

# Transporteigenschaften und Quantenoszillationen von Te- und Sn-dotiertem Bi<sub>94</sub>Sb<sub>6</sub>

G. Schneider und R. Trommer

Institut für Technische Physik der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. 30 a, 1071–1083 [1975]; eingegangen am 5. Juni 1975)

*Transport Properties and Quantum Oscillations of Te- and Sn-Doped Bi<sub>94</sub>Sb<sub>6</sub>*

Electronic transport properties of undoped, Te- and Sn-doped Bi-Sb-alloys of approximate composition Bi<sub>94</sub>Sb<sub>6</sub> were measured within the temperature range 10–300 K. Besides the electrical conductivity and thermoelectric power the magnetoresistance, the Hall effect and the thermoelectric power in a magnetic field were investigated. Measurements in low magnetic fields yield the mobility tensor for Te-doped samples and in connection with the Shubnikov-de Haas oscillations in higher magnetic fields the effective mass tensor of the electrons. Corresponding investigations on Sn-doped p-conducting samples in this paper give the mobility tensors of light and heavy holes and approximately the effective mass tensor. Here quantum oscillations of the thermoelectric power in a magnetic field were analysed.

## 1. Transporteigenschaften und Bandstruktur

Für Bi-reiche Bi-Sb-Legierungen ergibt sich nach verschiedenen Literaturangaben<sup>1–3</sup> im Bereich zwischen etwa 5 bis 8 At.-% Sb eine verschwindende Energielücke, bei größeren Sb-Konzentrationen bildet sich eine kleine Energielücke aus, und bei geringeren Sb-Konzentrationen liegen sich überlappende Bänder wie beim reinen Bi vor. Besonders auch für Material aus dem Bereich verschwindender Energielücke wurde eine Reihe von Untersuchungen an undotierten, besonders auch an n-dotierten<sup>4–6</sup>, aber weniger an p-dotierten Proben<sup>7</sup> durchgeführt. In der hier vorliegenden Arbeit wurden vor allem dotierte Kristalle untersucht, und zwar neben Te-dotierten n-Typ-Proben besonders auch Sn-dotierte Kristalle, die bei tiefen Temperaturen p-Leitung zeigen. Auf diese Weise kann einmal der überwiegende Einfluß des Leitungsbandes und zum anderen der der Valenzbänder studiert werden.

Neben der elektrischen Leitfähigkeit und der Thermokraft wurden galvanomagnetische (Hall-Effekt und magnetische Widerstandsänderung) und thermomagnetische Effekte (Nernst-Ettingshausen-Effekte) gemessen, und zwar im Temperaturbereich zwischen Zimmertemperatur und der Temperatur des flüssigen Heliums. Die Magnetfeldstärken reichten bis ca. 1,7 Tesla; es wurden bei den vorliegenden Ladungsträgerbeweglichkeiten Messungen unter den Bedingungen kleiner und großer Felder durchgeführt. Für kleine Felder läßt sich der Tensor  $\varrho_{ij}(B)$  aus dem verallgemeinerten Ohmschen Gesetz

$$E_i = \varrho_{ij}(B) j_j \quad (1)$$

in eine Reihe entwickeln<sup>8</sup>

$$\varrho_{ij}(B) = \varrho_{ij} + \varrho_{ijk} B_k + \varrho_{ijkl} B_k B_l + \dots \quad (2)$$

( $E_i$  elektrisches Feld,  $B$  magnetische Induktion,  $j_j$  elektrische Stromdichte). Entsprechend gilt bei einem vorhandenen Temperaturgradienten  $dT/dx_j$  längs der Probe (für  $j_j = 0$ )

$$E_i = \alpha_{ij}(B) dT/dx_j \quad (3)$$

$$\text{mit} \quad \alpha_{ij}(B) = \alpha_{ij} + \alpha_{ijk} B_k + \alpha_{ijkl} B_k B_l + \dots \quad (4)$$

Dabei ist  $\varrho_{ij}$  der Tensor des elektrischen Widerstandes,  $\varrho_{ijk}$  der Hall-Tensor und  $\varrho_{ijkl}$  der Tensor der magnetischen Widerstandsänderung. Entsprechend ist  $\alpha_{ij}$  der Thermokrafttensor,  $\alpha_{ijk}$  und  $\alpha_{ijkl}$  sind die Tensoren für die transversalen und longitudinalen Nernst-Ettingshausen-Effekte. Kennzeichnen wir für die vorliegenden Bi-Sb-Legierungen mit 1 die Richtung der binären Achse, mit 2 die Bisektrix und mit 3 die trigonale Achse, so gilt z. B.

$$\varrho_{ij} = \begin{pmatrix} \varrho_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varrho_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varrho_{33} \end{pmatrix}, \quad \varrho_{ijk} = \begin{pmatrix} \varrho_{231} & 0 & 0 \\ 0 & \varrho_{231} & 0 \\ 0 & 0 & \varrho_{123} \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Für den Tensor  $\varrho_{ijkl}$  ergeben sich 8 Komponenten<sup>9</sup>. Die Thermokraft<sup>10</sup> zeigt entsprechend zwei verschiedene Werte, nämlich  $\alpha_{11} = \alpha_{22}$  und  $\alpha_{33}$ .

Geht man vom Bändermodell des Bi aus mit drei Ellipsoiden an den äquivalenten Punkten L der Brillouin-Zone für das L<sub>c</sub>-Leitungsband und drei entsprechenden Ellipsoiden für das L<sub>v</sub>-Valenzband sowie einem Rotationsellipsoid im Punkte T der Brillouin-Zone für das mit dem L<sub>c</sub>-Leitungsband überlappende T<sub>v</sub>-Valenzband (vgl. Abb. 1) und faßt man die Resultate von Zitter<sup>11</sup> und von Morimoto



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

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

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

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

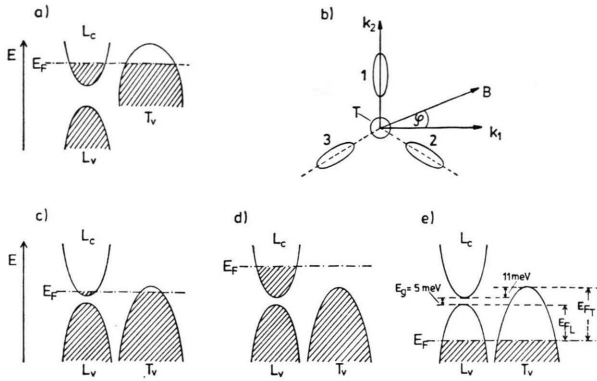


Abb. 1. Schematische Darstellungen der Bandstruktur: a) reines Bi. b) Anordnung der drei L-Ellipsoide und des T-Rotationsellipsoids um die  $k_3$ -Achse. c) undotiertes Bi<sub>94</sub>Sb<sub>6</sub>. d) Te-dotiertes Bi<sub>94</sub>Sb<sub>6</sub>. e) Sn-dotiertes Bi<sub>94</sub>Sb<sub>6</sub>.

und Takamura<sup>12</sup> zusammen, so ergibt sich für die Komponenten des zum Widerstandstensor  $\varrho_{ij}(B)$  inversen Leitfähigkeitstensors  $\sigma_{ij}(B)$  Tabelle 1.

Die Beweglichkeitstensoren sind gegeben durch

$$\hat{\mu} = \begin{pmatrix} \mu_1 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_2 & \mu_4 \\ 0 & \mu_4 & \mu_3 \end{pmatrix}, \quad \hat{\nu} = \begin{pmatrix} \nu_1 & 0 & 0 \\ 0 & \nu_1 & 0 \\ 0 & 0 & \nu_3 \end{pmatrix}, \quad \hat{\lambda} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_1 & \lambda_4 \\ 0 & \lambda_4 & \lambda_3 \end{pmatrix}, \quad (6)$$

wobei weiter der Kippwinkel der Elektronenellipsoide gegenüber der trigonalen Ebene durch

$$\tan 2\Phi = 2\mu_4/(\mu_3 - \mu_2) \quad (7)$$

und der entsprechende Winkel der Ellipsoide der leichten Löcher durch

$$\tan 2\Theta = 2\lambda_4/(\lambda_3 - \lambda_2) \quad (8)$$

bestimmt werden.

Die Ladungsträgerkonzentrationen können am einfachsten aus dem Sättigungswert des Hall-Koeffizienten in hohen Magnetfeldern erhalten werden, es gilt<sup>13</sup>

$$\lim R_H = 1/e(P - N). \quad (9)$$

Für die Thermokraft gilt z. B. bei Vorhandensein zweier Ladungsträgersorten (Elektronen  $n$  und Löcher  $p$ )<sup>10</sup>

$$\alpha_{ii} = \frac{\alpha_n \cdot \sigma_{ii,n} + \alpha_p \cdot \sigma_{ii,p}}{\sigma_{ii,n} + \sigma_{ii,p}}. \quad (10)$$

Dabei sind  $\sigma_{ii,n}$  und  $\sigma_{ii,p}$  bzw.  $\alpha_n$  und  $\alpha_p$  die partiellen elektrischen Leitfähigkeiten bzw. partiellen Thermokräfte. Die partiellen Thermokräfte sind gegeben durch

$$\alpha_{n,p} = \mp \frac{k}{e} \left[ \frac{(\frac{5}{2} + s) F_{3/2+s}(\eta^*)}{(\frac{3}{2} + s) F_{1/2+s}(\eta^*)} - \eta^* \right] \quad (11)$$

mit dem Streuparameter  $s$  aus der Beziehung für die Relaxationszeit  $\tau = \tau_0 \cdot (E/kT)^s$  und den Fermi-Integralen

$$F_n(\eta^*) = \int_0^\infty \frac{x^n}{e^{x-\eta^*} + 1} dx \quad (12)$$

mit  $\eta^* = E_F/kT$ .  $\alpha_{ii}$  ist bei einer Ladungsträgersorte (entsprechend dotierte Proben) einfach gegeben durch Gl. (11) und im Falle isotroper Relaxationszeit auch isotrop. Bei Entartung ergibt sich

$$\alpha_{n,p} = \mp \frac{\pi^2}{3} (s + \frac{3}{2}) \frac{k}{e} \frac{1}{\eta^*}. \quad (13)$$

