar \omega_c}{kT} \right)^2 \right] \right. \\ & \left. + \tau \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{\hbar \omega_c}{kT} \right)^{5/2} - V\sqrt{2} \left( \frac{\hbar \omega_c}{kT} \right)^{3/2} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^r}{r^{3/2} \sinh \pi a_r} \cos \left( 2\pi r \frac{\zeta}{\hbar \omega_c} - \frac{\pi}{4} \right) \cos \pi r \frac{\omega_s}{\omega_c} \right\}. \end{aligned} \quad (37)$$

Die beiden ersten Terme ergeben das thermodynamische Potential für das freie Elektronengas ohne Magnetfeld. Aus dem dritten Term resultieren der Paramagnetismus des Spins, verminder um ein Drittel des Diamagnetismus der Bahnbewegung. Der vierte Term stellt ein quantenmechanisches Korrekturglied proportional  $B^{5/2}$  dar.  $\tau$  ist ein Zahlenfaktor von der Größenordnung 0,3. Der letzte Term enthält die oszillatorischen Anteile.

Mit Hilfe von (16) und (37) können durch einfache partielle Differentiation des thermodynamischen Potentials die Entropie  $S$  und die Ladungsträgerkonzentration  $N$  berechnet werden. Man erhält

$$S = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{z,B} = \pi k \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left\{ \frac{4}{3} \pi^2 \zeta^{1/2} kT - V\sqrt{2} (\hbar \omega_c)^{3/2} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^r}{r^{3/2}} \frac{1 - \pi a_r \coth \pi a_r}{\sinh \pi a_r} \cos \left( 2\pi r \frac{\zeta}{\hbar \omega_c} - \frac{\pi}{4} \right) \cos \pi r \frac{\omega_s}{\omega_c} \right\}, \quad (38)$$

$$N = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{T,B} = \frac{8}{3} \pi \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \zeta^{3/2} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{16} \left( \frac{kT}{\zeta} \right)^2 + \frac{3}{32} \left[ \left( \frac{\hbar \omega_s}{\zeta} \right)^2 - \frac{1}{3} \left( \frac{\hbar \omega_c}{\zeta} \right)^2 \right] - 2\pi V\sqrt{2} \frac{kT}{\hbar \omega_c} \left( \frac{\hbar \omega_c}{\zeta} \right)^{3/2} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^r}{r^{1/2}} \frac{1}{\sinh \pi a_r} \sin \left( 2\pi r \frac{\zeta}{\hbar \omega_c} - \frac{\pi}{4} \right) \cos \pi r \frac{\omega_s}{\omega_c} \right\}. \quad (39)$$

Bei dem Ausdruck für die Teilchenzahl  $N$  wird, den in Gl. (23) gemachten Annahmen folgend, nur das erste Glied berücksichtigt und alle übrigen vernachlässigt. Setzt man (38) und (39) in (18) ein, so erhält man schließlich für die Thermokraft im transversalen quantisierenden Magnetfeld

$$\alpha = - \frac{k}{e} \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\zeta} \left\{ 1 - \frac{3V\sqrt{2}}{4\pi^2} \sum_{r=1}^{\infty} c_r \cos \left( 2\pi r \frac{\zeta}{\hbar \omega_c} - \frac{\pi}{4} \right) \right\}, \quad (40)$$

$$c_r = \frac{(-1)^r}{r^{3/2}} \frac{\hbar \omega_c}{kT} \left( \frac{\hbar \omega_c}{\zeta} \right)^{1/2} \frac{1 - 2\pi^2 r \frac{kT}{\hbar \omega_c} \coth 2\pi^2 r \frac{kT}{\hbar \omega_c}}{\sinh 2\pi^2 r \frac{kT}{\hbar \omega_c}} \cos \pi r \frac{\omega_s}{\omega_c}. \quad (41)$$

Der erste Term in Gl. (40) ist der klassische Ausdruck für die Thermokraft ohne Magnetfeld bei starker Entartung und energieunabhängiger Relaxationszeit. Er folgt unter diesen Annahmen direkt aus der bekannten Formel für die Thermokraft<sup>19</sup>

$$a_{e,h} = z \frac{k}{e} \left\{ \frac{(\frac{5}{2} + p) F_{3/2+p}(\xi_{e,h})}{(\frac{3}{2} + p) F_{1/2+p}(\xi_{e,h})} - \xi_{e,h} \right\}, \quad (42)$$

wenn man die Fermi-Dirac-Integrale entwickelt. Der zweite Term enthält die oszillatorischen Glieder. Die Oszillationen sind periodisch mit  $B^{-1}$ . Die Periode beträgt für den Fundamentalterm

$$P = \Delta(1/B) = e \hbar / m_c \zeta. \quad (43)$$

Die höheren Harmonischen sind stark gedämpft und für die Auswertung der Experimente meist von untergeordneter Bedeutung. Die Amplitude, Gl. (41), ist proportional zu der Wurzel der Cyclotronfrequenz und wächst mit zunehmender Feldstärke und abnehmender Cyclotronmasse. Für die Temperaturabhängigkeit ergeben sich zwei Grenzfälle. Für  $T \rightarrow 0$  bzw.  $x = 2\pi^2 r(kT/\hbar\omega_c) \rightarrow 0$  erhält man für die von  $T$  abhängigen Terme

$$\lim_{x \rightarrow 0} 2\pi^2 r \frac{1 - x \coth x}{x \sinh x} = \frac{\pi^2 r}{3} \quad (44)$$

und für  $T \rightarrow \infty$  bzw.  $x \rightarrow \infty$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} 2\pi^2 r \frac{1 - x \coth x}{x \sinh x} = 0. \quad (45)$$

Für größere Werte von  $x$  lässt sich der Quotient durch eine negative  $e$ -Potenz abschätzen. Das be-

deutet, daß mit steigender Temperatur die Amplitude der Oszillationen stark gedämpft wird. Diese Aussage wurde weiter oben schon aus qualitativen Erwägungen gezogen.

Schließlich wird die Amplitude noch durch eine temperatur- und feldunabhängige cos-Funktion bestimmt, welche den Einfluß der Spinaufspaltung wiedergibt. Im wesentlichen ergeben sich für  $r=1$  zwei Grenzfälle

$$\frac{\omega_s}{\omega_c} = \frac{g \mu_B B}{\hbar \omega_c} = \frac{m_c g}{2 m_0} = \begin{cases} 1 & r=1 \\ 1 & r \neq 1 \end{cases}. \quad (46)$$

Im ersten Fall verschwindet der Term mit  $r=1$ , im zweiten Fall bedeutet die cos-Funktion lediglich eine Phasenverschiebung der Oszillationen um  $\pi/2$ . Bei Vernachlässigung der Spinaufspaltung wird der Faktor 1.

#### 2.4. Energiebandstruktur

Über die Energiebandstruktur des reinen Wismuts liegen seit den letzten zehn Jahren zahlreiche Veröffentlichungen vor. Das Leitungsband besitzt eine multivalley-Struktur mit drei äquivalenten Tälern

in den L-Punkten der Brillouin-Zone. Die Dispersionsrelation  $\epsilon(\mathbf{k})$  ist für die einzelnen Modelle unterschiedlich. Sie lautet für ein elliptisch parabolisches Modell (EP), das zuerst von Shoenberg<sup>20</sup> vorgeschlagen wurde

$$\text{EP-Modell: } \hbar^2 \sum_{i=1}^3 \frac{k_i^2}{m_{ii}} = 2 \epsilon. \quad (47)$$

Die Flächen konstanter Energie sind Ellipsoide, die  $k$ -Abhängigkeit in den drei Hauptrichtungen ist parabolisch.

Lax und Mavroides<sup>21</sup> postulieren ein elliptisch nicht parabolisches Modell (ENP), in dem zwar die Flächen konstanter Energie Ellipsoide bleiben, aber die  $k$ -Abhängigkeit der Energie nicht mehr parabolisch ist.

ENP-Modell:

$$\hbar^2 \sum_{i=1}^3 \frac{k_i^2}{m_{ii}} = 2 \epsilon \left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_g}\right). \quad (48)$$

Durch diesen Ansatz wird der Einfluß eines benachbarten Bandes im Abstand  $\epsilon_g$  berücksichtigt. Wenn  $\epsilon_g$  klein ist, werden auch die  $m_{ii}$  sehr klein.

