

Ніколаєва А.О.,^{1,2} Конопко Л.А.,^{1,2} Бодюл П.П.,¹ Цуркан А.К.¹

¹Інститут електронної інженерії і нанотехнологій ім. Д. Гіцу, АНМ,
вул. Академії, 3/3, Кишинів, MD-2028, Молдова;

²Міжнародна лабораторія сильних магнітних полів і низьких температур,
вул. Гаявицька, 95, Вроцлав, 53-421, Польща

ОСОБЛИВОСТІ ДИФУЗІЙНОЇ ТЕРМОЕРС ПРИ ДОМІШКОВОМУ ЕЛЕКТРОННОМУ ТОПОЛОГІЧНОМУ ПЕРЕХОДІ В СИЛЬНОЛЕГОВАНИХ НИТКАХ БІСМУТУ

У роботі проведена серія досліджень диференціальної термоЕРС і опору в інтервалі температур 4.2-300 К зразків у вигляді монокристалічних ниток Bi у скляній оболонці сильнолегованого акцепторною домішкою Sn. Виявлена аномалія у вигляді потрійної зміни знака в температурних залежностях термоЕРС (T). Ефект трактується з погляду домішкового електронного топологічного переходу (ЕТП) – виникнення Σ зони при сильному легуванні ниток вісмуту акцепторною домішкою Sn. Методом вимірювання осциляцій Шубнікова де Гааза в головних кристалографічних напрямках у паралельному ($H \parallel I$) і перпендикулярних ($H \perp I$) напрямках були розраховані основні параметри діркових поверхонь Фермі в точках T і L зони Бріллюена, що дозволило оцінити концентраційне й енергетичне положення Σ зони в Bi і підтвердити, що аномалії, спостережувані на традиційних залежностях дифузійної термоЕРС є характерними ознаками ЕТП. Ефект може бути використаний для виявлення ЕТП у випадках, коли дослідження поверхні Фермі осциляційними методами неможливе, наприклад, при сильному легуванні й в області високих температур.

Ключові слова: електронні топологічні переходи, осциляції Шубнікова де Гааза, дифузійна термоЕРС, нитки легованого бісмуту.

This paper presents a series of investigations of differential thermopower and resistance in the temperature range of 4.2 – 300 K of samples shaped as glass-coated single-crystal Bi wires heavily doped with Sn acceptor impurity. An anomaly in the form of a triple sign change in the temperature dependences of thermopower $\alpha(T)$ is detected. The effect is treated in terms of impurity electron topological transition (ETT), i.e. origination of Σ -band by doping bismuth wires with Sn acceptor impurity. The method of measuring Shubnikov-de-Haas oscillations in the main crystallographic directions in parallel ($H \parallel I$) and perpendicular ($H \perp I$) directions was used to calculate the basic parameters of hole Fermi surfaces at points T and L of the Brillouin zone, which made it possible to estimate the concentration and energy position of Σ -band in Bi and confirm that anomalies observed on traditional dependences of diffusion thermopower are specific features of ETT. The effect can be used for the discovery of ETT in the cases when research on the Fermi surface by oscillation methods is impossible, for instance, with heavy doping and in high-temperature region.

Key words: electronic topological transitions, Shubnikov-de-Haas oscillations, diffusion thermopower, doped bismuth wires.

Вступ

Кінетичні й термодинамічні характеристики твердих тіл багато в чому визначаються формою поверхні Фермі (ПФ), тому що носії струму розташовані у фермієвському шарі, перебувають ближче всього до незайнятих станів і внаслідок цього найбільш ефективні.

При накладанні різних екстремальних зовнішніх впливів — введення ізовалентної і легуючої домішок, всебічного стискування й одноосьових деформацій і т.д. — поверхня Фермі може змінюватися не тільки кількісно, зменшуючись або збільшуючись в об'ємі, але і якісно. Тоді топологія цієї поверхні стає зовсім іншою. Якісні зміни топології поверхні Фермі можуть відбуватися як при зміні складу, наприклад при легуванні, так і при постійному складу, наприклад під тиском.

Густина енергетичних станів $\nu(\varepsilon) = dN(E)/dE$ електронів провідності пов'язана з формою ізоенергетичних поверхонь у просторі імпульсів $E(p) = E$. Як було показано Ліфшицем [1], кореневою особливістю у густині енергетичних станів електронів провідності $\nu(\varepsilon) = dN(E)/dE$, що має місце при певних критичних значеннях енергії $E = E_k$, при яких відбувається зміна топології ПФ, приводить до появи при низьких температурах аномалій в ряді термодинамічних і кінетичних характеристик металів.

У більшості металів значення критичної енергії E_k , у якій відбувається зміна топології ПФ, розташоване досить далеко від хімічного потенціалу електронів μ і про наявність особливих точок E_k можна судити по рентгенівських спектрах. Однак, якщо існує який-небудь неперервно змінний параметр, при зміні якого різниця $(\mu - E_k)$ проходить через нуль, тобто міняється топологія граничної поверхні Фермі, то особливості спектральної густини $\nu(E)$ й динаміки електронів поблизу «критичної» поверхні $E(p) = E_k$ приводять до своєрідних аномалій термодинамічних і кінетичних характеристик електронного газу в металі. Таким безперервним параметром може бути рівень легування донорними або акцепторними домішками.

У роботі [2] методом псевдопотенціалу були проведені розрахунки для ЕТП типу "утворення порожнини" і "утворення перемички" у системі сплавів $Li_{1-x}Mg_x$. Була звернена увага на те, що в критичній точці E_k , поряд з кореневою особливістю в густині станів $\nu(E)$, є аналогічна особливість у довжині вільного пробігу електронів l . Згідно з роботою [3] особливість має місце в часі релаксації τ , тому при розгляді аномалій у кінетичних характеристиках слід говорити не про особливості в довжині вільного пробігу електронів, а про особливості в часі релаксації.

Різні кінетичні коефіцієнти, зокрема електропровідність σ_e й теплопровідність χ , дорівнюють інтегралам від векторної довжини вільного пробігу $\vec{l}(\vec{p})$ по ПФ із різними ваговими функціями, і, отже, усі вони містять особливість виду $(\pm Z)^{1/2} \Theta(\pm Z)$, де $\Theta(Z) = 0$ при $Z > 0$ й $\Theta(Z) = 1$ при $Z < 0$.

Враховуючи вираз для електронної частини термоЕРС α_e [4]:

$$\alpha_e = \frac{\pi^2 T}{3e} \cdot \left. \frac{\partial \ln \sigma_e(E)}{\partial E} \right|_{E=E_F} \quad (1)$$

автори роботи [2, 5] вперше вказали на той факт, що аномалія в α_e повинна бути виражена найбільш різко:

$$\alpha_e \sim (\pm Z)^{-1/2} \cdot \Theta(\pm Z). \quad (2)$$

При $Z < 0$ термоЕРС у точці ЕТП сильно зростає, і цей ріст обмежений лише розмиттям переходу. Bi має дуже малі характерні енергії. Володіючи малими характерними енергіями, Bi є представником речовин, енергетичний спектр яких надзвичайно чутливий до різних зовнішніх впливів: магнітного поля, всебічного стискування, одноосьових деформацій, введення легуючих і ізовалентних домішок. За допомогою зовнішніх впливів у Bi можна реалізувати всілякі, унікальні випадки взаємного розташування L і T зон по відношенню однієї до іншої й до граничної енергії заповнення.