Im Falle hoher Magnetfelder können Effekte auftreten, die durch die Aufspaltung der Energiebänder

Tab. 1.

| Elektronen   | schwere Löcher                       | leichte Löcher   |
|--|--------------------------------------|--|
| $\sigma_{11}/e = \frac{1}{2} N (\mu_1 + \mu_2)$  | $+P^{(T)} \nu_1$                     | $+\frac{1}{2} P^{(L)} (\lambda_1 + \lambda_2)$   |
| $\sigma_{33}/e = N \mu_3$  | $+P^{(T)} \nu_3$                     | $+P^{(L)} \lambda_3$   |
| $\sigma_{231}/e = \frac{1}{2} N (\mu_1 \mu_3 + \mu_2 \mu_3 - \mu_4^2)$   | $-P^{(T)} \nu_1 \nu_3$               | $-\frac{1}{2} P^{(L)} (\lambda_1 \lambda_3 + \lambda_2 \lambda_3 - \lambda_4^2)$   |
| $\sigma_{123}/e = N \mu_1 \mu_2$   | $-P^{(T)} \nu_1^2$                   | $-P^{(L)} \lambda_1 \lambda_2$   |
| $\sigma_{1111}/e = \frac{1}{8} N [(\mu_1 - \mu_2)^2 \mu_3 + (5 \mu_1 - \mu_2) \mu_4^2]$  |                                      | $+\frac{1}{8} P^{(L)} [(\lambda_1 - \lambda_2)^2 \lambda_3 + (5 \lambda_1 - \lambda_2) \lambda_4^2]$                               |
| $\sigma_{1122}/e = \frac{1}{8} N [(3 \mu_1^2 + 3 \mu_2^2 + 2 \mu_1 \mu_2) \mu_3 - (\mu_1 + 3 \mu_2) \mu_4^2]$  | $+P^{(T)} \nu_1^2 \nu_3$             | $+\frac{1}{8} P^{(L)} [(3 \lambda_1^2 + 3 \lambda_2^2 + 2 \lambda_1 \lambda_2) \lambda_3 - (\lambda_1 + 3 \lambda_2) \lambda_4^2]$ |
| $\sigma_{1133}/e = \frac{1}{2} N \mu_1 \mu_2 (\mu_1 + \mu_2)$  | $+P^{(T)} \nu_1^3$                   | $+\frac{1}{2} P^{(L)} \lambda_1 \lambda_2 (\lambda_1 + \lambda_2)$   |
| $\sigma_{3311}/e = \frac{1}{2} N [(\mu_1 + \mu_2) \mu_3^2 - \mu_3 \mu_4^2]$  | $+P^{(T)} \nu_1 \nu_3^2$             | $+\frac{1}{2} P^{(L)} [(\lambda_1 + \lambda_2) \lambda_3^2 - \lambda_3 \lambda_4^2]$   |
| $\sigma_{3333}/e = N \mu_1 \mu_4^2$  |                                      | $+P^{(L)} \lambda_1 \lambda_4^2$   |
| $\sigma_{1123}/e = \frac{1}{4} N \mu_1 (\mu_1 - \mu_2) \mu_4$  |                                      | $+\frac{1}{4} P^{(L)} \lambda_1 (\lambda_1 - \lambda_2) \lambda_4$   |
| $\sigma_{2311}/e = \frac{1}{4} N [(\mu_1 - \mu_2) \mu_3 \mu_4 + \mu_4^3]$  |                                      | $+\frac{1}{4} P^{(L)} [(\lambda_1 - \lambda_2) \lambda_3 \lambda_4 + \lambda_4^3]$   |
| $\sigma_{2323}/e = \frac{1}{2} N \mu_1 \mu_2 \mu_3$  | $+\frac{1}{2} P^{(T)} \nu_1^2 \nu_3$ | $+\frac{1}{2} P^{(L)} \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$   |
| <p><math>N</math>: Elektronenkonzentration,<br/> <math>P^{(T)}</math>: Konzentration der schweren Löcher,<br/> <math>P^{(L)}</math>: Konzentration der leichten Löcher,</p>                |                                      |  |
| <p><math>\mu_i</math>: Beweglichkeiten der Elektronen,<br/> <math>\nu_i</math>: Beweglichkeiten der schweren Löcher,<br/> <math>\lambda_i</math>: Beweglichkeiten der leichten Löcher.</p> |                                      |  |

in diskrete entartete Energieniveaus mit dem Abstand  $\hbar \cdot \omega_c$  bedingt sind<sup>14</sup>. Dabei ist  $\omega_c$  die Zyklotronfrequenz

$$\omega_c = eB/m_c \quad (14)$$

und  $m_c$  die Zyklotronmasse senkrecht zum Magnetfeld  $B$ . Mit wachsendem Magnetfeld verbreitern sich die Abstände zwischen den Energieniveaus und ein Landau-Zylinder nach dem anderen wird aus dem Fermi-Körper verdrängt. In der Nähe des Fermi-Niveaus kommt es so mit wachsendem Feld zu in  $1/B$  periodischen Zustandsdichteschwankungen mit der Periode

$$P = \Delta(1/B) = e\hbar/m_c E_F. \quad (15)$$

Die Folge davon sind Oszillationen in den Transporteigenschaften mit der angegebenen Periode: z. B. Oszillationen in der magnetischen Widerstandsänderung (Schubnikow-de Haas-Effekt) und Oszillationen in der Thermokraft mit wachsendem Magnetfeld, wie sie hier auch untersucht wurden. Neben der Forderung hoher Magnetfelder ( $\mu B \gg 1$ ) müssen dazu weiter die Bedingungen  $kT \ll \hbar \omega_c$  (tiefe Temperaturen),  $\eta^* \gg kT$  (entartetes Elektronengas) und  $\hbar \omega_c < \eta^*$  (Besetzung von mehreren Subbändern) erfüllt sein<sup>15</sup>.

Ist  $A$  die Querschnittsfläche des Fermi-Körpers senkrecht zur Magnetfeldrichtung, so gilt für die Zyklotronmasse

$$m_c = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial A}{\partial E}. \quad (16)$$

Besteht ein Fermi-Körper aus mehreren Teilkörpern, so gehören im allgemeinen dazu verschiedene Zyklotronmassen und damit gleichzeitig Oszillationen verschiedener Perioden, wie es z. B. für die Ellipsoide der L-Bänder der Bi-Sb-Legierungen der Fall ist. Ketterson und Eckstein<sup>16</sup> geben für jedes dieser Ellipsoide die Abhängigkeit der Zyklotronmassen vom Winkel  $\varphi$  für  $B$  in der Ebene senkrecht zur trigonalen Achse an ( $\varphi$  gemessen gegenüber der binären Achse):

*Ellipsoid 1* (vgl. Abb. 1 b):

$$m_{c1} = m_0 [(\bar{a}_{22} \bar{a}_{33} - \bar{a}_{23}^2) \cos^2 \varphi + \bar{a}_{11} \bar{a}_{33} \sin^2 \varphi]^{-1/2}; \quad (17a)$$

*Ellipsoid 2 und 3:*

$$m_{c2,3} = m_0 [\frac{1}{4}(\bar{a}_{22} \bar{a}_{33} - \bar{a}_{23}^2) + 3 \bar{a}_{11} \bar{a}_{33}) \cos^2 \varphi + \frac{1}{2} \sqrt{3} (\bar{a}_{22} \bar{a}_{33} - \bar{a}_{23}^2 - \bar{a}_{11} \bar{a}_{33}) \sin \varphi \cos \varphi + \frac{1}{4} (\bar{a}_{11} \bar{a}_{33} + 3(\bar{a}_{22} \bar{a}_{33} - \bar{a}_{23}^2)) \sin^2 \varphi]^{-1/2}. \quad (17b)$$

Dabei sind die  $\bar{a}_{ij}$  die Komponenten des inversen Tensors der effektiven Masse:

$$\hat{\alpha} = m_0 (\hat{m})^{-1} \quad (18)$$

mit

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} \bar{a}_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{a}_{22} & \bar{a}_{23} \\ 0 & \bar{a}_{23} & \bar{a}_{33} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \hat{m} = \begin{pmatrix} m_{11} & 0 & 0 \\ 0 & m_{22} & m_{23} \\ 0 & m_{23} & m_{33} \end{pmatrix} \quad (19)$$

für die L-Bänder. Hier gelten folgende Beziehungen zwischen den Komponenten:

$$\frac{m_{11}}{m_0} = \bar{a}_{11}^{-1}, \quad \frac{m_{22}}{m_0} = \frac{\bar{a}_{33}}{\bar{a}_{22} \bar{a}_{33} - \bar{a}_{23}^2}, \quad (20)$$

$$\frac{m_{33}}{m_0} = \frac{\bar{a}_{22}}{\bar{a}_{22} \bar{a}_{33} - \bar{a}_{23}^2}, \quad \frac{m_{23}}{m_0} = \frac{-\bar{a}_{23}}{\bar{a}_{22} \bar{a}_{33} - \bar{a}_{23}^2}$$

und die Gleichung für den Kippwinkel:

$$\tan 2\Phi = 2 m_{23} / (m_{22} - m_{33}). \quad (21)$$

Für den Zusammenhang der oben angegebenen Beweglichkeitstensoren mit den inversen Tensoren der effektiven Massen gilt

$$\hat{\mu} = (e\tau/m_0) \hat{\alpha}. \quad (22)$$

Neben einem elliptisch parabolischen EP-Modell, für das die Beziehung

$$E = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_1^2}{m_{11}} + \frac{k_2^2}{m_{22}} + \frac{k_3^2}{m_{33}} \right) \quad (23)$$

im Hauptachsensystem eines Ellipsoids gilt, sind hier für die L-Bänder auch andere Modelle vorgeschlagen worden, und zwar von Lax und Mitarb.<sup>17</sup> ein elliptisch nichtparabolisches ENP-Modell mit

$$E \left( 1 + \frac{E}{E_g} \right) = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_1^2}{m_{11}} + \frac{k_2^2}{m_{22}} + \frac{k_3^2}{m_{33}} \right) \quad (24)$$

und von Cohen<sup>18</sup> ein nicht elliptisch nicht parabolisches NENP-Modell mit

$$E \left( 1 + \frac{E}{E_g} \right) - \frac{1}{E_g} \left( \frac{\hbar^2 k_2^2}{2 m_{22}} \right) = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_1^2}{m_{11}} + \frac{k_2^2}{m_{22}} + \frac{k_3^2}{m_{33}} \right). \quad (25)$$