Außerdem wird noch ein nicht elliptisches, nicht parabolisches Modell (NENP) von Cohen<sup>22</sup> diskutiert, in dem die Flächen konstanter Energie keine Ellipsoide mehr sind, aber der  $\epsilon(\mathbf{k})$ -Verlauf in Richtung  $k_2$  parabolisch bleibt.

NENP-Modell:

$$\hbar^2 \sum_{i=1}^3 \frac{k_i^2}{m_{ii}} = 2 \epsilon \left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_g}\right) - \frac{2}{\epsilon_g} \left(\frac{\hbar^2 k_2^2}{2 m_{22}}\right)^2. \quad (49)$$

Eine ausführlichere Darstellung findet man bei Bhargava<sup>23</sup> und Schneider<sup>24</sup>.

Die verschiedenen Leitungsbandmodelle führen zu unterschiedlichen Ausdrücken für die Ladungsträgerkonzentration  $n$ . Bei starker Entartung erhält man für die einzelnen Modelle

EP-Modell:

$$n = \frac{16\sqrt{2}}{3} \pi h^{-3} m_d^{3/2} \zeta^{3/2}, \quad (50)$$

ENP-Modell:

$$n = \frac{16\sqrt{2}}{3} \pi h^{-3} m_d^{3/2} \left[ \zeta \left(1 + \frac{\zeta}{\epsilon_g}\right) \right]^{3/2}, \quad (51)$$

NENP-Modell:

$$n = \frac{16\sqrt{2}}{3} \pi h^{-3} m_d^{3/2} \zeta^{3/2} \left(1 + \frac{6\zeta}{5\epsilon_g}\right). \quad (52)$$

Dabei bedeutet  $m_d$  die Zustandsdichtemasse an der Bandkante. Sie läßt sich aus der Determinante des effektiven Massetensors berechnen.

Die Ellipsoide oder Pseudoellipsoide sind um ca. 8 Grad gegen die binär-bisektrische Ebene gekippt. 15 meV unterhalb des L-Punkt-Leitungsbandes befindet sich ein L-Punkt-Valenzband (light-holes)<sup>25</sup>. Ein zweites Valenzband liegt bei dem Punkt T der Brillouin-Zone (heavy-holes)<sup>26</sup>. Die Flächen konstanter Energie sind hier Rotationsellipsoide um die trigonale Achse. Die Dispersionsrelation ist durch Gl. (47) gegeben, wobei  $m_{ii}$  durch  $M_{ii}$  zu ersetzen ist und  $M_{11} = M_{22}$  gilt.

Das T-Punkt-Valenzband und das L-Punkt-Leitungsband überlappen sich um etwa 30 meV und bestimmen den halbmetallischen Charakter des Wismuts<sup>27</sup>. Abbildung 2 zeigt die Brillouin-Zone und die relative Lage der Bandkanten.

Bei dem Bandmodell für die Bi-Sb-Legierungen wird für geringe Antimonkonzentrationen von dem Modell des Wismuts ausgegangen. Die hauptsächliche Änderung gegenüber der Bandstruktur des Wismuts besteht in der Abnahme der Überlappung des T-Punkt-Valenzbandes und des L-Punkt-Leitungsbandes<sup>28</sup>. Die reinen Legierungskomponenten Bi und Sb sind Halbmetalle. Im Konzentrationsbereich von ca. 5 – 40% Antimon jedoch zeigen diese Legierungen Halbleitereigenschaften. Die Sb-Konzentration, bei der die Überlappung der L<sub>c</sub>- und T<sub>v</sub>-Bänder aufhört und es zur Ausbildung einer thermischen Energiefülle kommt, liegt nach Literaturangaben zwischen 5 bis 10% Antimon<sup>29–32</sup>.

Mit zunehmendem Antimongehalt wird gleichzeitig der Abstand  $\epsilon_g$  der beiden L-Bänder kleiner. Die Abnahme hängt linear von der Antimonkonzentration ab. Martin und Lerner<sup>25</sup> geben hierfür im Bereich von  $0 \leq x \leq 18\%$  folgende Gleichung an

$$\epsilon_g [\text{meV}] = |L_c - L_v| = 15 - 2,70x. \quad (53)$$

Bei einer Konzentration von ca. 5,6% Antimon kreuzen sich die L-Bänder und vertauschen ihre Rolle als Leitungs- und Valenzband, wie Golin<sup>33</sup> aus Magnetoreflexionsmessungen von Hebel und Smith<sup>34</sup> folgerte, und  $\epsilon_g$  wird wieder größer. Bei höheren Antimonkonzentrationen spielt das T-Punkt-Valenzband keine Rolle mehr.

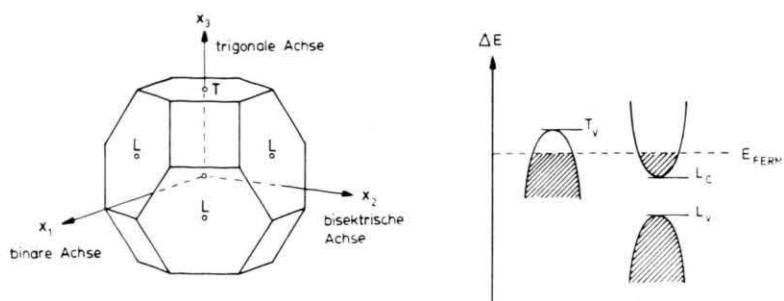


Abb. 2. Vereinfachtes Bandmodell für Wismut.  
Links: Brillouin-Zone; rechts: relative Lage der Bandkanten beim Wismut.

### 3. Probenherstellung und Meßaufbau

Die Herstellung der einkristallinen Proben erfolgte nach dem Zonenschmelzverfahren. Als Ausgangsmaterialien dienten Wismut und Antimon mit einem Reinheitsgehalt von 99,9999%. Der Zonenschmelzung hatte eine Länge von ca. 15 cm und einen Durchmesser von 1,2 cm. Mit Hilfe eines hochempfindlichen Röntgen-Spektrometers wurden von den Proben Rückstrahlauflnahmen angefertigt und aus der Gitterkonstanten die Zusammensetzung bestimmt. Sie unterschied sich nur unwesentlich von der Einwaage. Die Kristallachsen lassen sich bei Wismut-Antimon-Legierungen durch Spalten leicht ermitteln. Mit einer Kristallsäge wurden einzelne quaderförmige Proben gemäß der gewünschten Orientierung herauspräpariert. Die Dimensionen der Proben betrugen ungefähr  $1,5 \times 1,5 \times 12 \text{ mm}^3$ .

Die Messungen erfolgten in einem dazu speziell konstruierten Ganzmetallkryostaten. Dabei befand sich die Probe in einer evakuierbaren Kammer, die in thermischem Kontakt mit einem Heliumraum stand. Zur Messung der Temperatur und des Temperaturgradienten dienten Thermoelemente aus Gold mit 0,03% Eisen gegen Chromel. Die Potentialdrähte waren aus Kupfer.

Die zu messenden Potentialdifferenzen waren sehr klein. Die Temperaturdifferenzen betragen bei Heliumtemperatur einige zehntel Grad, was einer Thermospannung von wenigen  $\mu\text{V}$  entspricht, die Thermokraft der Probe lag in der Größenordnung von  $10 - 30 \mu\text{V}/\text{Grad}$ . Außerdem war es notwendig, sehr kleine Spannungsänderungen zu messen, um die Quantenoszillationen von dem nicht oszillierenden Anteil separieren zu können. Die Spannungssignale wurden mit einem Nanovoltverstärker verstärkt und anschließend zur Registrierung auf einen  $x-y$ -Schreiber gegeben. Eine der Hauptschwierigkeiten war die Beseitigung und Elimination von Stör-

spannungen, die in Form von unerwünschten Thermospannungen und Induktionsspannungen der Meßleitungen beim Hochfahren des Magneten sowie durch Wechselstrombrumm auftraten.

Einzelheiten über die Probenherstellung, den Meßaufbau und die Meßtechnik werden an anderer Stelle ausführlich beschrieben<sup>19</sup>.

### 4. Experimentelle Ergebnisse

In der Literatur wird bisher hauptsächlich von Quantenoszillationen in der magnetischen Widerstandsänderung (Shubnikov-de Haas-Effekt) berichtet. Weit weniger Arbeiten findet man über Oszillationen in den thermomagnetischen Größen. Der Grund hierfür mag einerseits in der komplizierten theoretischen Behandlung, andererseits bei den experimentellen Schwierigkeiten, wie Messung im Vakuum, Erzeugung und Messung eines konstanten Temperaturgradienten, liegen. Erschwerend kommt noch hinzu, daß die Wismut-Antimon-Legierungen einen starken Umkehreffekt zeigen. Das heißt, daß sich der Wert der Thermokraft bei Umpolung des Magnetfeldes und sonst unveränderten Versuchsbedingungen nicht reproduziert. Auf diesen interessanten Effekt soll hier aber nicht näher eingegangen werden, sondern auf die Literatur verwiesen werden<sup>19</sup>.