У масивних зразках Bi і $Bi_{1-x}Sb_x$ з домішками, у роботі [6] було показано, що відповідно до теорії, кінетичні характеристики- опір і термоЕРС проявляють аномальну поведінку при ЕТП, причому аномалія термоЕРС, що має вигляд асиметричного піка, особливо яскраво виражена. Всебічне дослідження аномалій термоЕРС і опору при ЕТП усіх можливих типів, надійно рееструвалося за допомогою квантових осциляцій ШДГ.

Становило інтерес досліджувати особливості дифузійної термоЕРС при ЕТП у нитках сильнолегованого акцепторними домішками ниток Bi з метою виявлення важкої Σ зони.

Зразки, експеримент

Тонкі монокристалічні нитки отримувались литтям з рідкої фази по методу Улитовського [7, 8].

При литті тонких ниток бісмуту і його сплавів вихідним матеріалом служив монокристалічний злиток відповідної сполуки, отриманий методом зонної перекристалізації.

Для одержання легованих Sn ниток Bi , були синтезовані сплави $Bi-0.3$ ат. %, 0.07 і 0.05 ат. % Sn . Нитки з концентраціями 0.1 ат. %, 0.15 ат. % і 0.2 ат. % Sn отримувались розведенням сплавів, що містили 0.3 ат. % Sn . Для цієї мети в скляну трубку із запаєним дном розміщувався сплав $Bi-0.3$ ат. % Sn у декілька грамів, у який додавався чистий бісмут вагою в розрахунковій кількості, необхідній для одержання потрібної концентрації донорної домішки.

Кристалізація жили мікродроту з бісмуту і його сплавів протікає при сильному переохолодженні розплаву на фронті кристалізації. Так, наприклад, для бісмуту гранична глибина переохолодження настає при швидкості лиття 10 м/с і досягає $40-50^\circ\text{C}$. Сильне переохолодження й високі швидкості кристалізації сприяють росту монокристалічної жили.

Діаметр ниток $d > 1$ мкм вимірювався оптичним мікроскопом Biolam зі збільшенням 1350 , а також визначався розрахунковим шляхом по величині опору при кімнатній температурі й відповідному питомому опору отриманому для більш товстих зразків згідно з

виразом: $d = \sqrt{\frac{4l}{\pi R_{300} \sigma_{300}}}$, де l – довжина зразка, σ_{300} – провідність товстої ($d > 1$ мкм) нитки

сполуки, що відповідає даній кристалографічній орієнтації при 300 К, R – опір зразка при 300 К. Похибка у визначенні діаметра розрахунковим методом становила $\approx 5 - 10\%$.

Контрольні вимірювання діаметрів були зроблені на скануючому (SEM) електронному мікроскопі Vega Tescan 5130 MM.

Тестові вимірювання кристалографічної орієнтації ниток у скляній оболонці були проведені з використанням методу рентгенівської дифракції. Рентгенівська дифракція проводилася в дифрактометрі Xcalibur фірми Oxforddiffraction. Дифракційна картина показала,

що в області засвічення нитки в скляній оболонці (діаметр рентгенівського пучка 0.5 мм) нанопровід є монокристалічним. Прилад дозволив визначити орієнтацію кристалографічних площин кристала щодо його зовнішнього огранювання, що дало можливість визначити параметри ґратки й довести, що напрямок (001) збігається з віссю ниток (рис. 1, вставка).

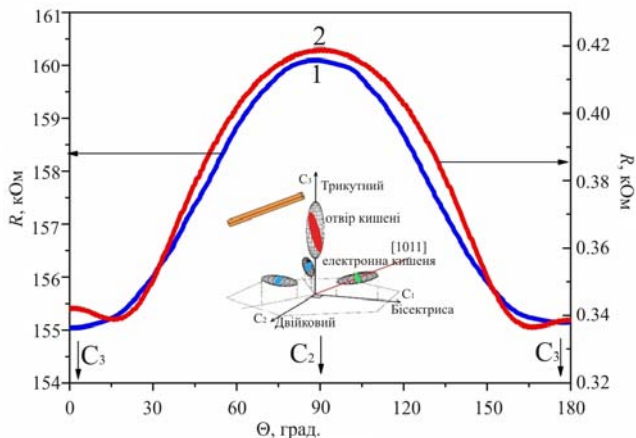


Рис. 1. Діаграма обертання поперечного магнітоопору ниток *Bi*, легованого *Sn*: *Bi*-0,05 ат. % *Sn*, $d=0.6$ мкм, 2. *Bi*-0.1 ат. % *Sn*, $d=1,5$ мкм, $B = 0.5$ Тл, $T = 4.2$ К. Вставка: схематичне зображення ПФ бісмуту щодо осі нитки.

Дослідження кутових діаграм обертання поперечного магнітоопору (КДПМО) (Рис. 1) підтвердили кристалографічну орієнтацію досліджуваних ниток, а також дозволили зразки у вигляді ниток орієнтувати в магнітному полі таким чином, щоб вектор \vec{B} збігався з основними кристалографічними осями зразка. Потім досліджувалися осциляції Шубнікова де Гааза у відповідному напрямку. При $\theta = 0$ (рис. 1) магнітне поле B спрямоване уздовж осі C_3 , а при $\theta = 90^\circ$, $B \parallel$ бінарній осі C_2 .

Виміри проводилися в інтервалі температур 1.5-300 К. Дослідження магнітоопору $R(B)$ і похідної $\delta R/\delta H(B)$ у магнітних полях до 14 Тл при температурах 1.5-4.2 К були проведені в Міжнародній лабораторії сильних магнітних полів і низьких температур, м. Вроцлав, Польща.

Результати й обговорення

У даній роботі досліджувався поздовжній і поперечний магнітоопір і ефект ШдГ у серії зразків у вигляді ниток *Bi*, легованих донорною домішкою олова ≥ 0.3 ат. % *Sn*.

На рис. 2 наведені польові залежності поздовжнього магнітоопору (ПМ) ($B \parallel I$) при 4.2 К ниток *Bi* з різним ступенем легування *Sn*.