Für das T<sub>v</sub>-Band (Rotationsellipsoid um die trigonale Achse) gilt:

$$E = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_1^2}{M_{11}} + \frac{k_2^2}{M_{11}} + \frac{k_3^2}{M_{33}} \right), \quad (26)$$

$$\hat{M} = \begin{pmatrix} M_{11} & 0 & 0 \\ 0 & M_{11} & 0 \\ 0 & 0 & M_{33} \end{pmatrix}, \quad \hat{\beta} = \begin{pmatrix} \beta_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \beta_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \beta_{33} \end{pmatrix}, \quad (27)$$

$$\frac{M_{11}}{m_0} = \beta_{11}^{-1}, \quad \frac{M_{33}}{m_0} = \beta_{33}^{-1}. \quad (28)$$

## 2. Probenherstellung und Meßapparatur

Als Ausgangsmaterialien für die Probenherstellung dienten Bi und Sb der Reinheit 99,99995% und Dotiermaterialien Te und Sn der Reinheit 99,999%. Das Wismut wurde von Oxiden gereinigt und dann mit dem Antimon und der gewählten Dotierung in evakuierten abgeschmolzenen Quarzampullen bei 750 °C zusammengeschmolzen. Aus diesem Material wurde dann durch horizontales Zonenschmelzen in einem Quarzrohr unter Vakuum einkristallines Probenmaterial hergestellt. Die Ziehgeschwindigkeit betrug 0,781 mm/h, die Zonentemperatur 320 °C; die übrige Probe wurde bei einer Temperatur von 165 °C gehalten.

Die Bestimmung der Kristallorientierung erfolgte mit Hilfe von Spaltversuchen. Die zu messenden Proben wurden mit einer Drahtsäge zugeschnitten; sie hatten die Abmessungen  $(6-18) \times (1,0-1,5) \times (1,0-1,7) \text{ mm}^3$ . Das Material wurde jeweils mit  $x = 5 \text{ At.}\%$  Sb eingewogen, das zusammengeschmolzene polykristalline Material hatte dann die Zusammensetzung  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$ . Wegen der durch das Zonenschmelzen zu erwartenden Abweichungen in der Zusammensetzung wurden für alle gemessenen Proben röntgenographische Konzentrationsbestimmungen durchgeführt. Und zwar erfolgte eine Bestimmung der Gitterkonstanten  $c$ , für die nach Cucka und Barrett<sup>19</sup> für  $x < 30$  gilt

$$c[\text{\AA}] = 11,863 - 51,66 \cdot 10^{-4} x. \quad (29)$$

Die so erhaltenen Zusammensetzungen sind in der Tab. 2 mit einer Genauigkeit für die Sb-Konzentration  $x$  von  $\pm 0,2\%$  angegeben. Für die hier besonders interessierenden dotierten Proben ergibt sich eine Zusammensetzung nahe  $\text{Bi}_{94}\text{Sb}_6$ .

Tab. 2.

| Proben-Nr. | Zusammensetzung                                    | Längsachse    |
|------------|--|---------------|
| P1         | $\text{Bi}_{94,6}\text{Sb}_{5,4}$                  | $x_2$ (bis.)  |
| P2         | $\text{Bi}_{94,4}\text{Sb}_{5,6}$                  | $x_1$ (bin.)  |
| P3         | $\text{Bi}_{94,1}\text{Sb}_{5,9} + 0,1 \text{ Te}$ | $x_3$ (trig.) |
| P4         | $\text{Bi}_{94,1}\text{Sb}_{5,9} + 0,1 \text{ Te}$ | $x_1$         |
| P5         | $\text{Bi}_{94,1}\text{Sb}_{5,9} + 0,1 \text{ Te}$ | $x_2$         |
| P6         | $\text{Bi}_{94,2}\text{Sb}_{5,8} + 0,1 \text{ Sn}$ | $x_3$         |
| P7         | $\text{Bi}_{94,2}\text{Sb}_{5,8} + 0,1 \text{ Sn}$ | $x_1$         |
| P8         | $\text{Bi}_{94,2}\text{Sb}_{5,8} + 0,1 \text{ Sn}$ | $x_2$         |

Für die Messung der Transporteigenschaften im Temperaturbereich von 10 bis 300 K wurden die Proben im Kryostaten mit einem Ende an einen

kühl- bzw. heizbaren Kupferblock gelötet; das andere Ende der Probe erhielt eine Heizung zur Einstellung des Temperaturgradienten. Die Messung der Temperaturen erfolgte mit Thermoelementen aus Gold + 0,03% Eisen gegen Chromel. Die an der Probe zu messenden Spannungen konnten nach Verstärkung und eventueller Vorkompensation durch einen Nanomat-Verstärker der Fa. Burster entweder auf einem Kipp & Zonen-Kompensationsschreiber aufgezeichnet oder auf einen Kanal eines XY-Schreibers gegeben werden, wobei auf dem zweiten Kanal die Magnetfeldstärke aufgezeichnet wurde. Zur Kompensation der beim Hochfahren des Magnetfeldes in den Meßdrähten induzierten Spannungen waren Kompensationsspulen im Magnetfeld angebracht.

## 3. Meßergebnisse und Diskussion

### 3.1. Undotierte Proben

Zum Vergleich für die folgenden dotierten Proben seien hier einige Ergebnisse für entsprechend hergestellte undotierte Proben wiedergegeben, und zwar für die Probenlängsachse (Richtung des elektrischen

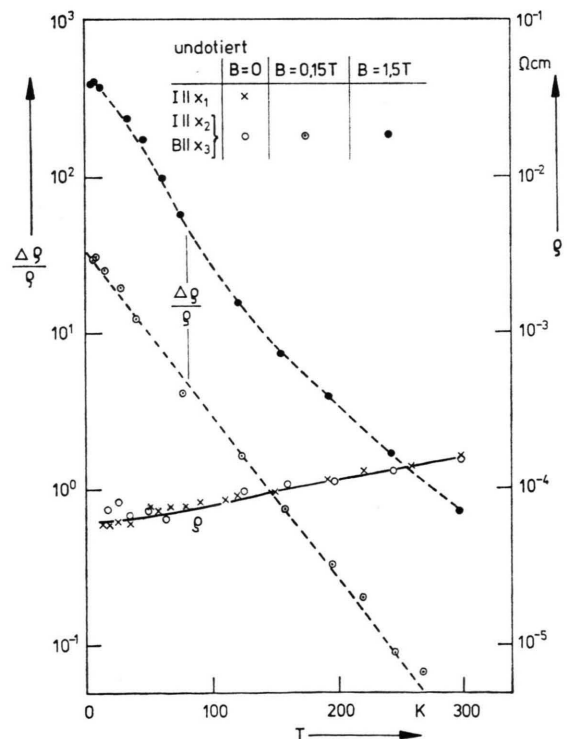


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands  $\rho$  und der magnetischen Widerstandsänderung  $\Delta\rho/\rho$  für undotierte Proben.



Stromes  $I$  und des Temperaturgradienten) parallel zur Bisektrix oder zur binären Achse und für das Magnetfeld jeweils parallel zur trigonalen Achse. Abbildung 2 zeigt den elektrischen Widerstand und Beispiele für die magnetische Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur. Für kleine Magnetfelder  $B$  bzw. für  $B = 0$  sollten für beide Proben identische Ergebnisse vorliegen; Abweichungen ergeben sich infolge geringer Abweichung in der Zusammensetzung der Proben, aber besonders auch für die Bedingungen relativ großer Magnetfelder infolge komplizierter Anisotropieverhältnisse<sup>20</sup>. Der elektrische Widerstand beider Proben ist nahezu gleich. Er zeigt ein metallisches Verhalten im ganzen Temperaturbereich, ein thermischer Bandabstand macht sich nicht bemerkbar. Der Anstieg des elektrischen Widerstandes erfolgt bei tiefen Temperaturen etwa mit  $T^{0,1}$ , bei 300 K schließlich mit  $T^{0,8}$ , er erscheint verzögert verglichen mit dem Abfall der magnetischen Widerstandsänderung mit der Temperatur infolge einer bei zunehmender Temperatur wachsenden Ladungsträgerkonzentration. In Abb. 3 ist die Magnetfeldabhängigkeit der magnetischen Widerstandsänderung aufgetragen. Für kleine

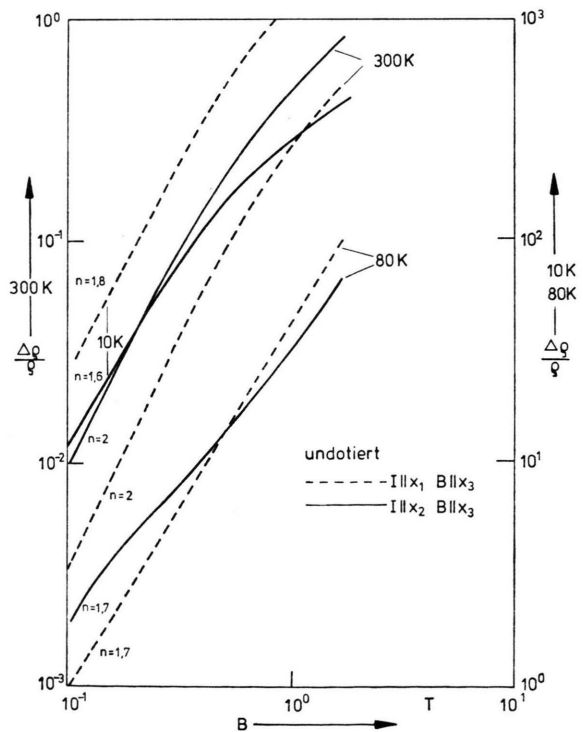


Abb. 3. Magnetfeldabhängigkeit der magnetischen Widerstandsänderung für undotierte Proben.