In dieser Arbeit wurden zum ersten Mal Oszillationen in der Thermokraft bei Wismut-Antimon-Legierungen entdeckt. An reinem Wismut liegen Untersuchungen von Steele und Babiskin<sup>35</sup> vor, die Oszillationen bei nur einer Kristallorientierung ( $\Delta T \parallel x_3$ ) feststellten. Bei den vorliegenden Messungen konnte ein oszillatorisches Verhalten der Thermokraft sowohl für die  $x_1$ - als auch für die  $x_3$ -orientierte Probe im transversalen Magnetfeld bei verschiedenen Feldrichtungen beobachtet werden. Die Oszillationen treten schon bei relativ kleinen Feld-

Abb. 3

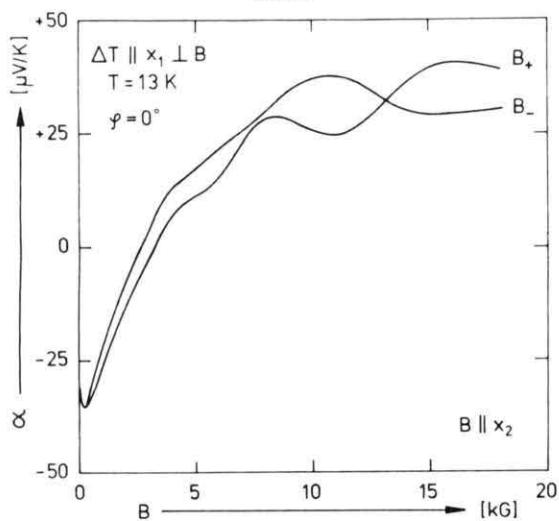


Abb. 4

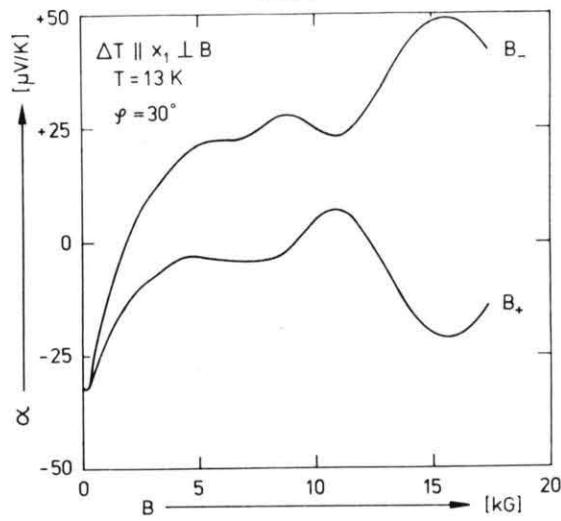


Abb. 5

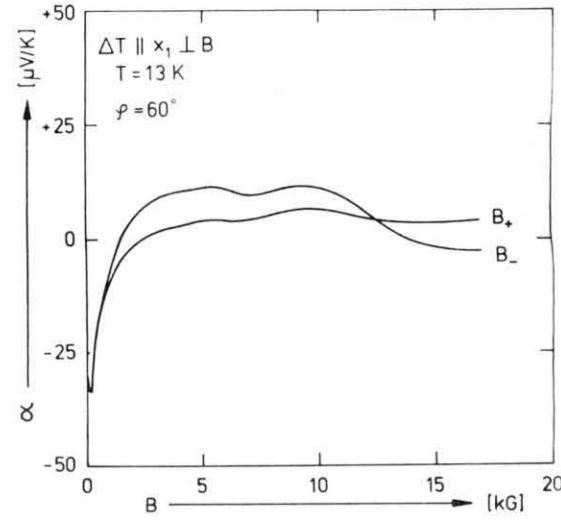


Abb. 6

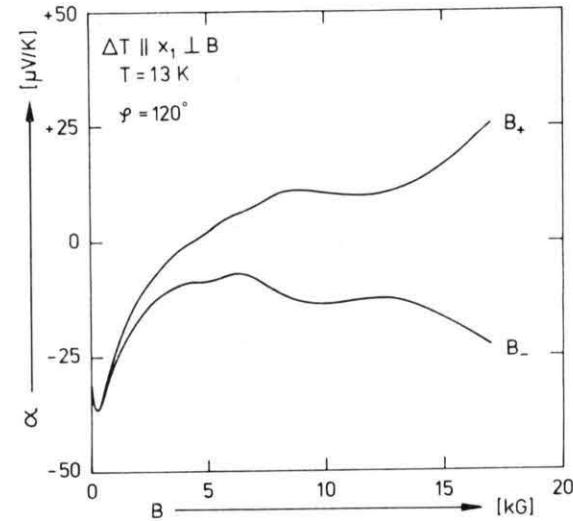
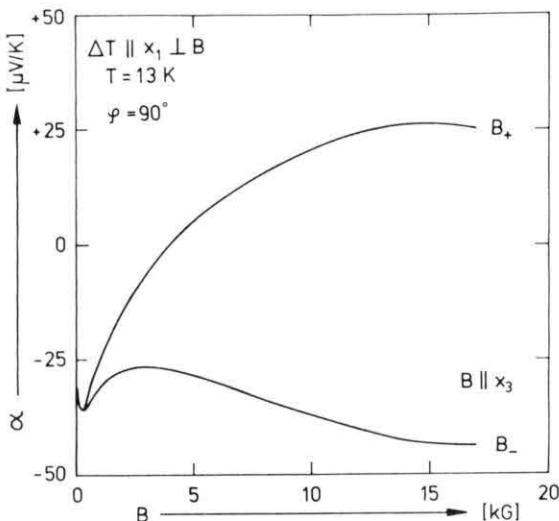


Abb. 7

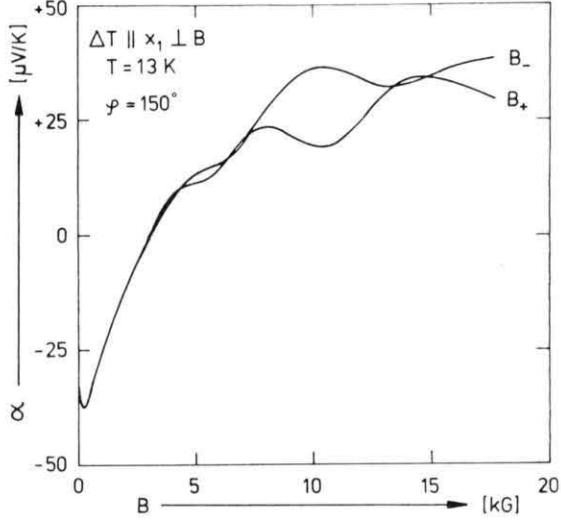


Abb. 8

Abb. 3–8. Quantenoscillationen der Thermokraft bei der Probenorientierung  $\Delta T \parallel x_1$ , der Temperatur  $T = 13$  K und verschiedenen Feldrichtungen. Die mit  $B_-$  bezeichneten Kurven gelten bei umgepoltem Magnetfeld.