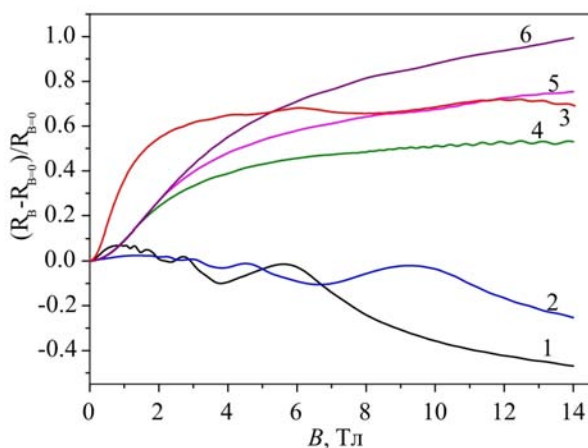


Рис. 2. Польові залежності наведеного ПМ $\Delta R/R(B)$ ($B \parallel I$) при $T = 2.1$ К ниток *Bi-Sn* різної сполуки:
1. *Bi*-0.05 ат. % *Sn*, $d = 0.6$ мкм; 2. *Bi*-0.07 ат. % *Sn*, $d = 0.6$ мкм; 3. *Bi*-0.1 ат. % *Sn*, $d = 1.5$ мкм;
4. *Bi* - 0.15 ат. % *Sn*, $d = 0.4$ мкм; 5. *Bi* - 0.2 ат. % *Sn*, $d = 0.2$ мкм; 6. *Bi* - 0.3 ат. % *Sn*, $d = 1.7$ мкм.

Монотонні криві поздовжнього магнітоопору $\Delta R/R(B)$ проявляють істотну залежність від ступеня легування. У нитках $Bi - 0.05$ ат. % Sn і $Bi - 0.07$ ат. % Sn спостерігається ефект негативного магнітоопору, коли діаметр ниток менший 1 мкм (криві 1, 2 рис. 2). Наявність негативного магнітоопору в сукупності з утворенням максимуму на $R(B)$ у слабких магнітних полях обумовлена, у першу чергу, проявом гальваномагнітного розмірного ефекту (ГМРЕ), виявленого раніше в тонких нитках чистого Bi і сплавах $Bi-Sn$ з концентрацією Sn до 0.025 ат.% [8, 9].

При подальшому легуванні $N > 0.07$ ат. % Sn ефект негативного магнітоопору зникає й не проявляється навіть при діаметрах 200 нм (крива 5 рис. 1).

У сильнолегованих нитках $Bi_{1-x}Sn_x$ в області слабких магнітних полів спостерігається квадратичний ріст опору, після чого слідує область насичення в сильних магнітних полях до 14 Тл з виходом на слабкий лінійний ріст тільки у ниток з максимальним ступенем легування $Sn - 0.3$ ат. % (крива 6 рис. 2).

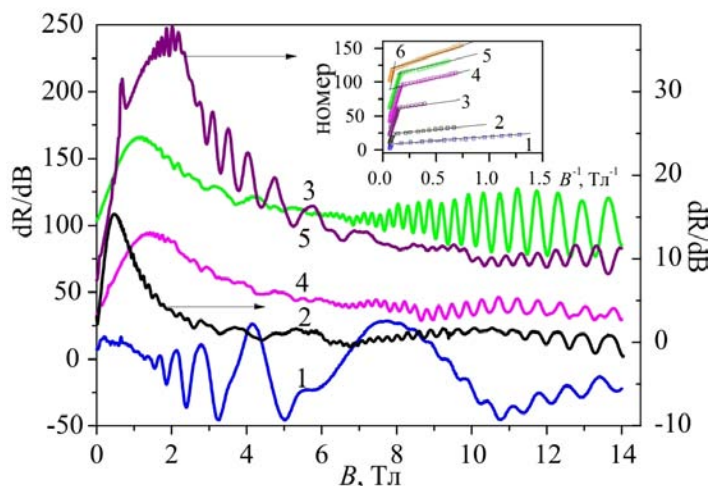


Рис. 3. Польові залежності похідної ПМ $dR/dB(B)$ ($B \parallel I$) при $T = 2.1$ К ниток $Bi-Sn$ різного складу:
 1. $Bi - 0.07$ ат. % Sn , $d = 0.6$ мкм; 2. $Bi - 0.1$ ат. % Sn , $d = 1.5$ мкм; 3. $Bi - 0.15$ ат. % Sn , $d = 0.4$ мкм;
 4. $Bi - 0.2$ ат. % Sn , $d = 0.2$ мкм; 5. $Bi - 0.3$ ат. % Sn , $d = 1.7$ мкм.

Вставка: залежності умовного квантового номера n максимумів і мінімумів ШдГ осциляцій ПМ від зворотного магнітного поля $n(B^{-1})$.

У всіх досліджених ниток у поздовжньому магнітному полі реєструвалися Шубніковські осциляції від носіїв заряду в точках L і T наведеної зони Бріллюена в інтервалі магнітних полів до 14 Тл та інтервалі температур $2.1 < T < 4.2$ К. У ниток $Bi - 0.05$ ат. % Sn і $Bi - 0.07$ ат. % Sn як на $R(B)$, так і на $dR/dB(B)$ (рис. 3) амплітуда осциляцій ШдГ від легких дірок в L у слабких магнітних полях досить велика навіть на $R(B)$, незважаючи на зменшення часу релаксації при легуванні.

Вставка на рис.3 ілюструє залежності періодів ШдГ осциляцій $\Delta_1(B^{-1})$ від T й $\Delta_2(B^{-1})$ від $L_{2,3}$ дірок, розраховані з лінійних залежностей квантового номера n осциляцій ШдГ від зворотного поля $n(B^{-1})$ при різних концентраціях Sn (в ат. %).

Період ШдГ осциляцій від T дірок змінюється практично на порядок від значення $\Delta(B^{-1}) = 0.58 \cdot 10^{-5} \text{ E}^{-1}$ для чистого Bi до значення $0.055 \cdot 10^{-5} \text{ E}^{-1}$ для сполуки $Bi - 0.05$ ат. % Sn . Подальше зростання домішки Sn до 0.3 ат. % приводить до плавного зменшення періоду ШдГ осциляцій до значення $0.032 \cdot 10^{-5} \text{ E}^{-1}$ для нитки $Bi - 0.3$ ат. % Sn .

Аналогічні дослідження польових залежностей поперечного магнітоопору й ШдГ осциляцій ниток усіх досліджуваних сполук були проведені в перпендикулярних магнітних полях коли $B \parallel C_2$ ($B \perp I$) і $B \parallel C_3$ ($B \perp I$) (рис. 4).

У поперечнім магнітнім полі при $B \parallel C_2$ у слабких магнітних полях спостерігається квадратичний ріст опору, що переходить до насичення в сильних магнітних полях на $R(B)$ у слабологованих нитках Bi і до лінійного зростання опору в сильнолегованих нитках Bi (криві 4, 5, 6 рис.4). Максимальне зростання опору на 140 – 150% у магнітних полях до 14 Тл має місце в нитках сплавів $Bi - 0.15$ ат. % $Sn - Bi - 0.2$ ат. % Sn (криві 4, 5), яке вповільнюється при подальшому легуванні до 0.3 ат. % Sn (крива 6).