Felder ist mit  $n$  die Steigung der Geraden im doppeltlogarithmischen Diagramm für die Abhängigkeit  $\Delta Q/Q \sim B^n$  angegeben.

Abbildung 4 zeigt als Beispiel einer undotierten Probe die Thermokraft  $\alpha$  in Richtung der Bisektrix, vergleichbare Werte ergeben sich für die Probenlängsachse in Richtung der binären Achse. Ohne Magnetfeld ist die Thermokraft im ganzen Temperaturbereich infolge der größeren Beweglichkeit

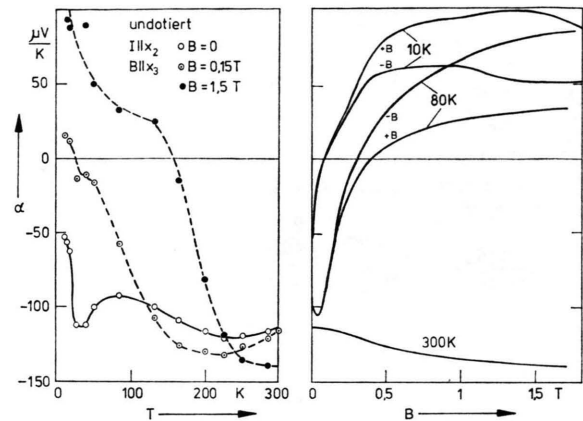


Abb. 4. Thermokraft  $\alpha$  für eine undotierte Probe: a) in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$ , b) in Abhängigkeit vom Magnetfeld  $B$ .

der Elektronen negativ [vgl. Gleichung (10)]. Es ergeben sich zwei Maxima bei 35 K und 220 K. Das Maximum bei tiefen Temperaturen kann auf Phonon-drag-Anteile zurückgeführt werden. Der schwache Anstieg der Kurven für  $T > 80$  K bis zum zweiten Maximum und das schwache Absinken darüber hinaus bedeutet einen stetigen Abfall von  $\alpha/T$ . Für eine überwiegend in Erscheinung tretende Ladungsträgersorte würde das unter der weiteren Annahme schwacher Entartung nach Gl. (13) einen Anstieg der Fermi-Energie und damit eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration bedeuten.

Im Magnetfeld steigt der Absolutbetrag der Thermokraft bei höheren Temperaturen an, bei niedrigen fällt er ab, wobei bei den tiefsten Temperaturen die Thermokraft dann ihr Vorzeichen wechselt und hohe positive Werte annehmen kann. Der Übergang zwischen Thermokraftzunahme und -Abnahme verschiebt sich in größeren Feldern zu höheren Temperaturen. Während  $\alpha$  bei 300 K nach Abb. 4 b im ganzen Magnetfeldbereich ansteigt, bildet sich bei 80 K ein Maximum aus. Bei 10 K fällt  $\alpha$  infolge noch größeren  $\mu \cdot B$  im ganzen Bereich ab, ein bei sehr kleinen Feldern mögliches Maximum

konnte nicht mehr aufgelöst werden. Der Abfall von  $\alpha$  bei höheren Magnetfeldern und der bei den höchsten Feldern sogar erfolgende Vorzeichenwechsel zu einer positiven Thermokraft ist auf die starke Beeinflussung der beweglicheren Elektronen zurückzuführen, was schon in früheren Arbeiten diskutiert wurde<sup>21, 22</sup>.

Es ergeben sich bei Umpolung des Magnetfeldes vor allem im Bereich größerer Magnetfelder verschiedene Werte für  $\alpha(B)$ , d. h.  $\alpha(+B) \neq \alpha(-B)$ . Etwas schwächer tritt dieser Effekt bei den hier nicht wiedergegebenen Kurven für die Probenlängsachse in Richtung der binären Achse in Erscheinung. Ein derartiger sog. Umkehreffekt ist mit der Kohler-Onsagerschen Reziprozitätsrelation  $L_{ik}(+B) = L_{ki}(-B)$  vereinbar. Allerdings sollte bei dem hier für beide Proben vorliegenden Fall mit  $B \parallel x_3$  (d. h. mit einem Magnetfeld parallel zu einer Spiegelebene des Kristalls) der Umkehreffekt verschwinden. Bei der tiefsten Temperatur (10 K) sind in der Magnetfeldabhängigkeit der Thermokraft schwach ausgeprägte Quantenoszillationen zu erkennen, die in dieser Arbeit aber nur unten bei den Sn-dotierten Proben ausgewertet werden sollen. Neben der Änderung der Thermokraft längs der Probe im transversalen Magnetfeld (longitudinaler Nernst-Ettingshausen-Effekt) wurde auch der transversale Nernst-Ettingshausen-Effekt (transversale Spannung) gemessen, er soll hier nicht weiter diskutiert werden.

### 3.2. Te-dotierte Proben

Tellur aus der sechsten Gruppe des Periodensystems wirkt in Bi-Sb-Legierungen als Donator. Hier wurden drei mit 0,1 At.-% Te dotierte Proben mit den Probenlängsachsen jeweils in einer der drei ausgezeichneten Kristallrichtungen  $x_1$ ,  $x_2$  bzw.  $x_3$  (kurz:  $x_1$ -,  $x_2$ - bzw.  $x_3$ -orientierte Proben) gemessen. Bei den  $x_1$ - und  $x_2$ -orientierten Proben war das Magnetfeld parallel zur  $x_3$ -Achse, für die  $x_3$ -orientierte Probe parallel zur  $x_2$ -Achse gerichtet. Bedingt durch die relativ starke Dotierung wird das Fermi-Niveau weit über den drei Bandkanten liegen, d. h. es werden zumindest bei tiefen Temperaturen über einen weiten Bereich nur die Elektronen zum Ladungstransport beitragen (vgl. Abbildung 1 d).

Der Hall-Koeffizient aller drei Proben ist im ganzen Temperaturbereich negativ und nahezu unabhängig von der Temperatur. Dabei liegt  $\varrho_{231}$  für kleine Felder um eine Zehnerpotenz höher als  $\varrho_{123}$ . Aus dem Sättigungswert von  $\varrho_{231}$  kann die Konzen-

tration der Leitungselektronen nach Gl. (9) ermittelt werden (Tabelle 3).

Tab. 3.

|  | 10 K   | 80 K   |
|--|--------|--------|
| $\lim_{B \rightarrow \infty} R_H$ [cm <sup>3</sup> /As]                              | -0,396 | -0,380 |
| $\sigma_{11}$ [ $10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]                                  | 4,26   | 2,74   |
| $\sigma_{33}$ [ $10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]                                  | 4,72   | 3,03   |
| $\sigma_{123}$ [ $10^8 \text{A} \cdot \text{cm} \cdot \text{V}^{-2} \text{s}^{-1}$ ] | 0,634  | 0,270  |
| $\sigma_{231}$ [ $10^8 \text{A} \cdot \text{cm} \cdot \text{V}^{-2} \text{s}^{-1}$ ] | 7,87   | 3,32   |
| $N$ [ $10^{19} \text{cm}^{-3}$ ]   | 1,58   | 1,64   |
| $\mu_1$ [ $10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ]   | 3,29   | 2,03   |
| $\mu_2$ [ $10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ]   | 0,08   | 0,05   |
| $\mu_3$ [ $10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ]   | 1,87   | 1,15   |
| $\mu_4$ [ $10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ]   | 0,25   |        |
| $\phi$ [Grad]  | 7,8    |        |

Wegen nahezu gleichbleibender Elektronenkonzentration zeigt der elektrische Widerstand einen Anstieg mit steigender Temperatur; in Abb. 5 ist diese Temperaturabhängigkeit für zwei Proben mit Te-Dotierung dargestellt. Für die Elektronenbeweglichkeit ergibt dann eine doppellogarithmische Auftragung  $\mu \sim T^{-0,05}$  bei 10 K und  $\mu \sim T^{-1,5}$  bei

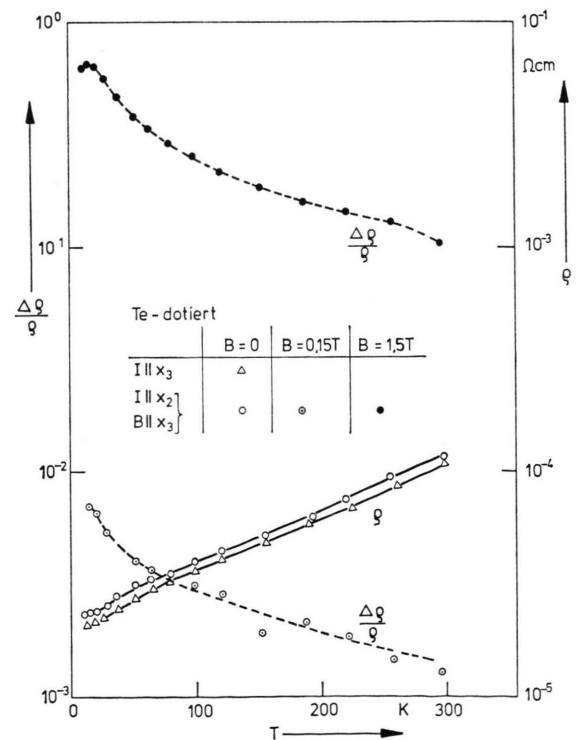


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes  $\rho$  und der magnetischen Widerstandsänderung  $\Delta\rho/\rho$  für Te-dotierte Proben.

