

Николаева А.А.<sup>1,2</sup>, Конопко Л.А.<sup>1,2</sup>, Бодюл П.П.<sup>1</sup>, Цуркан А.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт электронной инженерии и нанотехнологий им. Д. Гицу АНМ,  
ул. Академическая, 3/3, Кишинев, MD-2028, Молдова;

<sup>2</sup>Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур,  
ул. Гаявицкая, 95, Вроцлав, 53-421, Польша

## ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИОННОЙ ТЕРМОЭДС ПРИ ПРИМЕСНОМ ЭЛЕКТРОННОМ ТОПОЛОГИЧЕСКОМ ПЕРЕХОДЕ В СИЛЬНОЛЕГИРОВАННЫХ НИТЯХ ВИСМУТА

*В работе проведена серия исследований дифференциальной термоЭДС и сопротивления образцов в виде монокристаллических нитей Bi, сильнолегированных акцепторной примесью Sn в стеклянной оболочке в интервале температур 4.2 – 300 К. Обнаружена тройная смена знака на температурных зависимостях термоЭДС  $\alpha(T)$ . Эффект трактуется с точки зрения примесного электронного топологического перехода (ЭТП) – возникновение  $\Sigma$ -зоны при сильном легировании нитей висмута акцепторной примесью Sn. Методом измерения осцилляций Шубникова де Гааза в главных кристаллографических направлениях для параллельного ( $H \parallel I$ ) и перпендикулярного ( $H \perp I$ ) направлений рассчитаны основные параметры поверхностей Ферми в точках T и L зоны Бриллюэна дырки, что позволило оценить концентрационное и энергетическое положение  $\Sigma$ -зоны в Bi и подтвердить, что аномалии, наблюдаемые на традиционных зависимостях диффузионной термоЭДС, являются характерными признаками ЭТП. Эффект может быть использован для обнаружения ЭТП в случаях, когда исследование поверхности Ферми осцилляционными методами невозможно, например, при сильном легировании или в области высоких температур.*

**Ключевые слова:** электронный топологический переход, осцилляции Шубникова де Гааза, диффузионная термоЭДС, нити легированного висмута.

*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  $\Sigma$ -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  $\Sigma$ -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.

## Введение

Кинетические и термодинамические характеристики твёрдых тел во многом определяются формой поверхности Ферми (ПФ), т.к. носители тока, расположенные в фермиевском слое, находятся ближе всего к незанятым состояниям и вследствие этого наиболее эффективны.

При наложении различных экстремальных внешних воздействий – введения изовалентной и легирующей примесей, всестороннего сжатия и одноосных деформаций и т. п. – поверхность Ферми может изменяться не только количественно, уменьшаясь или увеличиваясь, но и качественно. Тогда топология этой поверхности становится совершенно иной. Качественные изменения топологии поверхности Ферми могут происходить как при постоянном составе, (например, под давлением), так и при его изменении (например, при легировании).

Плотность энергетических состояний  $\nu(\varepsilon) = dN(E)/dE$  электронов проводимости связана с формой изоэнергетических поверхностей в пространстве импульсов  $E(p) = E$ . Как было показано Лифшицем [1], корневая особенность в плотности энергетических состояний электронов проводимости  $\nu(E) = dN/dE$ , имеющая место при определенных критических значениях энергии  $E = E_k$ , при которых происходит изменение топологии ПФ, приводит к появлению аномалии в ряде термодинамических и кинетических характеристик металлов при низких температурах.

В большинстве металлов значение критической энергии  $E_k$ , при которой происходит изменение топологии ПФ, достаточно отличается от химического потенциала электронов  $\mu$ , и о наличии особых точек  $E_k$  можно судить по рентгеновским спектрам. Однако, если существует некий непрерывно изменяющийся параметр, при изменении которого разность  $(\mu - E_k)$  проходит через ноль, т.е. меняется топология граничной поверхности Ферми, то особенности спектральной плотности  $\nu(E)$  и динамики электронов вблизи «критической» поверхности  $E(p) = E_k$  приводят к своеобразным аномалиям термодинамических и кинетических характеристик электронного газа в металле. Таким непрерывным параметром может быть уровень легирования донорными или акцепторными примесями.

В работе [2] методом псевдопотенциала были проведены расчеты для ЭТП типа "образование полости" и "образование перемычки" в системе сплавов  $Li_{1-x}Mg_x$ . Было обращено внимание на то, что в критической точке  $E_k$ , наряду с корневой особенностью в плотности состояний  $\nu(E)$ , имеется аналогичная особенность в длине свободного пробега электронов  $l$ . Согласно работе [3], особенность имеет место во времени релаксации  $\tau$ , поэтому при рассмотрении аномалий в кинетических характеристиках следует говорить не об особенностях в длине свободного пробега электронов, а об особенностях во времени релаксации.

Различные кинетические коэффициенты, в частности электропроводность  $\sigma_e$  и теплопроводность  $\chi$ , равны интегралам от векторной длины свободного пробега  $\vec{l}(\vec{p})$  по ПФ с различными весовыми функциями, и, следовательно, все они содержат особенность вида  $(\pm Z)^{1/2} \Theta(\pm Z)$ , где  $\Theta(Z) = 0$  при  $Z < 0$  и  $\Theta(Z) = 1$  при  $Z > 0$ .