У сильних магнітних полях спостерігаються осциляції від максимального перетину T дірок. Зі збільшенням концентрації Sn область існування ШдГ осциляцій різко зміщується в область сильних магнітних полів, ілюструючи факт зростання концентрації T дірок. І для складів > 0.1 ат. % Sn магнітні поля до 14 Тл є недостатніми для виявлення ШдГ осциляцій від максимального перетину T дірок, область їх існування зміщується в магнітні поля > 14 Тл.

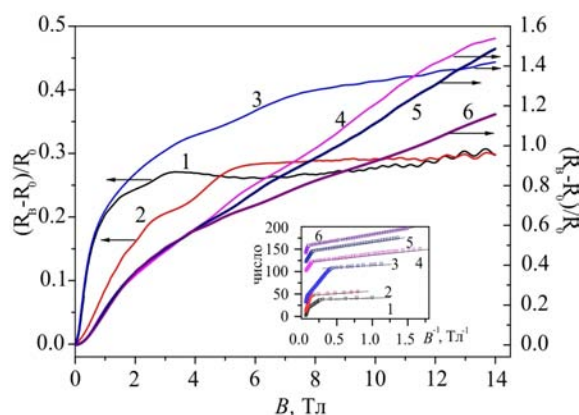


Рис. 4. Польові залежності наведеного поперечного магнітоопору $\Delta R/R(B)$ ($B \parallel C_2$) при $T = 2.1$ К ниток $Bi-Sn$ різної сполуки: 1. $Bi-0.05$ ат. % Sn , $d = 0,6$ мкм; 2. $Bi-0.07$ ат. % Sn , $d = 0,6$ мкм; 3. $Bi-0.1$ ат. % Sn , $d = 1.5$ мкм; 4. $Bi-0.15$ ат. % Sn , $d = 0.4$ мкм; 5. $Bi-0.2$ ат. % Sn , $d = 0.2$ мкм; 6. $Bi-0.3$ ат. % Sn , $d = 1.7$ мкм. Вставка: залежності умовного квантового номера n максимумів і мінімумів ШдГ осциляцій від зворотного магнітного поля $n(B^{-1})$.

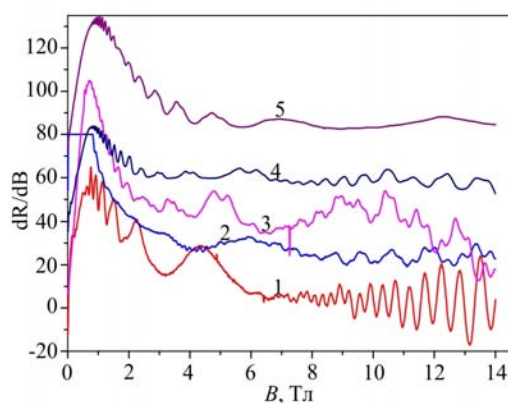


Рис. 5. Польові залежності похідної поперечного магнітоопору $dR/dB(B)$ ($B \parallel C_2$) при $T = 2.1$ К ниток $Bi-Sn$ різної сполуки: 1. $Bi-0.07$ ат. % Sn , $d = 0.6$ мкм; 2. $Bi-0.1$ ат. % Sn , $d = 1.5$ мкм; 3. $Bi-0.15$ ат. % Sn , $d = 0.4$ мкм; 4. $Bi-0.2$ ат. % Sn , $d = 0.2$ мкм; 5. $Bi-0.3$ ат. % Sn , $d = 1.7$ мкм.

У даному напрямку добре видно ШдГ осциляції від максимального перерізу L_1 дірок і середніх перерізів $L_{2,3}$ діркових еліпсоїдів симетрично розташованих відносно магнітного поля $B \parallel C_2$.

Як і для випадку $B \parallel I$ найбільша зміна періодів ШдГ осциляцій як від L – дірок, так і від T – дірок спостерігалася в області концентрацій від чистого Bi до 0.05 ат. % Sn . Зміна періоду ШдГ осциляцій від максимального перерізу L – дірок відбувається більш плавно.

При $B \parallel C_3$ ($B \perp I$) спостерігалися ШдГ осциляції від екстремального перетину поверхні Фермі T дірок, близького до мінімального й від перерізу L дірок, близького до максимального (рис.6, 7).

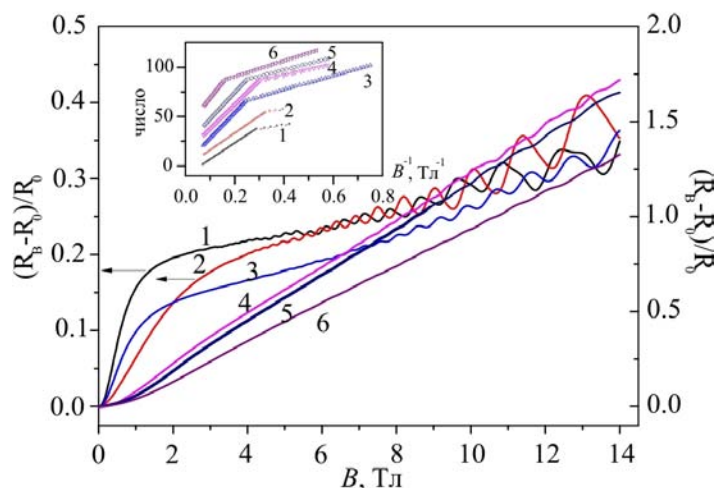


Рис. 6. Польові залежності наведеного поперечного магнітоопору $\Delta R/R(B)$ ($B \parallel C_3$) при $T = 2.1$ К ниток $Bi-Sn$ різної сполуки: 1. $Bi-0.05$ ат. % Sn , $d = 0,6$ мкм; 2. $Bi-0.07$ ат. % Sn , $d = 0.6$ мкм; 3. $Bi-0.1$ ат. % Sn , $d = 1.5$ мкм; 4. $Bi-0.15$ ат. % Sn , $d = 0.4$ мкм; 5. $Bi-0.2$ ат. % Sn , $d = 0.2$ мкм; 6. $Bi-0.3$ ат. % Sn , $d = 1.7$ мкм. Вставка: залежності умовного квантового номера n максимумів і мінімумів ШдГ осциляцій від оберненого магнітного поля $n(B^{-1})$.

Характерною рисою польових залежностей поперечного магнітоопору при $B \parallel C_3$ при 4.2 К є різкий квадратичний ріст опору в слабких магнітних полях і перехід до лінійної залежності в сильних полях. У міру зростання концентрації Sn область лінійного росту опору $R(B)$ зміщується в область більш слабких магнітних полів (криві 3, 4, 5 рис. 6). Як для випадку $B \parallel C_2$ максимальний ріст $R(B)$ спостерігався в нитках Bi з концентрацією 0.15 – 0.2 ат. % Sn .

Збільшення концентрації Sn до 0.3 ат. % приводить до зменшення періодів ШдГ осциляцій приблизно в 4-5 раз.