300 K, womit sich der mit wachsender Temperatur zunehmende Einfluß der Streuung an thermischen Gitterschwingungen bemerkbar macht. Abbildung 5 zeigt außerdem ein ausgewähltes Beispiel für die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Widerstandsänderung  $\Delta\rho/\rho$ , und zwar für  $I \parallel x_2$  und  $B \parallel x_3$ . Für die zugehörige Magnetfeldabhängigkeit  $\Delta\rho/\rho \sim B^n$  ergibt sich nach Abb. 6 nun für die Te-dotierten

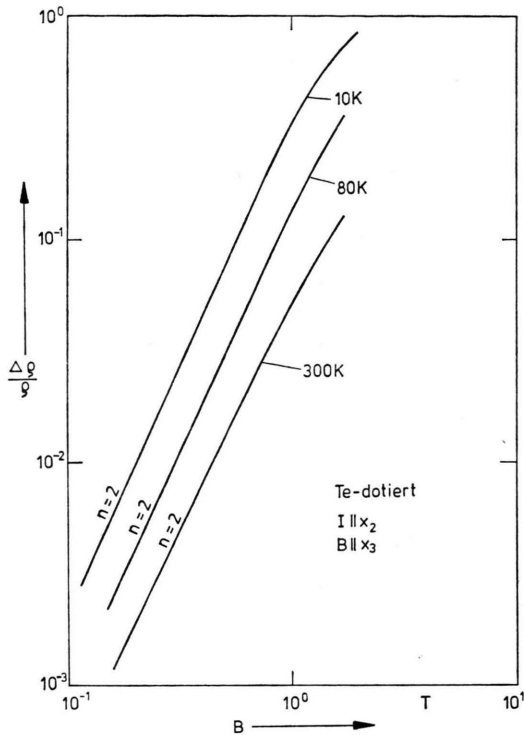


Abb. 6. Magnetfeldabhängigkeit der magnetischen Widerstandsänderung für eine Te-dotierte Probe.

Proben in einem größeren Bereich  $n=2$  verglichen mit den undotierten Proben nach Abb. 3, nur bei den tiefsten Temperaturen und höchsten Feldern knicken die Kurven etwas ab. Die Beweglichkeiten der Elektronen (und damit  $\mu \cdot B$ ) sind gegenüber den undotierten Proben stark reduziert.

Die Thermokraft ist im ganzen Temperaturbereich negativ und bei tiefen Temperaturen bis 250 K isotrop. Für die drei Proben mit dem Temperaturgradienten in Richtung der  $x_1$ -,  $x_2$ - bzw.  $x_3$ -Achse ergeben sich so übereinstimmende Kurvenverläufe; in Abb. 7 ist daher nur der Verlauf für  $\text{grad } T \parallel x_3$  wiedergegeben. Diese Isotropie ist nach Gl. (10) ein weiterer Hinweis, daß in diesem Temperaturbereich nur Elektronen zum Leitungsmechanismus

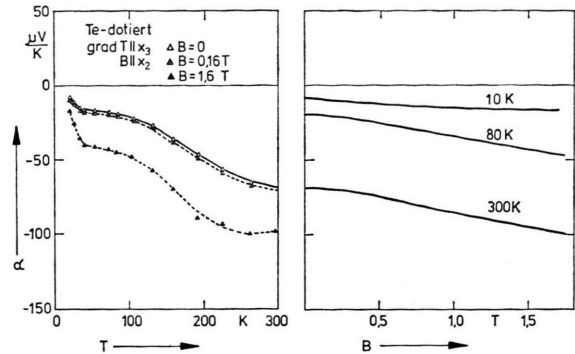


Abb. 7. Thermokraft  $\alpha$  für eine Te-dotierte Probe: a) in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$ , b) in Abhängigkeit vom Magnetfeld  $B$ .

beitragen. In einem großen Bereich nimmt  $\alpha$  nahezu proportional mit  $T$  zu. Ab 230 K macht sich der steigende Einfluß der Löcher bemerkbar. Die Thermokraftkurven erreichen für  $\text{grad } T \parallel x_1$  und  $\text{grad } T \parallel x_2$  ein Maximum bei etwa 250 K. Demgegenüber steigt  $\alpha$  für  $\text{grad } T \parallel x_3$  noch weiter an, was mit der in  $x_3$ -Richtung viel kleineren Beweglichkeit der Löcher nach Gl. (10) zu erklären ist; der Anteil der Löcher an  $\alpha_3$  ist geringer als an  $\alpha_1 = \alpha_2$ . Im Magnetfeld nimmt die Thermokraft im ganzen Temperaturbereich zu, bei kleinen Werten von  $\mu \cdot B$  ist der Anstieg quadratisch in  $B$ , bei höheren wird er analog zur magnetischen Widerstandsänderung flacher (Abbildung 7 b).

Für Probe P3 ( $I \parallel x_3$ ) konnten bei 10 K ab ungefähr 1 T Schubnikow-de Haas-Oszillationen beobachtet werden. Um die Anisotropie der Periodenlängen aufzuzeichnen, wurde das Magnetfeld um die  $x_3$ -Achse gedreht, und zwar in Schritten von  $5^\circ$  von der  $x_1$ -Achse ausgehend um insgesamt  $30^\circ$ . Abbildung 8 zeigt eine ausgewählte auf dem XY-Schreiber aufgezeichnete Kurve. Die Lage der Maxima und

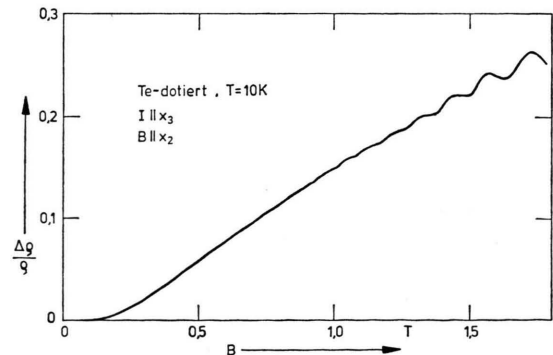


Abb. 8. Schubnikow-de Haas-Oszillationen für eine Te-dotierte Probe.

Minima bezüglich  $1/B$  für wachsende Quantenzahlen ist in Abb. 9 für verschiedene Winkel aufgetragen; weiterhin sind dann die aus der Steigung der Geraden abgelesenen Periodenlängen in Abhängigkeit vom Winkel  $\varphi$  zwischen Magnetfeldrichtung und der  $x_1$ -Achse aufgezeichnet. Ein Vergleich mit entsprechenden für die drei Elektronenellipsoide über die Gl. (17) berechneten Anisotropiekurven zeigt, daß die beobachteten Oszillationen vom Ellipsoid 3 der Abb. 1 b herrühren.

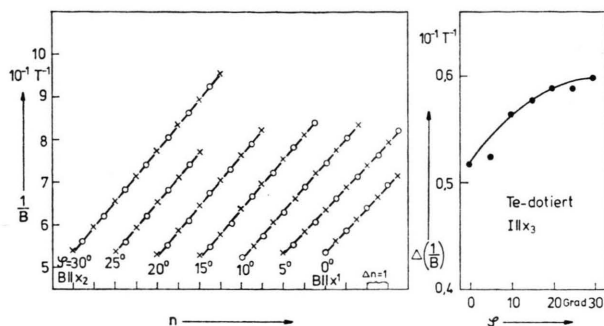


Abb. 9. Lage der Maxima und Minima bezüglich  $1/B$  für wachsende Quantenzahlen  $n$  und Anisotropie der Periodenlänge  $\Delta(1/B)$  für eine Te-dotierte Probe (vgl. Abb. 1 b).

Diese Schubnikow-de Haas-Oszillationen werden hier gemeinsam mit den Ergebnissen für die galvanomagnetischen Effekte bei kleinen Feldern und für die Thermokraft ausgewertet. Für kleine Felder kann von den Gleichungen der Tab. 1 ausgegangen werden. In Tab. 3 sind entsprechende Meßwerte angegeben. Mit der Annahme  $P^{(T)} = P^{(L)} = 0$  und der aus dem Sättigungswert des Hall-Koeffizienten bestimmten Elektronenkonzentration lassen sich die in Tab. 3 eingetragenen Beweglichkeiten und der Kippwinkel der Elektronenellipsoide nach Gl. (7) berechnen. Das Beweglichkeitsverhältnis  $\mu_1 : \mu_2 : \mu_3 = 41 : 1 : 23$  bleibt im ganzen Temperaturbereich nahezu konstant.

Unter der Annahme isotroper Relaxationszeit ist nach Gl. (22) auch das Verhältnis aller Komponenten des inversen Tensors der effektiven Masse  $\hat{a}$  bekannt. Um auch deren absolute Größen zu bestimmen, wurden die Schubnikow-de Haas-Oszillationen

bei 10 K ausgewertet. Die Zyklotronmasse von Ellipsoid 3 mit dem Magnetfeld in Richtung  $\varphi = 30^\circ$  ist nach Gl. (17 b)

$$m_{c3}(\varphi = 30^\circ) = m_0 / \sqrt{\bar{a}_{11} \bar{a}_{33}}. \quad (30)$$

Einsetzen in Gl. (15) liefert:

$$\alpha_{11} \alpha_{33} = (m_0 P_x E_F / e \hbar)^2. \quad (31)$$

Die gemessene Periodenlänge ist  $P_x = 0,598 \cdot 10^{-1} \text{ T}^{-1}$ . Die Fermi-Energie wird aus der Thermokraft zu etwa  $E_F = 90 \text{ meV}$  abgeschätzt, womit auch die starke Entartung des Elektronengases bestätigt wird. Damit ist neben dem Produkt der Beweglichkeiten  $\mu_1 \cdot \mu_3$  auch das Produkt  $\bar{a}_{11} \bar{a}_{33}$  bekannt, und nach der aus Gl. (22) folgenden Beziehung

$$\tau = \frac{m_0}{e} \sqrt{\frac{\mu_1 \mu_3}{\bar{a}_{11} \bar{a}_{33}}} \quad (32)$$

kann die als isotrop angenommene Relaxationszeit bestimmt werden, nämlich  $\tau = 3 \cdot 10^{-13} \text{ sec}$ . Über die Gl. (22) lassen sich dann zunächst alle Komponenten des inversen Tensors der effektiven Massen und nach den Gln. (20) auch die effektiven Massen selbst berechnen, wie sie in Tab. 4 zusammengestellt sind. Die Werte stimmen gut mit anderen Ergebnissen überein<sup>6</sup>.