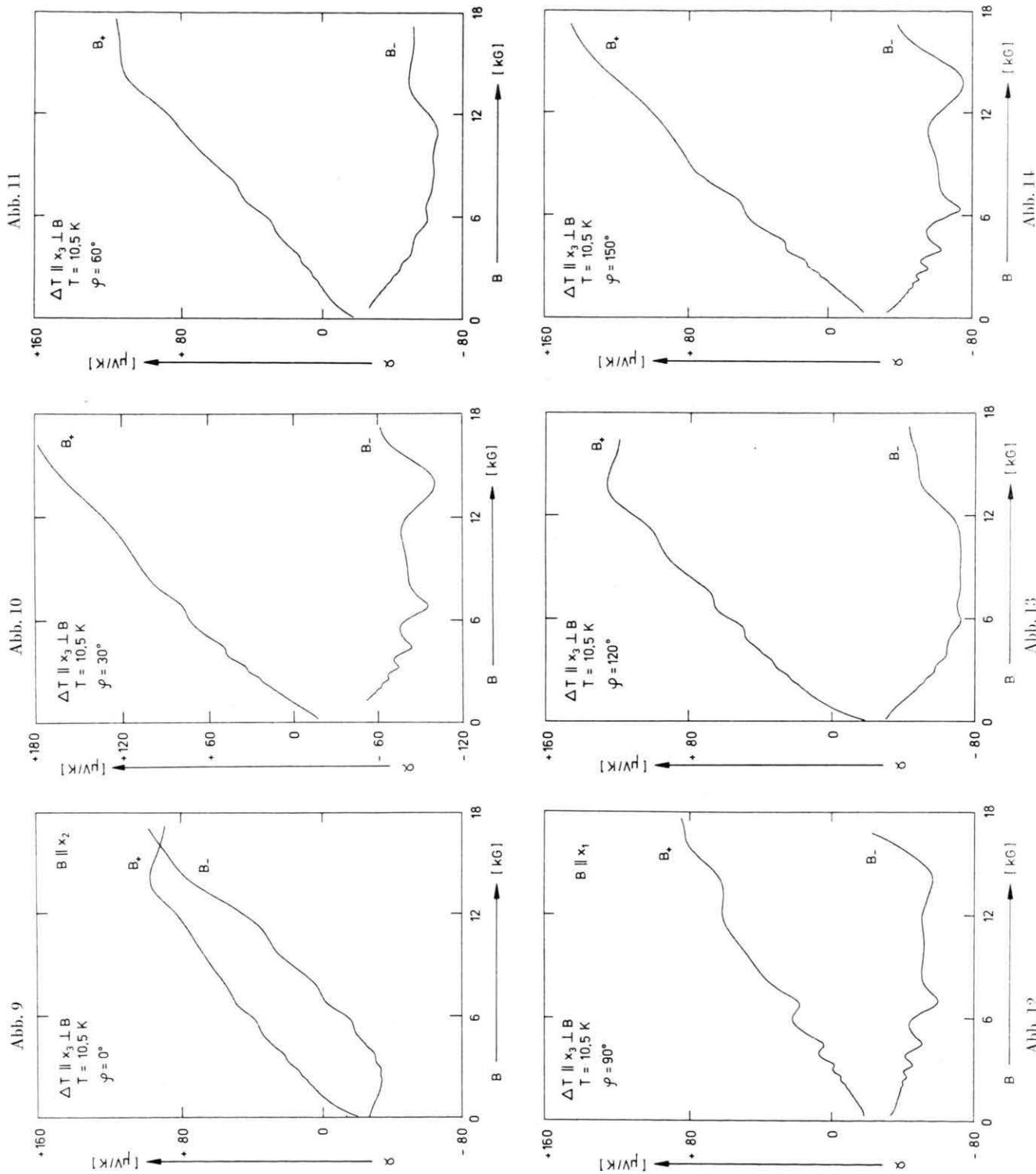


Abb. 9–14. Quantenoszillationen der Thermokraft bei der Probenorientierung  $\Delta T \parallel x_3$ , der Temperatur  $T = 10.5 \text{ K}$  und verschiedenen Feldrichtungen. Die mit  $B_-$  bezeichneten Kurven gelten bei umgepoltem Magnetfeld.

stärken auf, aber bei den hohen Beweglichkeiten der Bi-Sb-Legierungen stellen schon Felder in der Größenordnung von 1 kG starke Felder im Sinne von  $\omega_c \tau \gg 1$  bzw.  $\mu B \gg 1$  dar.

Die thermomagnetischen Quanteneffekte bei der  $x_1$ -orientierten Probe sind für sechs verschiedene Feldrichtungen transversal zum Temperaturgradienten in den Abb. 3 bis 8 dargestellt. In dem gemessenen Feldbereich treten relativ wenige Oszillationen auf, so daß hier nur eine Diskussion über das qualitative Verhalten durchgeführt werden soll. Bei der Feldorientierung  $B \parallel x_3$  treten keine Oszillationen auf, jedoch ein großer Umkehreffekt. Aber auch bei den benachbarten Feldrichtungen sind die Oszillationen nicht sonderlich gut zu erkennen. Deutlich dagegen werden sie bei  $B \parallel x_2$  und bei  $\pm 30^\circ$  von der bisektrischen Achse beobachtet. Dies ist auf Grund der Anordnung der Fermi-Körper verständlich.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei Feldumpolung eine Phasenverschiebung bei den Oszillationen auftritt<sup>2</sup>. Dies wird besonders deutlich für  $B \parallel x_2$ . Während das erste schwach erkennbare Maximum bei der mit  $B_+$  und  $B_-$  gekennzeichneten Kurve noch in Phase ist, tritt nach einer Abflachung bei der  $B_-$ -Kurve eine Vertauschung der Extrema auf, für die im Augenblick keine Erklärung gegeben werden kann. Die Kurven mit der Kennzeichnung  $B_+$  und  $B_-$  unterscheiden sich in den Versuchsbedingungen dadurch, daß  $B_+$  bei der Magnetfeldrichtung  $\varphi$  und  $B_-$  bei  $\varphi + \pi$  aufgenommen wurde. Dasselbe Verhalten spiegelt sich bei den benachbarten Feldrichtungen wider. Der Umkehreffekt ist für  $B \parallel x_2$  praktisch Null, wie auch Messungen bei höheren Temperaturen ergaben.

Etwas Ähnliches wird bei der Gegenüberstellung von Widerstandsoszillationen im transversalen und longitudinalen Feld an n-leitendem Indiumantimonid beobachtet<sup>36</sup>. Jedoch handelt es sich dort um Gurevich-Firsov-Oszillationen, während die hier beobachteten Oszillationen eindeutig vom Shubnikov-de Haas-Typ sind. Gurevich-Firsov-Oszillationen können nach den Ausführungen von Puri und Geballe<sup>37</sup> bei der Thermokraft im Transversalfeld nicht auftreten, da der transversale Magneto-Seebek-Effekt unabhängig vom Streumechanismus ist. Nach der Theorie des Shubnikov-de Haas-Effekts sind die Phasenlagen der magnetischen Widerstandsänderung bei longitudinalen und transversa-

len Feldern gleich. Die Phase der Thermokraft stimmt im Transversalfeld mit der Phase des SdH-Effekts überein, während im Longitudinalfeld eine Phasenverschiebung um  $\pi/2$  zwischen Thermokraft und elektrischer bzw. thermischer Leitfähigkeit auftritt<sup>12</sup>. Experimentell konnte dies durch Messungen an InSb und InAs bestätigt werden<sup>38-41</sup>.

Die Abb. 9 bis 14 zeigen Quantenoszillationen der Thermokraft bei der  $x_3$ -orientierten Probe im transversalen Magnetfeld bei verschiedenen Feldrichtungen. Der oszillatorische Anteil der mit  $B_+$  gekennzeichneten Kurven ist nochmal vergrößert in der Abb. 15 dargestellt. In dem Bereich von 0 bis 18 kG werden bis zu acht Maxima beobachtet. Aus diesen Messungen wurden die Periodenlängen bestimmt und mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der Oszillationsamplituden (Abb. 16) die Cyclotronmasse, die Relaxationszeit und der effektive Massetensor berechnet.

## 5. Auswertung und Diskussion

### 5.1. Periodenbestimmung

Die Periode der Oszillationen ist für ein einfaches Band durch Gl. (43) gegeben. Für beliebige  $\epsilon(\mathbf{k})$ -Abhängigkeit konnten Lifshitz und Kosevich<sup>18</sup> zeigen, daß die Periode durch die extreme Querschnittsfläche des Fermi-Körpers  $A_e$  senkrecht zum Magnetfeld bestimmt ist.

$$P = A \left( \frac{1}{B} \right) = \frac{2 \pi e}{\hbar A_e}. \quad (54)$$

Ist die Fermi-Fläche eine Kugel, dann ist die Periode unabhängig von der Magnetfeldrichtung. Bei der multivalley-Bandstruktur der Wismut-Antimon-Legierungen jedoch hängt die Periodenlänge stark von der Richtung des Magnetfeldes ab. Kompliziert werden die Verhältnisse, wenn mehrere extreme Querschnitte von verschiedenen Energieellipsoiden möglich sind. Dann treten mehrere Perioden auf, deren Entkopplung recht schwierig sein kann.