Сукупність досліджень ШдГ осциляцій у нитках легованих Sn у головних кристалографічних напрямках при температурах 4.2 – 2.1 К дозволили розрахувати основні параметри діркової поверхні в T і електронної в L при легуванні донорною домішкою Sn ниток Bi .

Для досліджуваних у роботі ниток сплавів $Bi_{1-x}Sn_x$, циклотронні маси екстремальних максимальних і близьких до мінімальних перерізів поверхні Фермі в T , розраховувалися з температурної залежності амплітуди осциляцій $R(B)$ при $B \parallel C_2$ і $B \parallel C_3$ у магнітних полях далеких від поля квантової межі, де гармонійна складова осциляцій обмежена першою гармонією.

У випадку коли кінцева температура T_2 у два рази перевершує початкову T_1 : $T_2 = 2T_1$, для циклотронної маси m_c у квазікласичній області магнітних полів використовувався вираз:

$$m_c = \frac{e\hbar B}{2\pi^2 kT_1 c} \cdot \text{Arcch} \frac{A(T_1, B)}{A(T_2, B)}. \quad (3)$$

При $T_D = \text{const}$, $\varepsilon_F = \text{const}$: $A(T_1, B)$ – амплітуда осциляцій у полі B при $T = T_1$ [10].

Результати розрахунків $(m_c^T)_{\max}$ ($B \parallel C_2$) і $(m_c^T)_{\min}$ ($B \parallel C_3$), а так само маси m_c перерізу близьких до максимального в точці T , наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Основні параметри діркової поверхні Фермі в T й діркової поверхні Фермі в L у досліджених ниток $Bi-Sn$ зі стандартною орієнтацією (1011) уздовж осі нитки в паралельнім магнітнім полі ($B \parallel I$).

Склад	d , мкм	$R_{300}/R_{4.2}$	η_{Sn}	дірки в T					дірки в L			
				$\Delta_1(B^{-1})$, 10^5 E^{-1}	f_1^T , Т	m_c^T/m_0	ε_F^T , меВ	P^T , 10^{17} cm^{-3}	$\Delta_2(B^{-1})$, 10^5 E^{-1}	$f_2^{L_{2,3}}$, Т	m_c^L/m_0	P^L , 10^{17} cm^{-3}
$Bi-0.05 \text{ at.} \% Sn$	0.6	4.7	0.85	0.055	181.8	0.195	100	116	1.8	5.5	0.033	7.47
$Bi-0.07 \text{ at.} \% Sn$	0.6	4.14	0.7	0.052	194.1	0.224	103.6	120	1.15	8.7	0.034	14.9
$Bi-0.1 \text{ at.} \% Sn$	1.5	8.8	0.6	0.042	240	0.299	117	160	0.85	11.6	0.054	23.1
$Bi-0.2 \text{ at.} \% Sn$	0.2	6.4	0.4	0.041	243	0.311	122	178	0.42	23.8		67.4
$Bi-0.3 \text{ at.} \% Sn$	1.7	7	0.33	0.036	277	0.336	134	210	0.35	28.5	0.0687	88.3

$\Delta_1(B^{-1})$ – період осциляцій ШдГ від близького до максимального перерізу S_{\max}^T діркової поверхні Фермі в T ($B \parallel I$);

f_1^T – частота осциляцій ШдГ від близького до максимального перерізу S_{\max}^T діркової поверхні Фермі в T ($B \parallel I$);

$\Delta_2(B^{-1})$ – період осциляцій ШдГ від двох еквівалентних середніх перерізів $S_{2,3}^L$ діркових поверхонь Фермі в L ;

$f_2^{L_{2,3}}$ – частота осциляцій ШдГ від двох еквівалентних середніх перерізів $S_{2,3}^L$ діркових поверхонь Фермі в L ;

m_c^T – близька до максимальної циклотронна маса дірок у T ;

m_c^L – циклотронна маса носіїв заряду в L , відповідна до середніх перерізів $S_{2,3}^L$ поверхні Фермі;

ε_F^T – енергія Фермі дірок у T , розрахована у двухзонному наближенні при $\varepsilon_g^T = 200 \text{ меВ}$;

P^T – концентрація носіїв дірок у T ;

P^L – концентрація носіїв дірок в L .

η_{Sn} – коефіцієнт ефективності олова.

Аналогічні розрахунки були проведені й для дірок у точці L зони Бріллюена. У деяких випадках, зокрема в нитках сплавів $Bi - 0.2 \text{ ат.} \% Sn$ і $Bi - 0.3 \text{ ат.} \% Sn$ при $B \parallel C_3$ через аномальну температурну залежність амплітуди ШдГ осциляцій від температури нам не вдалося розрахувати циклотронні маси дірок, що відповідають мініимальному перерізу поверхні Фермі дірок у T .

Температура Дингла T_D як для дірок у T , так і для дірок в L визначалася з відношення амплітуд ШдГ осциляцій двох послідовних значень B_n і B_{n+1} , при яких мають місце мінімуми й максимуми магнітоопору згідно з виразом [4].

Розраховані значення T_D становили 5 – 7 К та не проявляють чіткої залежності від складу області концентрацій > 0.05 ат. % Sn.

Було встановлено, що циклотронні маси дірок у T й дірок в L зростають зі збільшенням легування донорною домішкою Sn. Ця обставина вказує на непараболічність спектра не тільки дірок в L , але й дірок у T . Аналогічний ефект спостерігався в масивних зразках Bi при легуванні оловом до концентрацій, що відповідають положенню рівня Фермі T дірок $\varepsilon_F^T = 90$ меВ [10].

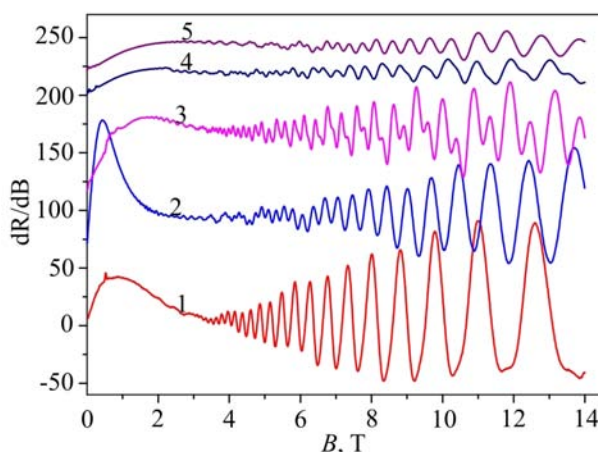


Рис. 7. Польові залежності похідної поперечного магнітоопору $dR/dB(B)$ ($B \parallel C_3$) при $T = 2.1$ К ниток $Bi-Sn$ різної сполуки: 1. $Bi-0.07$ ат. % Sn, $d = 0.6$ мкм; 2. $Bi-0.1$ ат. % Sn, $d = 1.5$ мкм; 3. $Bi-0.15$ ат. % Sn, $d = 0.4$ мкм; 4. $Bi-0.2$ ат. % Sn, $d = 0.2$ мкм; 5. $Bi-0.3$ ат. % Sn, $d = 1.7$ мкм.