Учитывая выражение для электронной части термоЭДС  $\alpha_e$  [4]

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

авторы работы [2, 5] впервые указали на тот факт, что аномалия в  $\alpha_e$  должна быть выражена наиболее резко:

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

При  $Z \rightarrow 0$  термоЭДС в точке ЭТП сильно возрастает, и этот рост ограничен лишь размытием перехода.

Характерные энергии  $Bi$  очень малы. Поэтому  $Bi$  является представителем веществ, энергетический спектр которых чрезвычайно чувствителен к различным внешним воздействиям: магнитному полю, всестороннему сжатию, одноосным деформациям, введению легирующих и изовалентных примесей. При помощи внешних воздействий в  $Bi$  можно реализовать самые различные, уникальные случаи взаимного расположения  $L$  и  $T$  зон по отношению друг к другу и к граничной энергии заполнения.

В работе [6] было показано, что в соответствии с теорией, кинетические характеристики массивных образцов  $Bi$  и  $Bi_{1-x}Sb_x$  с примесями – сопротивление и термоЭДС проявляют аномальное поведение при ЭТП. Причем аномалия термоЭДС, имеющая вид ассиметричного пика, особенно ярко выражена. Всестороннее исследование аномалий термоЭДС и сопротивления при ЭТП всех возможных типов надежно регистрировалось с помощью квантовых осцилляций Шубникова де Гааза (ШдГ).

Представляло интерес исследовать особенности диффузионной термоЭДС при ЭТП в нитях сильнолегированного акцепторными примесями  $Bi$  с целью обнаружения тяжелой  $\Sigma$ -зоны.

## Образцы, эксперимент

Тонкие монокристаллические нити получались литьем из жидкой фазы по методу Улитовского [7, 8].

При литье тонких нитей висмута и его сплавов в качестве исходного материала служил монокристаллический слиток соответствующего состава, полученный методом зонной перекристаллизации.

Для получения легированных  $Sn$  нитей  $Bi$ , были синтезированы сплавы  $Bi-0.3$ ,  $0.07$  и  $0.05$  ат% $Sn$ . Нити с концентрациями  $0.1$ ,  $0.15$  и  $0.2$  ат% $Sn$  получались разбавлением сплавов, содержащих  $0.3$  ат% $Sn$ . Для этой цели в стеклянную трубку с запаянным дном помещалось несколько граммов сплава  $Bi-0.3$  ат% $Sn$  и добавлялся чистый висмут в количестве, необходимом для получения требуемой концентрации донорной примеси.

Кристаллизация жилы микропровода из висмута и его сплавов протекает при сильном переохлаждении расплава на фронте кристаллизации. Так, например, для висмута предельная глубина переохлаждения наступает при скорости литья  $10$  м/с и достигает  $40 - 50$  °С. Сильное переохлаждение и высокие скорости кристаллизации способствуют росту монокристаллической жилы.

Диаметр нитей  $d > 1$  мкм измерялся оптическим микроскопом Biolam с увеличением  $1350$ , а также определялся расчетным путем по величине сопротивления при комнатной температуре и соответствующем удельном сопротивлении, полученном для более толстых образцов согласно выражению

$$d = \sqrt{\frac{4l}{\pi R_{300} \sigma_{300}}}$$
, где  $l$  – длина образца;  $\sigma_{300}$  – проводимость

толстой ( $d > 1$  мкм) нити, соответствующего состава данной кристаллографической ориентации при  $300$  К;  $R$  – сопротивление образца при  $300$  К. Погрешность в определении диаметра расчетным методом составляла  $5 - 10$  %.

Контрольные измерения диаметров были сделаны на сканирующем (SEM) электронном микроскопе Vega Tescan 5130 MM.

Тестовые измерения кристаллографической ориентации нитей в стеклянной оболочке были проведены с использованием метода рентгеновской дифракции на дифрактометре

Хсалибур фирмы Oxford Diffraction. Анализ дифракционной картины показал, что в области засветки нити в стеклянной оболочке (диаметр рентгеновского пучка 0.5 мм) нанопровод является монокристаллическим. Прибор позволил определить ориентацию кристаллографических плоскостей кристалла относительно его внешней огранки, что позволило определить параметры решетки и доказать, что направление (001) совпадает с осью нитей (рис. 1, вставка).