Tab. 4.

| $\alpha_{ij}$        | $(m_{ij}/m_0)$         |
|----------------------|------------------------|
| $\alpha_{11} = 62,4$ | $(m_{11}/m_0) = 0,016$ |
| $\alpha_{22} = 1,5$  | $(m_{22}/m_0) = 1,1$   |
| $\alpha_{33} = 35,4$ | $(m_{33}/m_0) = 0,048$ |
| $\alpha_{23} = 4,7$  | $(m_{23}/m_0) = 0,15$  |
|                      | $(m_d/m_0) = 0,080$    |

Einen Hinweis auf die Gültigkeit der verschiedenen Bandmodelle können die mit der hier ermittelten Zustandsdichtemasse  $m_d$  und Fermi-Energie  $E_F$  berechneten Elektronenkonzentrationen geben, die für die drei Modelle durch die folgenden Gleichungen gegeben sind. Für die direkte Energielücke  $E_g$  wird dabei der von Tichovolsky und Mavroides<sup>24</sup> für 5,8 At.-% Sb angegebene Wert von etwa 5 meV eingesetzt.

$$\begin{aligned} \text{EP-Modell: } n &= (8\pi/3 h^3) (2 E_F m_d)^{3/2}, & N &= 3 n = 0,78 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}, \\ \text{ENP-Modell: } n &= (8\pi/3 h^3) [2 E_F (1 + E_F/E_g) m_d]^{3/2}, & N &= 3 n = 60 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}, \\ \text{NENP-Modell: } n &= (8\pi/3 h^3) (1 + 6 E_F/5 E_g) (2 E_F m_d)^{3/2}, & N &= 3 n = 17 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}. \end{aligned}$$

Die aus dem Hall-Koeffizienten bestimmte Konzentration  $N_{\text{exp}} = 1,58 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  liegt hier am näch-

sten dem nach dem EP-Modell berechneten Wert.



### 3.3. Sn-dotierte Proben

Aus Sn-dotiertem Material wurden entsprechend drei Proben mit den Längsachsen parallel zu der Bisektrix, der binären und der trigonalen Achse präpariert. Infolge der Akzeptordotierung wird das Fermi-Niveau unter den drei Bandkanten erwartet, wodurch bei tiefen Temperaturen hauptsächlich die leichten und schweren Löcher zum Leitungsmechanismus beitragen (vgl. Abbildung 1 e).

Der Hall-Koeffizient zeigt bei tiefen Temperaturen jeweils das erwartete positive Vorzeichen, wofür in Abb. 10 Ergebnisse für die  $x_2$ - und die  $x_3$ -orien-

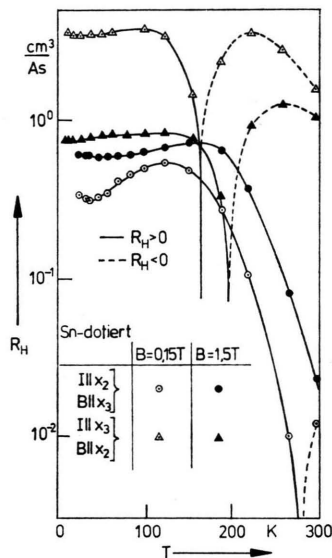


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit des Hall-Koeffizienten  $R_H$  für Sn-dotierte Proben.

tierte Probe als Beispiele dargestellt sind. Der Verlauf der Hall-Koeffizienten ist auf Grund der verschiedenen Beweglichkeiten der Ladungsträger qualitativ erklärbar, wenn man außerdem noch annimmt, daß die Konzentration der leichten Löcher sich mit der Temperatur relativ stark, die Konzentration der schweren Löcher sich relativ wenig ändert oder näherungsweise konstant bleibt und der Einfluß der Elektronen im  $L_c$ -Band mit wachsender Temperatur zunimmt. Diese Annahme wird durch die unten erfolgende Rechnung gestützt und wäre zu erklären durch einen Anstieg der Kante des  $T_v$ -Bandes mit der Temperatur relativ zu den anderen Bandkanten. Dabei wandert gleichzeitig das Fermi-Niveau z. Tl. mit, denn der Überschuß von Löchern ist durch die Zahl der wirksamen Sn-Akzeptoren gegeben. Schließlich kann das Fermi-Niveau die Unter-

kante des  $L_c$ -Bandes erreichen, das durch Elektronen aus dem  $T_v$ -Band auch schon infolge thermischer Anregung gefüllt wird. Besonders Elektronen und schwere Löcher tragen dann bei höheren Temperaturen zum Leitungsmechanismus bei, der Einfluß der beweglicheren Elektronen beginnt bald zu überwiegen. Der Hall-Koeffizient wird mit wachsender Temperatur negativ. Bei tiefen Temperaturen strebt  $R_H$  mit wachsendem  $B$  nach Abb. 10 für verschiedene Orientierung einem gleichen Grenzwert zu, dessen Vorzeichen und Größe durch die überwiegende Defektelektronenkonzentration bestimmt wird.

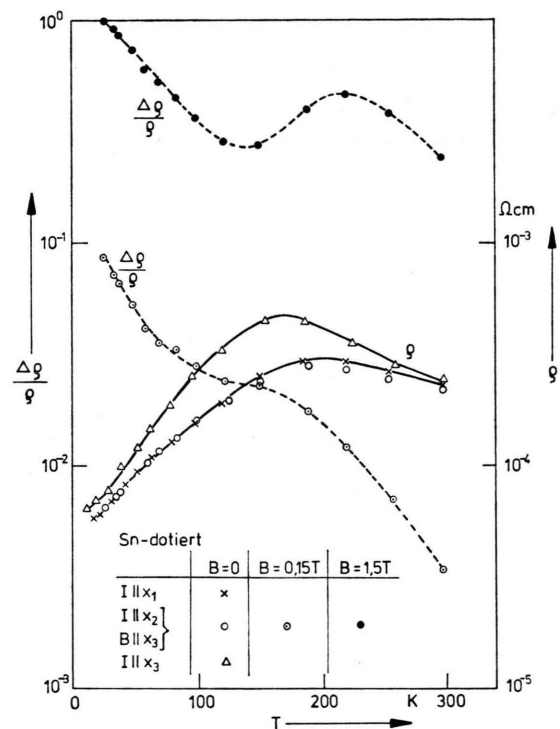


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes  $\rho$  und der magnetischen Widerstandsänderung  $\Delta\rho/\rho$  für Sn-dotierte Proben.

Der elektrische Widerstand steigt nach Abb. 11 zunächst stärker mit der Temperatur an als bei den Te-dotierten Proben (Abbildung 5). Unter den gemachten Annahmen wäre das dadurch zu erklären, daß hier bei den Sn-dotierten Proben neben dem Abfall der Beweglichkeit eine Abnahme der Konzentration der leichten Löcher größerer Beweglichkeit mit steigender Temperatur zu berücksichtigen ist. Wegen  $\nu_3 \ll \nu_1$  ist der Beitrag der schweren Löcher zur Leitfähigkeit in trigonaler Richtung sehr viel

geringer als senkrecht dazu; somit steigt  $\varrho_{33}$  etwas stärker an. Durch den wachsenden Anteil der beweglicheren Elektronen fällt  $\varrho_{33}$  schließlich mit weiter zunehmender Temperatur ab, das so auftretende Maximum bei 160 K fällt mit dem Vorzeichenwechsel von  $\varrho_{231}$  zusammen. Für  $\varrho_{11}$  tritt das Maximum erst bei 200 K auf, der stärkere Einfluß der Elektronen macht sich erst bei höherer Temperatur bemerkbar.

In Abb. 11 ist auch die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Widerstandsänderung am Beispiel der  $x_2$ -orientierten Probe dargestellt. Da in die magnetische Widerstandsänderung die Beweglichkeiten quadratisch eingehen, leisten besonders bei tiefen Temperaturen die leichten Löcher im  $L_V$ -Band einen starken Beitrag. Für die in Abb. 11 nicht dargestellte  $x_3$ -orientierte Probe ( $\varrho_{3311}$ ) ergibt sich dann eine größere Widerstandsänderung als für die  $x_2$ -orientierte Probe entsprechend den Te-dotierten Proben mit überwiegender Leitung durch Elektronen im  $L_C$ -Band. Mit wachsender Temperatur fällt die magnetische Widerstandsänderung infolge der Abnahme der Beweglichkeit sowie im vorliegenden Fall auch infolge der Abnahme der Konzentration der leichten Löcher im  $L_V$ -Band. Bei etwa 160 K ergibt sich im Gegensatz zu undotierten oder Te-dotierten Proben (vgl. Abb. 2 und 5) z. Tl. ein Minimum und ein Wiederanstieg für  $\Delta\varrho/\varrho$ . Dieser Wiederanstieg wird durch den nun mit zunehmender Temperatur stärker werdenden Einfluß der wachsenden Elektronenkonzentration im  $L_C$ -Band bedingt. Für die mit weiter steigender Temperatur dann wieder erfolgende Abnahme der Widerstandsänderung überwiegt schließlich der allgemeine Beweglichkeitsabfall. Für die Erklärung der stärkeren Ausprägung des Minimums bei Messung in höherem Magnetfeld muß der Einfluß der schweren und der leichten Löcher berücksichtigt werden; hier können Bandverschiebungen im Magnetfeld eine Rolle spielen<sup>25</sup>. Der Unterschied zu den Te-dotierten Proben liegt hier darin begründet, daß bei den Sn-dotierten Proben in einem bestimmten Temperaturgebiet der Einfluß von Elektronen und Löchern vergleichbar wird, bei den Te-dotierten Proben jedoch immer die Elektronen überwiegen, bei tiefen Temperaturen durch ihre Konzentration, bei hohen Temperaturen durch ihre Beweglichkeit.