Bei der vorliegenden Konstellation der Fermi-Körper ergeben sich nach Ketterson und Eckstein<sup>42</sup> für die möglichen Periodenlängen folgende Ausdrücke:

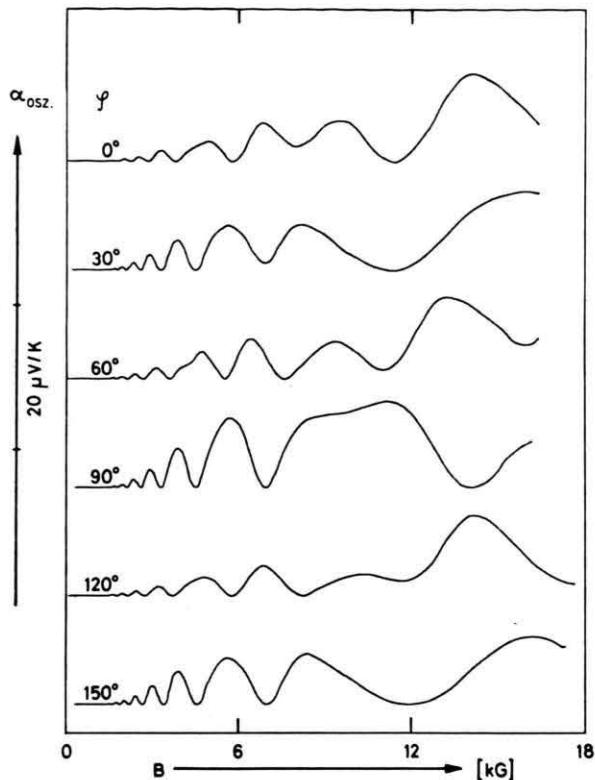


Abb. 15. Oszillativer Anteil der mit  $B_+$  bezeichneten Thermokraftkurven von Abbildungen 9–14.

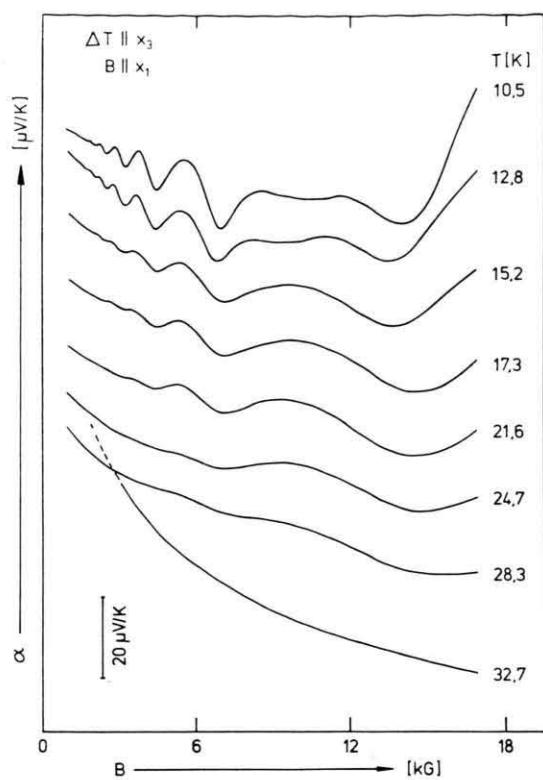


Abb. 16. Temperaturabhängigkeit der Thermokraftoszillationen bei der  $x_3$ -orientierten Probe zwischen  $T=10.5$  K und  $T=32.7$  K. Das Magnetfeld ist parallel zur binären Achse.

für  $\Delta T$  parallel zur binären Achse und  $B$  in der Ebene senkrecht zur binären Achse ( $\varphi = 0 \hat{=} B \parallel x_2$ ) :

$$P_I = \frac{e \hbar}{m_0 \zeta} [\bar{\alpha}_{11} \bar{\alpha}_{22} \cos^2 \varphi + \bar{\alpha}_{11} \bar{\alpha}_{33} \cos^2 \varphi + 2 \bar{\alpha}_{23} \bar{\alpha}_{11} \sin \varphi \cos \varphi]^{1/2}, \quad (55)$$

$$P_{II, III} = \frac{e \hbar}{m_0 \zeta} [\bar{\alpha}_{11} \bar{\alpha}_{22} \cos^2 \varphi - \bar{\alpha}_{23} \bar{\alpha}_{11} \sin \varphi \cos \varphi + \frac{1}{4} \{ (\bar{\alpha}_{22} \bar{\alpha}_{33} - \bar{\alpha}_{33}^2) + \bar{\alpha}_{33} \bar{\alpha}_{11} \} \cos^2 \varphi]^{1/2}$$

für  $\Delta T$  parallel zur bisektrischen Achse und  $B$  in der Ebene senkrecht zur bisektrischen Achse ( $\varphi = 0 \hat{=} B \parallel x_3$ ) :

$$P_I = \frac{e \hbar}{m_0 \zeta} [\bar{\alpha}_{11} \bar{\alpha}_{22} \cos^2 \varphi + (\bar{\alpha}_{22} \bar{\alpha}_{33} - \bar{\alpha}_{23}^2) \sin^2 \varphi]^{1/2}, \quad (56)$$

$$P_{II, III} = \frac{e \hbar}{m_0 \zeta} [\bar{\alpha}_{11} \bar{\alpha}_{22} \cos^2 \varphi \pm \sqrt{3} \bar{\alpha}_{23} \bar{\alpha}_{11} \sin \varphi \cos \varphi + \frac{1}{4} \{ (\bar{\alpha}_{22} \bar{\alpha}_{33} - \bar{\alpha}_{33}^2) + 3 \bar{\alpha}_{11} \bar{\alpha}_{33} \} \sin^2 \varphi]^{1/2},$$

und für  $\Delta T$  parallel zur trigonalen Achse und  $B$  in der Ebene senkrecht zur trigonalen Achse ( $\varphi = 0 \hat{=} B \parallel x_2$ ) :

$$P_I = \frac{e \hbar}{m_0 \zeta} [(\bar{\alpha}_{22} \bar{\alpha}_{33} - \bar{\alpha}_{23}^2) \sin^2 \varphi + \bar{\alpha}_{11} \bar{\alpha}_{33} \cos^2 \varphi]^{1/2}, \quad (57)$$

$$P_{II, III} = \frac{e \hbar}{m_0 \zeta} [(\bar{\alpha}_{22} \bar{\alpha}_{33} - \bar{\alpha}_{23}^2) (\frac{1}{4} \sin^2 \varphi \mp \frac{1}{2} \sqrt{3} \sin \varphi \cos \varphi + \frac{3}{4} \cos^2 \varphi) + \bar{\alpha}_{11} \bar{\alpha}_{33} (\frac{3}{4} \sin^2 \varphi \pm \frac{1}{2} \sqrt{3} \sin \varphi \cos \varphi + \frac{1}{4} \cos^2 \varphi)]^{1/2}.$$

Dabei sind  $\bar{a}_{ij}$  die Komponenten des reziproken effektiven Massetensors. Die indizierten römischen Zahlen kennzeichnen die einzelnen Energieellipsoide.

Die Komponenten  $\bar{a}_{ij}$  stehen mit den Komponenten des effektiven Massetensors  $m_{ij}$  in Beziehung durch<sup>43</sup>

$$\begin{aligned} m_{11} &= \frac{m_0}{\bar{a}_{11}}, & m_{22} &= \frac{\bar{a}_{33} m_0}{\bar{a}_{22} \bar{a}_{33} - \bar{a}_{23}^2}, \\ m_{33} &= \frac{\bar{a}_{22} m_0}{\bar{a}_{22} \bar{a}_{33} - \bar{a}_{23}^2}, & m_{23} &= \frac{-\bar{a}_{23} m_0}{\bar{a}_{22} \bar{a}_{33} - \bar{a}_{23}^2}. \end{aligned} \quad (58)$$

Experimentell lassen sich am besten Oszillationen mit großer Periodenlänge bzw. kleiner Cyclotronmasse beobachten, denn diese Oszillationen werden am schwächsten gedämpft, wie man leicht aus Gl. (41) erkennen kann. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache und der Größenabschätzung  $\bar{a}_{11}, \bar{a}_{33} \gg \bar{a}_{22}, \bar{a}_{23}$  können die beobachteten Perioden für die speziell gemessene Anordnung von  $\Delta T$  und  $B$  den verschiedenen Ellipsoiden zugeordnet werden. Die Resultate sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Periodenlängen der Oszillationen bei der  $x_3$ -orientierten Probe für verschiedene Feldrichtungen und deren Zuordnung auf die einzelnen Elektronenellipsoide.