Енергія Фермі ε_F^T дірок у T розраховувалася по двухзонній моделі (еліпсоїдальна непараболічна модель) за допомогою виразу [11]:

$$\varepsilon_F^T = \varepsilon_{нар} - \frac{1}{2}\varepsilon_g^T + \left[\varepsilon_{нар}^2 + \left(\frac{1}{2}\varepsilon_g^T \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

$\varepsilon_{нар} = \frac{eh \cdot \Delta_T^{-1}}{2\pi c \cdot m_c^T}$, де $\varepsilon_{нар}$ – енергія в наближенні параболічної зони, ε_F^T – енергія Фермі дірок у T , відрахована від стелі зони в T вниз, m_c^T – мала циклотронна маса T -дірок; ε_g^T – щілина в точці T зони Брілюена, яка згідно [11, 12] рівна 200 меВ; Δ_T^{-1} – величина оберненого періоду осциляцій ШдГ від найменшого перетину діркового еліпсоїда в точці T зони Брілюена.

З розрахованих значень ε_F^T випливає, що при легуванні ниток Bi оловом до 0.3 ат.%, положення рівня Фермі дірок ε_F^T досягає значення ≈ 134 меВ, тобто практично зросло на порядок у порівнянні із чистим бісмутом ($\varepsilon_F^T = 12$ меВ).

Концентрація T дірок розраховувалася за експериментальними даними періодів квантових осциляцій ШдГ з використанням співвідношення [13]:

$$p^T = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2e}{\hbar c} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{1}{\Delta_1 \Delta_2 \Delta_3} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

де $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ – періоди осциляцій ШдГ у трьох головних напрямках еліпсоїда.

У зв'язку з тим, що при дослідженні ШдГ осциляцій при $B \parallel C_3$ реєструвалися осциляції від перерізів близьких до мінімального (тому що вісь нитки становить кут $\sim 20^\circ$ з бісекторною віссю $C_{1/2}$) тобто величина мінімального зворотного періоду T – дірок у нитках визначалася зі

співвідношення $(\Delta_T)_{\min}^{-1} = \frac{(\Delta_T^{-1})^d}{2.5}$, де $(\Delta_T^{-1})^d$ – частота Шубніковських осциляцій дірок у точці T

ниток з орієнтацією (1011) уздовж осі в поздовжньому магнітному полі. При цьому враховувалося, що анізотропія діркової поверхні Фермі в T становить $\frac{S_{\max}}{S_{\min}} = 3.2$ і як було

показано авторами [11] на масивних зразках Bi не міняється при легуванні Sn до концентрації 10^{19} см^{-3} .

Концентрація носіїв L дірок розраховувалася з виразу:

$$\frac{p_{Bi}^L}{p_{alloy}^L} = \frac{(\Delta_1^{-1} \cdot \Delta_2^{-1} \cdot \Delta_3^{-1})_{Bi}^{1/2}}{(\Delta_1^{-1} \cdot \Delta_2^{-1} \cdot \Delta_3^{-1})_{Bi-Sn}^{1/2}} = \left(\frac{\Delta_i^{-1}(Bi)}{\Delta_i^{-1}(Bi-Sn)} \right)^{3/2}. \quad (6)$$

Використовуючи в якості реперної точки концентрацію електронів у вісмуті при $4.2 \text{ K } p = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [13]. При цьому не враховувалася недзеркальність діркового й електронного спектрів у точці L . Така неточність незначно позначається на величині коефіцієнта ефективності олова η_{Sn} , тому що η_{Sn} визначається в основному концентрацією домішкових дірок у T – еліпсоїді.

Відомо, що сумарна концентрація дірок у багатозонних сплавах визначається по концентрації легуючої домішки олова C_{Sn} (ат. %):

$$\Sigma p_i = N_A \cdot \rho_{BiSn} \cdot C_{Sn} \cdot \frac{\eta}{A_{BiSn}} \cdot 100, \quad (7)$$

де N_A – число Авогадро, ρ і A – густина і атомна вага сплаву $BiSn$.

Порівняння концентрації дірок, знайденої зі ШдГ осциляцій і обчислених по концентрації легуючої домішки C_{Sn} для ниток відповідної сполуки дозволило визначити коефіцієнт ефективності η досліджуваних ниток, легуваних оловом. Коефіцієнт η дорівнює відношенню надлишкової концентрації носіїв заряду, створеної домішковими атомами, до загальної концентрації введених атомів домішки. Виявилося, що коефіцієнт ефективності олова в нитках $Bi_{1-x}Sn_x$, отриманих по методу Улітовського в скляній оболонці, зменшується зі збільшенням концентрації Sn від значення 0.85 для ниток $Bi-0.05$ ат. % Sn до 0.3 для ниток $Bi - 0.3$ ат.% Sn і значно перевершує значення η_{Sn} отримані на масивних зразках $Bi_{1-x}Sn_x$ відповідного складу [14-18]. Останнє, імовірно пов'язане з особливостями витягування монокристалічних ниток у скляній оболонці по методу Улітовського. Завдяки високим швидкостям кристалізації нитки з розплаву, який витримується при високій температурі й інтенсивно перемішується електромагнітним полем індуктора високої частоти, домішка Sn рівномірно розподіляється й виключається можливість формування кластерів в об'ємі витягнутої з

розплаву нитки. Тому однорідні монокристалічні нитки $Bi_{1-x}Sn_x$ вдалося одержати до концентрації 0.3 ат. % Sn. Як було показано в роботі [19] наявність домішкових станів у легованих зразках Bi приводить до зменшення коефіцієнта ефективності з підвищенням температури, а при 4.2 К $\eta \approx 1$ і не залежить від концентрації, хоча в експериментах у масивних зразках $\eta \ll 1$.

Температурні залежності приведенного опору $R_T/R_{300}(T)$ ниток легованого оловом бісмуту в інтервалі температур 4.2 – 300 К проілюстровано на рис. 8. Зі збільшенням концентрації Sn більше 0.07 ат. %, криві $R(T)$ пологі й ідентичні аж до концентрації $2.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. При концентраціях Sn 0.07 ат. % розмірний ефект у залежностях $R_T/R_{300}(T)$ проявляється в зсуві максимуму на $R(T)$ в область більш високих температур.