Für die  $x_1$ -orientierte Probe bleibt ebenso wie für die in Abb. 12 dargestellte  $x_2$ -orientierte Probe eine quadratische Magnetfeldabhängigkeit der magneti-

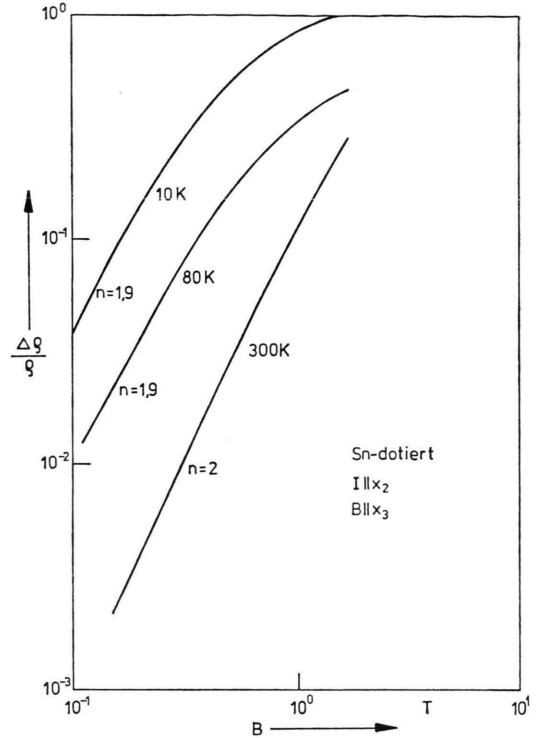


Abb. 12. Magnetfeldabhängigkeit der magnetischen Widerstandsänderung für eine Sn-dotierte Probe.

schen Widerstandsänderung in einem begrenzten Magnetfeldbereich erhalten; das Abknicken der Kurven verschiebt sich mit steigender Temperatur (fallendem  $\mu \cdot B$ ) zu höheren Feldstärken. Für die hier auch nicht dargestellte  $x_3$ -orientierte Probe ist bei 10 und 80 K bereits bei kleinen Feldern  $\Delta\varrho/\varrho \sim B^{1,5}$ , in  $\varrho_{3311}$  gehen größere Beweglichkeitskomponenten stärker ein als in  $\varrho_{1133}$ .

In Abb. 13 ist die Thermokraft in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Magnetfeld dargestellt, und zwar für die  $x_3$ -orientierte Probe. Entsprechende Kurven ergeben sich für die  $x_1$ - und die  $x_2$ -orientierte Probe, nur erfolgt dabei bei den tiefsten Temperaturen ein zweiter Vorzeichenwechsel zu negativen Werten, wie er auch schon für andere Bi-Sb-Legierungen beobachtet wurde<sup>20</sup>. Das positive Vorzeichen der Thermokraft für Sn-dotiertes Material wird durch den überwiegenden Löcher-einfluß bei tiefen Temperaturen verursacht und stimmt mit den Ergebnissen für den Hall-Effekt überein. Für größeres Magnetfeld wird der Null-durchgang in der Temperaturabhängigkeit der Thermokraft zu höheren Temperaturen hin verschoben, der p-Typ-Bereich weiter ausgedehnt. Das hängt im

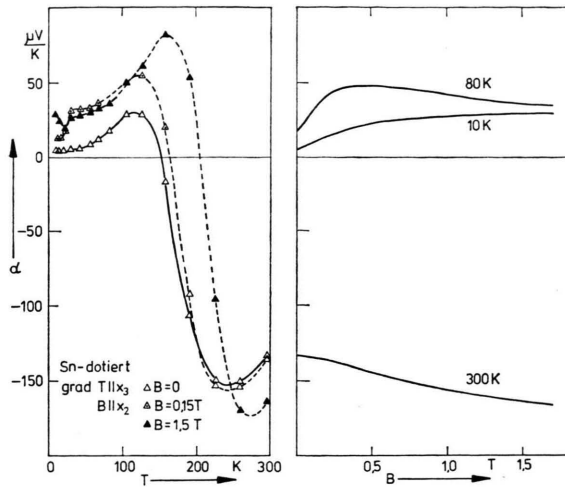


Abb. 13. Temperatur und Magnetfeldabhängigkeit der Thermokraft  $\alpha$  für eine Sn-dotierte Probe.

Übergangsbereich mit der stärkeren Reduzierung der Leitfähigkeit der dort beweglicheren Elektronen zusammen und ist zumindest für kleine Felder mit einer Gleichung der Form 10 erklärbar. Bei 300 K erfolgt im ganzen Magnetfeldbereich eine Zunahme der negativen Thermokraft mit wachsendem Feld. Entsprechend ergibt sich bei 10 K eine Zunahme der positiven Thermokraft, bei 80 K wird ein Maximum durchlaufen.

Für die weitere Auswertung der Messungen wurden auch hier für die bei tiefen Temperaturen p-leitenden Proben wie bei dem Te-dotierten n-Material Quantenoszillationen herangezogen, um entsprechende Aussagen über die weniger untersuchten Defektelektroden zu gewinnen. Da dieser Effekt hier jedoch bei einer anderen Transportgröße, nämlich

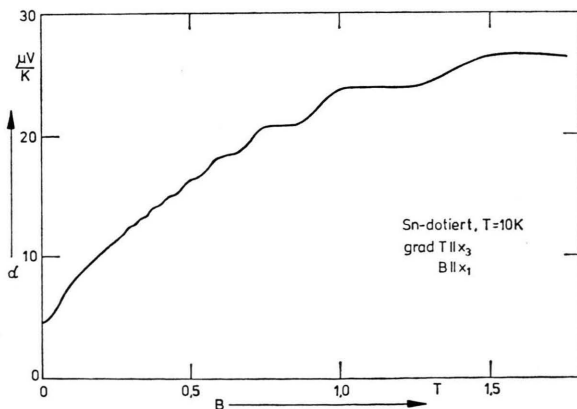


Abb. 14. Thermokraftoszillationen im Magnetfeld für eine Sn-dotierte Probe.

bei der in dieser Arbeit auch untersuchten Thermokraft mit größerer Amplitude in Erscheinung trat, wurden diese Thermokraftoszillationen ausgewertet, wofür in Abb. 14 nur ein typisches Beispiel angegeben ist. Es erfolgten entsprechende Messungen für verschiedene Orientierung des Magnetfeldes: die Ergebnisse erscheinen ausgewertet in Abbildung 15.

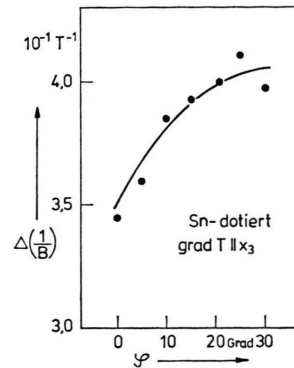


Abb. 15. Anisotropie der Periodenlänge für eine Sn-dotierte Probe (vgl. Abbildung 1 b).

Aus dem Vergleich der bei kleinen Feldstärken bis etwa 0,8 T bestimmten Anisotropiekurve der Periodenlängen mit aus den Gln. (17) bestimmten Kurven folgt, daß die Oszillationen vom Ellipsoid 3 des  $L_V$ -Bandes herrühren. In größeren Feldern erscheinen andere Periodenlängen von anderen Ellipsoiden. Vom  $T_V$ -Band herrührende Oszillationen müssen für  $B \parallel x_3$  isotrope Periodenlängen haben und können damit bei den hier in kleinen Feldern gemessenen Oszillationen ausgeschlossen werden.

Für die Auswertung werden zunächst die Meßergebnisse bei kleinen Magnetfeldern und die für kleine Felder geltenden Gleichungen (Tab. 1) sowie der für große Felder sich ergebende Sättigungswert des Hall-Koeffizienten herangezogen. Dabei kann bei 10 und 80 K mit einem verschwindenden Elektronenanteil, d. h.  $N=0$  gerechnet werden. Damit werden die vier Beweglichkeitskomponenten der leichten Löcher, zwei Beweglichkeitskomponenten der schweren Löcher und die beiden Löcherkonzentrationen bestimmt. Durch Variation der eingesetzten Unbekannten und Vergleich der so berechneten mit den experimentell bestimmten Größen wurde eine möglichst gute Näherungslösung gesucht. Tabelle 5 gibt die so erhaltenen Ergebnisse für die Defektelektroden der p-dotierten Proben wieder.