$\Delta T$	$B$	$\varphi$	Nummer des Elektronen-ellipsoids	$P_{\text{theor.}}$ $\left[ \frac{e \hbar}{m_0 \zeta} \sqrt{x_{11} x_{33}} \right]$	$P_{\text{exp.}}$ $\left[ \frac{10^{-5}}{\text{G}} \right]$
$\parallel x_3$	$\parallel x_2$	0	I		9,60
	180				9,62
	60		II		9,61
	240				9,60
	120		III		9,57
	300				9,57
$\parallel x_1$	$\parallel x_2$	30	I, III		8,48
	210				8,44
	90		II, III		8,39
	270				8,36
	150		I, II		8,53
	330				8,40

Mit Hilfe der Gln. (55) bis (57) und den oben beschriebenen Abschätzungen erhält man bei der

$x_3$ -orientierten Probe eine Übereinstimmung der Periodenlängen für zwei Winkelgruppen, einmal für  $\varphi = n \pi/3$  und ein andermal für  $\varphi = (n + \frac{1}{2})\pi/3$ , wobei  $n$  eine ganze Zahl ist einschließlich der Null. Das Ergebnis steht in ausgezeichnetener Übereinstimmung mit der sechszähligen Symmetrie der Fermi-Flächen bei dieser speziellen Proben- und Feldorientierung. Dasselbe Verhalten findet man bei der Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Richtung des Magnetfeldes bei gleicher geometrischer Anordnung.

Die Periodenlängen der Winkelgruppen müssen sich wie 1 zu  $\sqrt[3]{4}/4$  verhalten. Wie man aus der Tabelle entnehmen kann, stehen die experimentell ermittelten Perioden bzw. die Periodenverhältnisse in guter Übereinstimmung mit der Theorie.

Für das Produkt  $\bar{a}_{11} \bar{a}_{33}$  erhält man in Abhängigkeit von der Fermi-Energie  $\zeta$ , gemessen in Wattsekunden,

$$\bar{a}_{11} \bar{a}_{33} = 0,271 \cdot 10^{46} \zeta^2.$$

Die beobachteten Quantenoszillationen wurden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich auf die Elektronen des  $L_c$ -Bandes zurückgeführt. Dies scheint wegen der sehr viel größeren effektiven Masse der Löcher und der damit verbundenen kleinen, schwer zu beobachtenden Perioden in dem untersuchten Feldbereich sinnvoll. Die effektiven Massen der Löcher werden von Smith<sup>44</sup> mit  $M_{11} = M_{22} = 0,1 m_0$  und  $M_{33} = 0,5 m_0$  für undotiertes  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  angegeben.

Bei den höheren Feldstärken deutet sich eine Spinaufspaltung an, denn bei der großen Periodenlänge gehören die letzten beobachteten Maxima bereits zu der niedrigen Quantenzahl  $n = 1$ .

### 5.2. Temperaturabhängigkeit der Oszillationsamplituden

Die Temperaturabhängigkeit der Oszillationsamplitude ermöglicht eine direkte Bestimmung der Cyclotronmasse  $m_c$ . Aus Formel (40) folgt für das Verhältnis zweier Amplituden bei konstanter Fermi-Energie und Feldstärke

$$\frac{a(B, T_1)}{a(B, T_2)} = \frac{1 - \frac{2 \pi^2 k T_1}{\hbar e B} m_c \coth \frac{2 \pi^2 k T_1}{\hbar e B} m_c}{1 - \frac{2 \pi^2 k T_2}{\hbar e B} m_c \coth \frac{2 \pi^2 k T_2}{\hbar e B} m_c} \frac{\sinh \frac{2 \pi^2 k T_2}{\hbar e B} m_c}{\sinh \frac{2 \pi^2 k T_1}{\hbar e B} m_c}. \quad (59)$$

Die einzige Unbekannte in dieser Gleichung ist die Cyclotronmasse.

Aus der Kombination der Amplitudenwerte bei verschiedenen Temperaturen und Feldstärken wurde die Cyclotronmasse berechnet und anschließend nach Gl. (43) die Fermi-Energie bestimmt. Man erhält für den Mittelwert der Cyclotronmasse in Richtung der binären Achse und für die Fermi-Energie:

$$m_{1c} = 0,00978 m_0; \quad \zeta_{EP} = 12,25 \text{ meV}.$$

Die Fermi-Energie ist bei konstant gehaltener Ladungsträgerkonzentration  $n$  stark von dem jeweils verwendeten Bandmodell abhängig. Man findet daher für die einzelnen Modelle recht unterschiedliche Ergebnisse für  $\zeta$ . Der oben angegebene Wert basiert auf Berechnungen nach einem elliptisch parabolischen Bandmodell (EP). Für ein ENP-Modell ergibt sich nach der Gleichung<sup>28</sup>

$$\zeta_{ENP} = \left( \zeta_{EP} - \frac{\varepsilon_g}{2} \right) + \sqrt{\zeta_{EP}^2 + \left( \frac{\varepsilon_g}{2} \right)^2} \quad (60)$$

eine Fermi-Energie von

$$\zeta_{ENP} = 23,16 \text{ meV},$$

wobei der Abstand des L<sub>c</sub>- und L<sub>v</sub>-Bandes nach Gl. (53) zu  $\varepsilon_g = 2,85 \text{ meV}$  berechnet wurde.

Die hier erhaltenen Fermi-Energien stehen in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Werten. Für reines Wismut werden ca. 18 meV für ein parabolisches Dispersionsgesetz<sup>20, 45, 46</sup> und ca. 27 meV für nicht parabolische Bandstruktur<sup>23, 30, 47–49</sup> genannt. Für Wismut-Antimon-Legierungen nehmen die Fermi-Energien ab. Bei 1,6% bzw. 3% Sb wurde  $\zeta_{EP}$  zu 12,7 bzw. 11,7 meV bestimmt<sup>50, 51</sup>. Die entspricht einem  $\zeta_{ENP}$  von 21,14 bzw. 20,45 meV.

Deutlich unterscheiden sich die Fermi-Energien von entsprechend dotierten Bi-Sb-Proben. Es wurden Fermi-Energien  $\zeta_{EP}$  von 70–80 meV bzw.  $\zeta_{ENP}$  von ca. 140 meV gemessen<sup>52</sup> bei einer Gesamtladungsträgerkonzentration ( $N = 3n$ ) in der Größenordnung von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

### 5.3. Effektiver Massetensor

Die Bestimmung des effektiven Massetensors ist auf Grund der speziellen Form der  $\varepsilon(\mathbf{k})$ -Flächen bei Wismut-Antimon-Legierungen recht schwierig. Die Energieellipsoide der Elektronen sind sehr gestreckt. Die Längsachse ist rund 50mal so groß wie die beiden anderen Hauptachsen. Dies führt zu einer großen Cyclotronmasse und zu einer sehr kurzen Periode in dieser Richtung. Infolge der starken

Dämpfung der Oszillationen mit kurzer Periodenlänge können Oszillationen in dieser Richtung praktisch nicht beobachtet werden, wie auch die vorliegenden Messungen bestätigen. In der speziellen Anordnung, Probenlängsachse  $\parallel x_1$  und Feldrichtung  $\parallel x_3$ , ergaben sich bei der Thermokraft, wie die Abb. 6 zeigt, keine Oszillationen.

Prinzipiell sind zur Bestimmung der Komponenten des effektiven Massetensors die Messung von vier unabhängigen Cyclotronmassen erforderlich. Wesentlich einfacher lassen sich die Komponenten des effektiven Massetensors mit Hilfe des Beweglichkeitstensors und der Relaxationszeit bestimmen.

In bekannter Weise ist der Beweglichkeitstensor und der inverse Massetensor durch folgende Gleichung verknüpft

$$\hat{\mu} = (e/m_0) \hat{\tau} \hat{a}. \quad (61)$$

Für die Relaxationszeit in dem Hauptachsensystem des Elektronenenergieellipsoids wird von den Messungen Aubreys<sup>53</sup> an Wismut das Verhältnis  $\tau_1 : \tau_2 : \tau_3 = 1 : 1 : 1,75$  übernommen.