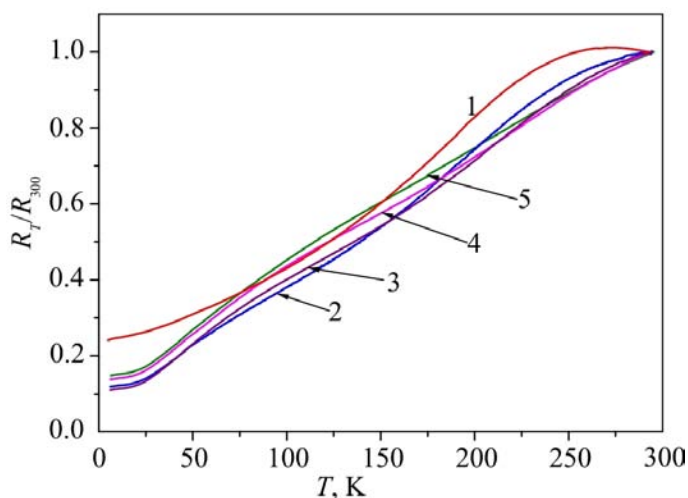


Рис. 8. Температурні залежності відносного опору $R_T/R_{300}(T)$ ниток Bi-Sn: 1. Bi-0.07 ат.% Sn $d = 0.3 \text{ мкм}$, 2. Bi-0.1 ат. % Sn $d = 0.9 \text{ мкм}$, 3. Bi-0.15 ат. % Sn $d = 1.1 \text{ мкм}$, 4. Bi-0.2 ат. % Sn $d = 0.6 \text{ мкм}$, 5. Bi-0.3 ат. % Sn $d = 0.9 \text{ мкм}$.

Температурні залежності термоЕРС $\alpha(T)$ ниток бісмуту, легованого Sn, представлено на рис. 9.

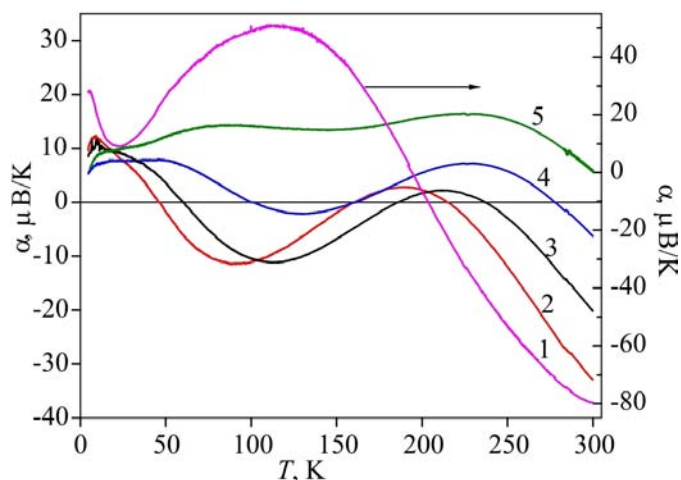


Рис. 9. Температурні залежності термоЕРС $\alpha(T)$ ниток BiSn різних сполук: 1. Bi-0.07 ат. % Sn $d = 1.5 \text{ мкм}$, 2. Bi-0.1 ат. % Sn $d = 0.9 \text{ мкм}$, 3. Bi-0.15 ат. % Sn $d = 1.1 \text{ мкм}$, 4. Bi-0.2 ат. % Sn $d = 0.6 \text{ мкм}$, 5. Bi-0.3 ат. % Sn $d = 0.9 \text{ мкм}$.

Вперше виявлена істотна немонотонна залежність $\alpha(T)$ з потрійною зміною знака термоерс у сильнолегованих сплавах (0.1; 0.15; 0.2 ат.% Sn). У сплавах з концентрацією $2.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (Bi - 0.3 ат. % Sn) термоЕРС має позитивне значення у всьому температурному інтервалі, хоча крива $\alpha(T)$ носить немонотонний характер, зберігаючи особливості кривих 2, 3, 4, що містять зміну знака α (рис. 10).

Температурна залежність $\alpha(T)$ для ниток з концентрацією 0.07 ат.% Sn має позитивний максимум в області температур 180-200 К, після чого термоЕРС зменшується, залишаючись у позитивній області при зниженні температури до 4.2 К (рис. 10).

Аналогічні температурні залежності спостерігалися на масивних зразках $Bi_{1-x}Sn_x$ при концентраціях до 0.26 ат. % Sn [16]. Однак при цьому на масивних зразках не спостерігалася подвійна зміна знаку термоЕРС, хоча загальна тенденція зміни знаку термоЕРС із (-) на (+) при збільшенні концентрації Sn мала місце.

Найцікавішим є ефект потрійної зміни знаку термоЕРС, який спостерігався в нитках $Bi_{1-x}Sn_x$ в інтервалі концентрацій $1.6 \div 1.78 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ з екстремумом негативної полярності на $\alpha(T)$ в області температур 80 – 100 К. При цьому необхідно підкреслити, що в явищах переносу беруть участь тільки дірки (легкі в L і важкі в T) і термоЕРС повинна бути позитивною. Якщо перша зміна знаку при зниженні температури від 300 К (в області високих температур) є закономірним фактом, що є результатом посилення діркового внеску в α при легуванні, то наступна аномальна зміна вимагає спеціального розгляду.

При наявності внеску в термоЕРС двох груп дірок: легких L і важких T або Σ , загальна термоЕРС визначається виразом:

$$\alpha = \frac{\alpha_L \cdot \sigma_L + \alpha_{T,\Sigma} \cdot \sigma_{T,\Sigma}}{\sigma_L + \sigma_{T,\Sigma}}, \quad (8)$$

де α_L , $\alpha_{T,\Sigma}$, σ_L , $\sigma_{T,\Sigma}$ – парціальні значення термоЕРС і питомої електропровідності легких і важких дірок. Провідністю важких T або Σ дірок у порівнянні із провідністю легких L – дірок у першому наближенні можна знехтувати, тому що рухливості $\mu_{T,\Sigma} \ll \mu_L$. Тому загальна термоЕРС для $Bi_{1-x}Sn_x$ сплавів визначається в основному парціальною термоерс α_L , значення якої при досліджених температурах обумовлене діючими механізмами розсіювання носіїв заряду. Якщо розсіювання дірок у сплавах p -типу тільки внутрішньозонне, то згідно з теорією, термоЕРС повинна мати позитивний знак.

Поведінка термоЕРС (зміна знаку з (+) на (-) і потім з (-) на (+) при зниженні температури) дозволяє стверджувати, що аномалія термоЕРС пов'язана з додатковим не внутрішньозонним механізмом розсіювання. Для легких L_S дірок у багатозонних сплавах таким додатковим механізмом розсіювання може бути пружне розсіювання носіїв з L зони в Σ зону, що відбувається при зсуві ε_F^T при легуванні Sn. Подальше збільшення концентрації домішкових дірок у нитках сплавів $Bi_{1-x}Sn_x$ приводить до зменшення аномалії (крива 4) і при більших рівнях легування термоЕРС має позитивне значення й аномалія зникає (крива 5), що є характерним для ЕТП.

У цьому випадку при електронному топологічному переході Ліфшиця $\alpha \sim Z^{-1/2}$, де $Z = (\varepsilon - \varepsilon_k)$ - параметр переходу згідно з теорією, аномалія термоЕРС повинна бути негативною, тому що при наявності додаткового каналу розсіювання для «гарячих» носіїв, якими є дірки в L і T зонах, термоЕРС повинна зменшитись й може навіть поміняти знак (негативна аномалія).