Die Ergebnisse zeigen die größeren Beweglichkeiten der Löcher im  $L_V$ -Band verglichen mit denen im

Tab. 5.

|                                   |  | 10 K   |          | 80 K   |             |
|-----------------------------------|--|--------|----------|--------|-------------|
|                                   |  | exper. | berechn. | exper. | berechn.    |
| $\lim_{B \rightarrow \infty} R_H$ | $[\text{cm}^3/\text{As}]$  | 0,64   | 0,64     | 0,68   | 0,68        |
| $\sigma_{11}$                     | $[10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$                                      | 1,718  | 1,706    | 0,768  | 0,766       |
| $\sigma_{33}$                     | $[10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$                                      | 1,558  | 1,522    | 0,507  | 0,514       |
| $\sigma_{231}$                    | $[10^8 \text{A} \cdot \text{cm} \cdot \text{V}^{-2} \text{s}^{-1}]$      | 9,376  | 9,520    | 1,429  | 1,429       |
| $\sigma_{123}$                    | $[10^8 \text{A} \cdot \text{cm} \cdot \text{V}^{-2} \text{s}^{-1}]$      | 1,094  | 1,099    | 0,267  | 0,278       |
| $\sigma_{1122}$                   | $[10^{12} \text{A} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{V}^{-3} \text{s}^{-2}]$ | 94,56  | 91,20    | 11,18  | 6,432       |
| $\sigma_{1133}$                   | $[10^{12} \text{A} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{V}^{-3} \text{s}^{-2}]$ | 8,32   | 4,064    | 1,189  | 0,192       |
| $\sigma_{3311}$                   | $[10^{12} \text{A} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{V}^{-3} \text{s}^{-2}]$ | 111,84 | 108,96   | 12,08  | 11,856      |
| $P(L)$                            | $[10^{19} \text{cm}^{-3}]$   |        | 0,078    |        | 0,034       |
| $P(T)$                            | $[10^{19} \text{cm}^{-3}]$   |        | 0,90     |        | 0,89        |
| $\lambda_1$                       | $[10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}]$   |        | 12,9     |        | 6,1         |
| $\lambda_2$                       | $[10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}]$   |        | 0,35     |        | 0,08        |
| $\lambda_3$                       | $[10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}]$   |        | 11,5     |        | 8,4         |
| $\lambda_4$                       | $[10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}]$   |        | 0,8      |        | 0,5         |
| $\nu_1$                           | $[10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}]$   |        | 0,61     |        | <b>0,42</b> |
| $\nu_3$                           | $[10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}]$   |        | 0,06     |        | 0,04        |
| $\theta$                          | $[\text{Grad}]$  |        | 4,1      |        | 3,4         |

$T_V$ -Band. Die Beweglichkeitsverhältnisse ändern sich etwas mit der Temperatur. Eventuell können die Werte bei 80 K schon durch Elektronenanteile verfälscht werden. Die Ergebnisse liefern eine klare Abnahme der Konzentration der Löcher im  $L_V$ -Band mit der Temperatur, während die um eine Größenordnung höhere Konzentration im  $T_V$ -Band relativ unverändert bleibt, womit obige Annahme bestätigt würde.

Da die Thermokraft für die Sn-dotierten Proben bei tiefen Temperaturen eventuell durch Störbandeinflüsse geändert wird, wurde hier nicht wie oben bei den Te-dotierten Proben aus der Thermokraft das Fermi-Niveau  $E_F$  und daraus die Relaxationszeit berechnet. Für eine näherungsweise Berechnung der effektiven Massen wurde für die Löcher eine isotrope Relaxationszeit mit dem oben für Elektronen in gleich stark mit Te dotierten Proben berechneten Wert angenommen. Mit Gl. (22) ergeben sich dann die Komponenten des inversen Tensors der effektiven Massen und über die Gl. (20) die effektiven Massen selbst, wie sie in Tab. 6 angegeben sind.

Tab. 6.

| leichte Löcher    |                       | schwere Löcher    |                      |
|-------------------|-----------------------|-------------------|----------------------|
| $\alpha_{ij}$     | $(m_{ij}/m_0)$        | $\beta_{ij}$      | $(M_{ij}/m_0)$       |
| $\alpha_{11}=244$ | $(m_{11}/m_0)=0,0041$ | $\beta_{11}=11,6$ | $(M_{11}/m_0)=0,086$ |
| $\alpha_{22}=6,6$ | $(m_{22}/m_0)=0,18$   | $\beta_{33}=1,1$  | $(M_{33}/m_0)=0,92$  |
| $\alpha_{33}=218$ | $(m_{33}/m_0)=0,0055$ |                   | $(M_d/m_0)=0,19$     |
| $\alpha_{23}=15$  | $(m_{23}/m_0)=0,013$  |                   |                      |
|                   | $(m_d/m_0)=0,015$     |                   |                      |

Die Werte für das  $T_V$ -Band stimmen ungefähr mit den von Galt und Mitarb.<sup>26</sup> aus Zyklotron-Absorptionsmessungen in reinem Wismut gewonnenen überein. Für die effektiven Massen der leichten Löcher im  $L_V$ -Band ergeben sich dabei noch kleinere Werte als für die Elektronen im  $L_C$ -Band. Vergleichbare Messungen für die leichten Löchermassen sind z. B. von Morimoto und Takamura<sup>12</sup> für Sn-dotiertes Bi und von Oelgart und Herrmann<sup>7</sup> für Sn-dotierte Bi-Sb-Legierungen etwas größerer Sb-Konzentration bekannt. Hier ergeben sich einige Abweichungen.

Nach Gl. (31) folgt dann mit der aus den Thermokraftoszillationen bei 10 K ermittelten Periode  $P_{x_2}$  das Fermi-Niveau für die leichten Löcher im  $L_V$ -Band mit einem Wert von  $E_{FL}=65 \text{ meV}$ . Übernehmen wir von Lerner, Cuff und Williams<sup>2</sup> und Golin<sup>3</sup> für die Überlappung von  $L_C$ - und  $T_V$ -Band einen Wert von etwa 11 meV, so folgt unter Berücksichtigung einer direkten Energielücke von 5 meV für die Fermi-Energie der schweren Löcher im  $T_V$ -Band ein Wert von  $E_{FT}=81 \text{ meV}$  (vgl. Abbildung 1 e).

Aus der für ein EP-Modell geltenden Gleichung für die Löcherkonzentration pro Ellipsoid

$$p = (8\pi/3 h^3) (2 E_F m_d)^{3/2}$$

können die Konzentrationen der Ladungsträger berechnet werden; es ergeben sich für die leichten bzw. schweren Löcher die Werte:

$$P(L) = 3 p^{(L)} = 0,042 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{bzw. } P(T) = 1 p^{(T)} = 0,86 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}.$$



Der für  $P^{(L)}$  erhaltene Wert weicht nahezu ebenso stark wie der entsprechend berechnete für die Elektronenkonzentration vom experimentell aus dem Hall-Koeffizienten bestimmten ab. Bei Fermi-Energien der gleichen Größenordnung kann das als ein Hinweis auf entsprechende Banddeformationen angesehen werden. Für die schweren Löcher ist der

Unterschied der beiden Werte kleiner. Das  $T_V$ -Band wird hier durch das elliptisch-parabolische Modell hinreichend gut beschrieben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Sachbeihilfen.

- <sup>1</sup> A. L. Jain, Phys. Rev. **114**, 1518 [1959].
- <sup>2</sup> L. S. Lerner, K. F. Cuff u. L. R. Williams, Rev. Mod. Phys. **40**, 770 [1968].
- <sup>3</sup> S. Golin, Phys. Rev. **176**, 830 [1968].
- <sup>4</sup> C. B. Thomas u. H. J. Goldsmid, J. Phys. C **3**, 696 [1970].
- <sup>5</sup> V. M. Grabov, G. A. Ivanov u. V. S. Ponaryadov, Sov. Phys. Solid State **12**, 213 [1970].
- <sup>6</sup> D. Schneider, Z. Naturforsch. **27a**, 250 [1970].
- <sup>7</sup> G. Oelgart u. R. Herrmann, Phys. Stat. Sol. (b) **61**, 137 [1974].
- <sup>8</sup> S. Bhagavantam, Crystal Symmetry and Physical Properties, Academic Press, London 1966.
- <sup>9</sup> T. Okada, J. Phys. Soc. Jap. **12**, 1327 [1957].
- <sup>10</sup> B. S. Chandrasekhar, J. Phys. Chem. Solids **11**, 268 [1959].
- <sup>11</sup> R. N. Zitter, Phys. Rev. **127**, 1471 [1962].
- <sup>12</sup> T. Morimoto u. J. Takamura, J. Phys. Soc. Jap. **22**, 89 [1967].
- <sup>13</sup> J. A. Swanson, Phys. Rev. **99**, 1799 [1955].
- <sup>14</sup> J. S. Blakemore, Semiconductor Statistics, Pergamon Press, Oxford 1962.
- <sup>15</sup> L. M. Roth u. P. N. Argyres, Semiconductors and Semimetals, Vol. 1, Academic Press, New York 1966, S. 159.
- <sup>16</sup> J. Ketterson u. J. Eckstein, Phys. Rev. **132**, 1885 [1963].
- <sup>17</sup> B. Lax, J. G. Mavroides, H. J. Zeiger u. K. J. Keyes, Phys. Rev. Letters **5**, 241 [1960].
- <sup>18</sup> M. H. Cohen, Phys. Rev. **121**, 387 [1961].
- <sup>19</sup> P. Cucka u. C. S. Barrett, Acta Cryst. **15**, 865 [1962].
- <sup>20</sup> B. Fay u. G. Schneider, Z. Naturforsch. **26a**, 1459 [1971].
- <sup>21</sup> J. Neisecke u. G. Schneider, Z. Naturforsch. **26a**, 1309 [1971].
- <sup>22</sup> M. E. Ertl, D. W. Hazelden u. H. J. Goldsmid, Proc. Semicond. Conf., Exeter 1962.
- <sup>23</sup> C. F. Gallo, B. S. Chandrasekhar u. P. H. Sutter, J. Appl. Phys. **34**, 144 [1963].
- <sup>24</sup> E. J. Tichovolsky u. J. G. Mavroides, Sol. State Comm. **7**, 927 [1969].
- <sup>25</sup> N. B. Brandt, E. A. Svistova u. M. V. Semenov, Sov. Phys. JETP **32**, 238 [1971].
- <sup>26</sup> J. K. Galt, W. A. Yager, R. R. Merritt, B. B. Cetlin u. A. D. Brailsford, Phys. Rev. **114**, 1396 [1959].