Die Komponenten des Beweglichkeitstensors können aus der Messung der galvanomagnetischen Effekte bei kleinen Feldern gewonnen werden. Nun ist aber der Bereich kleiner Felder  $\mu B \ll 1$  bei Wismut-Antimon-Legierungen auf Grund der hohen Beweglichkeit bei der Temperatur des flüssigen Heliums auf wenige Gauß beschränkt. Schon bei 1 kG treten Quantenoszillationen auf und die Theorie der galvanomagnetischen Effekte bei kleinen Feldern, die auf der Boltzmannschen Transportgleichung basiert, kann nicht mehr in der üblichen Form angewendet werden. Lediglich die Komponente  $\mu_{11}$  lässt sich aus Messungen im feldfreien Fall bestimmen. Sie ergab sich zu  $\mu_{11} = 720 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Die anderen Komponenten werden mit Hilfe der Beweglichkeitsverhältnisse bei flüssigem Stickstoff berechnet. Die Beweglichkeitsverhältnisse im Kristallachsensystem bei 77,4 K wurden bestimmt zu

$$\mu_{11} : \mu_{22} : \mu_{33} : \mu_{23} = 1 : 0,016 : 0,62 : 0,092.$$

Für die Umrechnung der Beweglichkeiten vom Kristallachsensystem in das Hauptachsensystem des Ellipsoids gelten folgende Relationen:

$$\begin{aligned} \mu_{11} &= \mu_1, \\ \mu_{22} &= \mu_2 \cos^2 \vartheta + \mu_3 \sin^2 \vartheta, \\ \mu_{33} &= \mu_2 \sin^2 \vartheta + \mu_3 \cos^2 \vartheta, \\ \mu_{23} &= (\mu_3 - \mu_2) \sin \vartheta \cos \vartheta. \end{aligned} \quad (62)$$

$\vartheta$  ist der Neigungswinkel der Ellipsoide. Zur Unterscheidung der beiden Koordinatensysteme sind die Größen im Hauptachsensystem des Ellipsoids einfach und die Größen im Kristallachsensystem doppelt indiziert.

Für die Beweglichkeitsverhältnisse ergeben sich dann

$$\mu_1 : \mu_2 : \mu_3 = 1 : 0,00218 : 0,634 .$$

Für den inversen effektiven Massetensor gelten dieselben Transformationsformeln wie für den Beweglichkeitstensor. Unter Berücksichtigung von  $\bar{a}_3 \gg \bar{a}_2$  wird das Produkt  $\bar{a}_1 \bar{a}_3$  durch  $\bar{a}_{11} \bar{a}_{33}/\cos^2 \vartheta$  angenähert.

Die Relaxationszeit berechnet sich dann aus dem Produkt der beiden Beweglichkeiten  $\mu_1 \mu_3$  nach Gl. (61) zu

$$\tau_1 = \tau_2 = 2,38 \cdot 10^{-11} \text{ s} ; \quad \tau_3 = 4,17 \cdot 10^{-11} \text{ s} .$$

Die Relaxationszeit ist um zwei Zehnerpotenzen größer als für entsprechend dotiertes Material<sup>24</sup>, liegt aber noch um den Faktor 10 unter dem für reines Wismut angegebenen Wert<sup>53</sup>. Dieses Ergebnis erscheint sehr sinnvoll. Mit Kenntnis der Relaxationszeit können nun nach Gl. (61) die effektiven Massen berechnet werden.

Für ein EP-Modell sind die effektiven Massen im ganzen Band konstant, speziell gelten die an der Fermi-Energie bestimmten Werte auch für die Leitungsbandkante  $L_c$ . Für ein ENP-Modell dagegen müssen die effektiven Massen, bezogen auf die Bandkante, umgerechnet werden. Man erhält die Cyclotronmasse  $m_e$  und die effektive Masse  $m_i$  an der

Bandkante nach folgender Beziehung<sup>50</sup>

$$m_e(\zeta) = m_e(L_c) [1 + 2 \frac{\zeta}{\varepsilon_g}] , \quad (63)$$

$$m_i(\zeta) = m_i(L_c) [1 + \zeta/\varepsilon_g] . \quad (64)$$

Die Auswertung nach dem NENP-Modell ist weitaus komplizierter. Kao<sup>54</sup> gibt folgende Relationen zwischen Cyclotronmassen an der Fermi-Kante und den effektiven Massen im NENP-Modell an der Leitungsbandkante an

$$m_{1e} = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \left( 1 + \frac{2 \zeta}{\varepsilon_g} \right) \sqrt{m_2 m_3} F(0) , \quad (65)$$

$$m_{2e} = \left( 1 + \frac{2 \zeta}{\varepsilon_g} \right) \sqrt{m_1 m_3} , \quad (66)$$

$$m_{3e} = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \left( 1 + \frac{2 \zeta}{\varepsilon_g} \right) \sqrt{m_1 m_2} G(0) \quad (67)$$

mit

$$F(0) = G(0) = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi}}$$

$$a = \frac{\zeta}{\varepsilon_g} \left( 1 + \frac{\zeta}{\varepsilon_g} \right) + \frac{1}{4} ; \quad k^2 = \frac{2 \sqrt{a}}{\sqrt{a} - 0,5} .$$

Das elliptische Integral liegt in tabellierter Form vor. Die Cyclotronmassen in Richtung der Hauptachsen des Fermi-Körpers ergeben sich aus

$$m_{ie}(\zeta) = \sqrt{m_j(\zeta) m_k(\zeta)} , \quad \begin{matrix} i+j+k = i, \\ i, j, k = 1, 2, 3 . \end{matrix} \quad (68)$$

Die Fermi-Energie wird vom ENP-Modell übernommen.

Tab. 2. Bandparameter im Kristallachsensystem und im Ellipsoidhauptachsensystem, sowie Fermi-Energie und Ladungsträgerkonzentration für undotiertes Bi<sub>95,5</sub>Sb<sub>4,5</sub>, berechnet nach dem EP-, ENP- und NENP-Modell.

Bi <sub>95,5</sub> Sb <sub>4,5</sub>	Kristallachsensystem			Ellipsoidhauptachsensystem		
	EP	ENP	NENP	EP	ENP	NENP
$m_{11} [m_0]$	$0,581 \cdot 10^{-2}$	$0,637 \cdot 10^{-3}$	$0,337 \cdot 10^{-3}$	$0,581 \cdot 10^{-2}$	$0,637 \cdot 10^{-3}$	$0,337 \cdot 10^{-3}$
$m_{22} [m_0]$	2,61	0,286	1,97	2,67	0,292	1,97
$m_{33} [m_0]$	$0,740 \cdot 10^{-1}$	$0,811 \cdot 10^{-2}$	$0,448 \cdot 10^{-1}$	$0,161 \cdot 10^{-1}$	$0,176 \cdot 10^{-2}$	$0,931 \cdot 10^{-3}$
$m_{23} [m_0]$	0,387	$0,425 \cdot 10^{-1}$	0,294	—	—	—
$\bar{a}_{11} [m_0^{-1}]$	172	1570	2970	172	1570	2970
$\bar{a}_{22} [m_0^{-1}]$	1,73	15,8	23,9	0,375	3,42	0,506
$\bar{a}_{33} [m_0^{-1}]$	60,9	556	1050	62,2	568	1070
$\bar{a}_{23} [m_0^{-1}]$	9,04	82,5	157	—	—	—
$m_d^{3/2} [10^{-3} m_0^{3/2}]$	15,78	0,5725	0,7873	$\varepsilon_g = 2,85 \text{ meV}$		
$\zeta [\text{meV}]$	12,25	23,16	23,16			
$N = 3 n [10^{17} \text{ cm}^{-3}]$	2,914	7,577	3,686			

Die hier berechneten Ergebnisse für die Komponenten des effektiven Massetensors und des dazu inversen Tensors sind sowohl für das Hauptachsen- system als auch für das Kristallachsensystem in Tab. 2 zusammengefaßt. Außerdem enthält die Tabelle noch Angaben über Fermi-Energie, Zustandsdichtemassen an der Bandkante und Ladungsträgerkonzentration.

Die erhaltenen Resultate stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Literatur für reines Wismut<sup>54</sup>. Für Wismut-Antimon-Legierungen liegen wenige übereinstimmende Aussagen vor<sup>44, 51</sup>. Die allgemein festgestellte Tendenz, daß  $m_{11}$  kleiner als bei Wismut ist, kann auch durch die vorliegenden Messungen bestätigt werden.

Zum Vergleich der Ladungsträgerkonzentration werden die aus den galvanomagnetischen Messungen berechneten Werte bei flüssigem Stickstoff und Raumtemperatur herangezogen<sup>19</sup>. Es ergab sich dort

$$\begin{aligned} N(T = 77,4 \text{ K}) &= 4,65 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}, \\ N(T = 300 \text{ K}) &= 23,02 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}. \end{aligned}$$

Für das EP- und NENP-Modell bedeutet dies eine ausgezeichnete Übereinstimmung. Dagegen erhält

man für das ENP-Modell einen etwas zu hohen Wert.