Таким чином електронний топологічний перехід відбувається при легуванні ниток *Bi* акцепторною домішкою *Sn* при концентрації $N_c = 1.6 \div 1.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а оціночне енергетичне положення Σ зони відповідає значенню енергії Фермі T дірок $\varepsilon_F^T = 115 - 120 \text{ меВ}$.

Відзначимо, що аналогічний топологічний перехід зі зміною знаку термоЕРС на $\alpha(T)$ спостерігався в сплавах $Bi_{1-x}Sn_x$, легуваних домішкою *Sn* [20 - 22]. Автори трактували ефект так само з погляду електронного топологічного переходу при виникненні Σ зони [20 - 22].

Висновки

Проведено комплексні дослідження осциляцій ШДГ у основних кристалографічних напрямках, електричних і кристалографічних властивостей монокристалічних ниток бісмуту, у скляній оболонці, легуваних акцепторною домішкою *Sn* у інтервалі температур 1.5-300 К.

Залежності $\alpha(T)$ носять суттєво немонотонний характер з потрійною зміною знаку у області температур 4.2 -300 К. Ефект утворення екстремуму від'ємної полярності і подвійна зміна знака на $\alpha(T)$ за температур менше 200 К у нитках *Bi-Sn* трактується з точки зору домішкового електронного топологічного переходу Ліфшица при сильному легуванні ниток бісмуту оловом. Розрахунки основних параметрів діркових поверхонь Фермі в точках *L* і *T* зони Бріллюена з ШДГ осциляцій, дозволили оцінити концентраційне $N_p = 1.6 \div 1.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ та енергетичне положення Σ зони $\varepsilon_F^T = 115-120 \text{ меВ}$.

Дана робота виконана при підтримці гранту Молдова – Білорусь 13.820.05.12/BF.

Література

- 1.Лифшиц И.М. Об аномалиях электронных характеристик металлов в области больших давлений. / И.М. Лифшиц // ЖЭТФ. – 1960. – Т. 38, № 5, С. 1569 - 1576.
- 2.Вакс В.Г. Об особенностях электросопротивления и термоЭДС металлов при фазовых переходах 2 ½ рода. / В.Г. Вакс, А.В. Трефилов, С.В. Фомичев // ЖЭТФ, 1981, т. 80, №. 4, с. 1613 - 1621.
- 3.Абрикосов А.А. Об особенностях термоЭДС при топологическом переходе Лифшица. / А.А. Абрикосов, А.В. Панцулая // ФТТ, 1986, т. 28, н. 7, С. 2140 - 2144.
- 4.Лифшиц Е.М. Физическая кинетика. / Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский // М.: Наука, 1979. 527 С.
- 5.Varlamov A.A., Pantsulaya A.V. Gigant thermoelectric power in metals in the vicinity of 2 1*2 order phase transition. // SolisState Communications, – 1985. – V. 56, N9, P. 787 - 790.
- 6.Особенности термоЭДС и сопротивления при электронных топологических переходах в висмуте и его сплавах. / Н.Б. Брандт, В.С. Егоров, М.Ю. Лавренюк [и др.] // ЖЭТФ, 1985. – Т.89, в.6(12), с. 2257-2269.
- 7.Gitsu D., Konopko L., Nikolaeva A. and Huber T. Pressure dependent thermopower of individual Bi nanowires. Applied Physics Letters 2005, 86, P. 10210.
- 8.Ніколаєва А.А. Термоелектричні властивості монокристалічних ниток *Bi-Sn* з різною кристалографічною орієнтацією за пружних деформацій / А.А. Ніколаєва, Л.А. Конопко, А.К. Цуркан, Т.Е. Хубер // Термоелектрика 2009. – №3. – С.42-60.
- 9.Brandt N.B., Gitsu D.V., Nikolaeva A.A., Ponomarev Ya.G.. Investigation of size effects of thin cylindrical bismuth single crystals located in a magnetic field. // JETP. – 1977. – т. 72, V. 6, P.2332 - 2344.

10. Брандт Н.Б. Экспериментальные методы исследования энергетических спектров электронов и фононов в металлах. / Н.Б. Брандт, С.М. Чудинов // М.: Изд. Московского Университета. – 1983. – 408 С.
11. Брандт Н.Б. Исследование закона дисперсии носителей в висмуте, легированном примесями акцепторного типа. / Н.Б. Брандт, Р. Мюллер, Я.Г. Пономарев // ЖЭТФ. – 1976. – Т. 71, № 6(12), С. 2268 - 2277.
12. Редько Н.А. Письма в ЖЭТФ, / Н.А. Редько, Н.А. Родионов // Т. 42, В. 6, 1985, с.246.
13. Эдельман В.С. Свойства электронов в *Bi*. / В.С. Эдельман // УФН, 1977, 123, с. 257 - 281.
14. Heremans J., Hansen O.P. Temperature dependence of excess carrier density and thermopower in tin-doped bismuth. Pseudo- parabolic model. J. Phys. C: Solid State Phys., 1983, v. 16, p. 4623 - 4636.
15. Bodiul P.P., Fedorko A.S., Gitsu D.V. Thermo- and magnetothermoemf in *Bi-Sn* alloys. Phys. Stat. Sol., 1970, V. 1a, N2, p. K77 - K80.
16. Boxus J., Heremans J., Michenaud J. –P. and Issi J. –P. The low-temperature thermoelectric properties of tin-doped bismuth. J. Phys. F: Met. Phys., 1979, 9(12), 2387 - 2398.
17. Uher C., Opsal J.L. Phys. Rev. Lett. 1978, 40, 1518.
18. Noothoven van Goor J.M. Donors and acceptors in bismuth. Phil. Res. Rep. Suppl., 1971, N4, p. 91.
19. Garabazhiu V.F. On the theory of the impurity structural transitions in weakly degenerated systems. Phys. Lett. A, 1985, 112(1, 2), p. 38 - 39.
20. Редько Н.А. Топологические фазовые переходы в сплавах $Bi_{1-x}Sb_x$ и положение тяжелой зоны дырок от состава. Письма в ЖЭТФ, / Н.А. Редько, Н.А. Родионов // 1985, 42(6), с. 246 - 249.
21. Зоны тяжелых дырок и знак термоЭДС в сплавах *Bi-Sb*. / Н.А. Редько, В.И. Белицкий, В.В. Косарев [и др.] // ФТТ, 1986, 28(12), с. 3746 - 3748.
22. Влияние межзонного механизма рассеяния на кинетические явления в $p-Bi_{1-x}Sb_x$. / О.С. Грязнов, Г.А. Иванов, Б.Я. Мойжес [и др.] // ФТТ, 1982, 24(8), с. 2335 - 2343.

Надійшла до редакції 18.06.2014