Da die Nichtparabolizität der Bänder für Wismut-Antimon-Legierungen der untersuchten Zusammensetzung als gesichert gelten kann, muß auf Grund der vorliegenden Ergebnisse dem NENP-Modell der Vorzug gegenüber dem ENP-Modell gegeben werden. Die hohen Werte für  $m_{22}$  bestätigen die Vermutung Cohens<sup>22</sup>, daß sich in dieser Richtung kein starker Einfluß eines benachbarten Bandes bemerkbar macht und die Dispersion parabolisch bleiben sollte.

Mit dieser Arbeit wurde gezeigt, daß es möglich ist, aus Messungen von Quantenoszillationen in der Thermokraft mit Hilfe der hier dargelegten Theorie quantitative Aussagen über das Bandmodell und den effektiven Massetensor zu machen.

Herrn Prof. Dr. E. Justi danken wir für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Untersuchungen im Institut für Technische Physik der Technischen Universität Braunschweig, der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Sachbeihilfen.

- <sup>1</sup> M. Y. Azbel u. N. B. Brandt, Sov. Phys. JETP **21**, 804 [1965].
- <sup>2</sup> L. Leuchtenberg u. G. Schneider, Phys. Stat. Sol. (b) **54**, K 95 [1972].
- <sup>3</sup> S. M. Puri u. T. H. Geballe, Semiconductors and Semimetals, Vol. 1, Academic Press, New York 1966, S. 203.
- <sup>4</sup> M. S. Bresler, R. V. Parfen'ev u. S. S. Shalyt, Sov. Phys. Sol. State **8**, 1414 [1966].
- <sup>5</sup> L. M. Roth u. P. N. Argyres, Semiconductors and Semimetals, Vol. 1, Academic Press, New York 1965, S. 159.
- <sup>6</sup> R. Kubo, H. Hasegawa u. N. Hashitsume, J. Phys. Soc. Japan **14**, 56 [1959].
- <sup>7</sup> R. Kubo, N. Hashitsume u. S. J. Miyake, Solid State Physics **17**, 269 [1966].
- <sup>8</sup> Yu. A. Bychkov, Sov. Phys. JETP **12**, 977 [1961].
- <sup>9</sup> E. N. Adams u. T. D. Holstein, J. Phys. Chem. Solids **10**, 254 [1959].
- <sup>10</sup> A. M. Kosevich u. V. V. Andreev, Sov. Phys. JETP **11**, 637 [1960].
- <sup>11</sup> M. I. Klinger, Sov. Phys. Sol. State **3**, 974 [1961].
- <sup>12</sup> P. Germain, D. Calecki u. G. Coste, J. Phys. Chem. Solids **33**, 69 [1972].
- <sup>13</sup> Yu. N. Obratsov, Sov. Phys. Sol. State **7**, 455 [1965].
- <sup>14</sup> A. C. Beer, Galvanomagnetic Effects in Semiconductors, Solid State Physics Suppl. **4**, Academic Press, New York, London 1963.
- <sup>15</sup> S. R. De Groot, Thermodynamik irreversibler Prozesse, Hochschultaschenbücher Bd. 18/18a, B.I. Mannheim 1960
- <sup>16</sup> G. Simon, Seminar über Magnetfeldphysik, Braunschweig 1970.
- <sup>17</sup> A. H. Wilson, The Theory of Metals, University Press, Cambridge 1953.
- <sup>18</sup> I. M. Lifshitz u. A. M. Kosevich, Sov. Phys. JETP **2**, 636 [1956].
- <sup>19</sup> L. Leuchtenberg, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1973.
- <sup>20</sup> D. Shoenberg, Proc. Roy. Soc. London A **170**, 341 [1939].
- <sup>21</sup> B. Lax, J. G. Mavroides, H. J. Zeiger u. K. J. Keyes, Phys. Rev. Letters **5**, 241 [1960].
- <sup>22</sup> M. H. Cohen, Phys. Rev. **121**, 387 [1961].
- <sup>23</sup> R. N. Bhargava, Phys. Rev. **156**, 785 [1967].
- <sup>24</sup> D. Schneider, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1969.
- <sup>25</sup> B. G. Martin u. L. S. Lerner, Phys. Rev. **6**, B 3032 [1972].
- <sup>26</sup> H. J. Goldsmid, Phys. Stat. Sol. (a) **1**, 7 [1970].
- <sup>27</sup> C. F. Gallo, B. S. Chandrasekhar u. P. H. Sutter, J. Appl. Phys. **34**, 144 [1962].
- <sup>28</sup> L. S. Lerner, K. F. Cuff u. L. S. Williams, Rev. Mod. Phys. **40**, 770 [1968].
- <sup>29</sup> H. T. Chu u. Y. H. Kao, Phys. Rev. B **1**, 2369 [1970].
- <sup>30</sup> N. B. Brandt, L. G. Lyubutina u. N. A. Kryukova, Sov. Phys. JETP **26**, 93 [1968].
- <sup>31</sup> M. Dugue, Phys. Stat. Sol. **11**, 149 [1965].
- <sup>32</sup> D. M. Brown u. S. J. Silverman, Phys. Rev. **136**, 290 [1962].
- <sup>33</sup> S. Golin, Phys. Rev. **176**, 830 [1968].
- <sup>34</sup> L. C. Hebel u. G. E. Smith, Phys. Letters (Holland) **10**, 273 [1964].
- <sup>35</sup> M. C. Steele u. J. Babiskin, Phys. Rev. **98**, 359 [1955].
- <sup>36</sup> Yu. A. Firsov, V. L. Gurevich, R. V. Parfen'ev u. S. S. Shalyt, Phys. Rev. Letters **12**, 660 [1964].
- <sup>37</sup> S. M. Puri u. T. H. Geballe, Bull. Amer. Phys. Soc. **8**, 309 [1963].
- <sup>38</sup> R. I. Bashirov u. M. M. Gadzhialiev, Sov. Phys. Semicond. **1**, 365 [1967].

- <sup>39</sup> M. S. Bresler, R. V. Parfen'ev, N. A. Red'ko u. S. S. Shalyt, JETP Letters **4**, 235 [1966].  
<sup>40</sup> S. S. Shalyt, R. V. Parfen'ev u. M. S. Bresler, Sov. Phys. JETP **21**, 808 [1965].  
<sup>41</sup> M. S. Bresler, N. A. Red'ko u. S. S. Shalyt, Sov. Phys. JETP **2**, 334 [1965].  
<sup>42</sup> J. Ketterson u. Y. Eckstein, Phys. Rev. **132**, 1885 [1963].  
<sup>43</sup> T. Fukuroi, Y. Muto, Y. Saito, K. Tanaka u. T. Fukase, Sci. Rep. Res. Insts. Tohoku Univ. **A 18**, Suppl. 418 [1966].  
<sup>44</sup> G. E. Smith, Phys. Rev. Letters **9**, 487 [1962].  
<sup>45</sup> D. Shoenberg, Phil. Trans. Roy. Soc. London **A 245**, 1 [1952].  
<sup>46</sup> J. E. Aubrey u. R. G. Chambers, Phys. Chem. Solids **3**, 128 [1957].  
<sup>47</sup> R. N. Brown, J. G. Mavroides u. B. Lax, Phys. Rev. **129**, 2055 [1963].  
<sup>48</sup> L. C. Hebel u. P. A. Wolff, Phys. Rev. Letters **11**, 368 [1963].  
<sup>49</sup> G. E. Smith, G. A. Baraff u. J. M. Rowell, Phys. Rev. **135**, A 1118 [1964].  
<sup>50</sup> M. R. Elett, R. B. Horst, L. R. Williams u. K. F. Cuff, J. Phys. Soc. Japan **21**, Suppl. 666 [1966].  
<sup>51</sup> Y. H. Kao, R. D. Brown u. R. L. Hartman, Phys. Rev. **136**, A 858 [1964].  
<sup>52</sup> D. Schneider, Z. Naturforsch. **27 a**, 250 [1972].  
<sup>53</sup> R. N. Zitter, Phys. Rev. **127**, 1471 [1962], siehe dort Anm. 15.  
<sup>54</sup> Y. H. Kao, Phys. Rev. **129**, 1122 [1963].