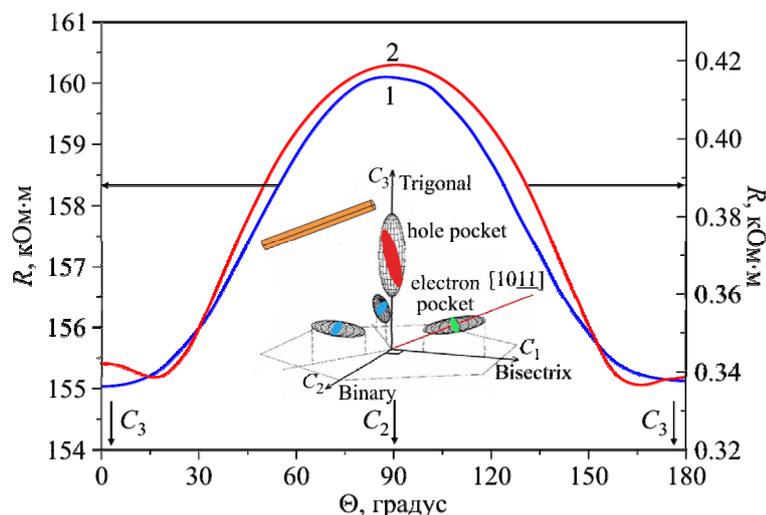


Рис. 1. Диаграмма вращения поперечного магнитосопротивления нитей *Bi*, легированного *Sn*:  
 1. *Bi* – 0.05 ат.%*Sn*, *d* = 0.6 мкм; 2. *Bi* – 0.1 ат.%*Sn*, *d* = 1.5 мкм, *B* = 0.5 Тл, *T* = 4.2 К.  
 Вставка: Схематическое изображение ПФ висмута относительно оси нити.

Исследование угловых диаграмм вращения поперечного магнитосопротивления (УДПМС) (рис. 1) подтвердили кристаллографическую ориентацию исследуемых нитей, а также позволили образцы в виде нитей ориентировать в магнитном поле так, чтобы вектор  $\vec{B}$  совпал с основными кристаллографическими осями образца. Затем исследовались осцилляции ШдГ в соответствующем направлении. При  $\theta = 0$  (рис. 1) магнитное поле *B* направлено вдоль оси *C*<sub>3</sub>, а при  $\theta = 90^\circ$  – вдоль бинарной оси *C*<sub>2</sub>.

Измерения проводились в интервале температур 1.5 – 300 К. Исследования магнитосопротивления *R(B)* и производной  $\delta R/\delta H(B)$  в магнитных полях до 14 Тл при температурах 1.5 – 4.2 К были проведены в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша).

## Результаты и обсуждение

В настоящей работе исследовались продольное и поперечное магнитосопротивление и эффект ШдГ серии образцов в виде нитей *Bi*, легированных донорной примесью олова  $\geq 0.3$  ат.%*Sn*.

На рисунке 2 приведены полевые зависимости продольного магнитосопротивления (ПМ) (*B* || *I*) при 4.2 К нитей *Bi* с различной степенью легирования *Sn*.

Монотонные кривые продольного магнитосопротивления  $\Delta R/R(B)$  проявляют существенную зависимость от степени легирования. В нитях *Bi* – 0.05 ат.% *Sn* и *Bi* – 0.07 ат.% *Sn* наблюдается эффект отрицательного магнитосопротивления при диаметре нитей менее 1 мкм (кривые 1, 2, рис. 2). Наличие отрицательного магнитосопротивления в совокупности с образованием максимума на *R(B)* в слабых магнитных полях обусловлено, в первую очередь, проявлением гальваномагнитного размерного эффекта (ГМРЭ), обнаруженного ранее в тонких

нитех чистого  $Bi$  и сплавах  $Bi-Sn$  с концентрацией  $Sn$  до 0.025 ат% [8, 9]. При дальнейшем легировании  $N > 0.07$  ат%  $Sn$  эффект отрицательного магнитосопротивления исчезает и не проявляется даже при диаметрах 200 нм (кривая 5, рис. 1).

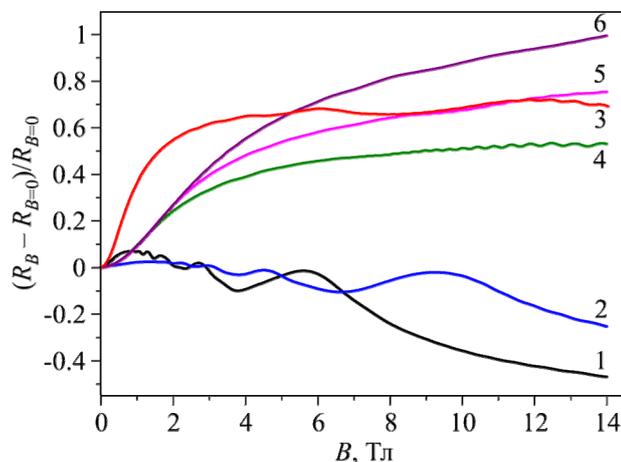


Рис. 2. Полевые зависимости приведенного ПМ  $\Delta R/R(B)$  ( $B \parallel I$ ) при  $T = 2.1$  К нитей  $Bi-Sn$  различного состава: 1.  $Bi - 0.05$  ат%  $Sn$ ,  $d = 0.6$  мкм; 2.  $Bi - 0.07$  ат%  $Sn$ ,  $d = 0.6$  мкм; 3.  $Bi - 0.1$  ат%  $Sn$ ,  $d = 1.5$  мкм; 4.  $Bi - 0.15$  ат%  $Sn$ ,  $d = 0.4$  мкм; 5.  $Bi - 0.2$  ат%  $Sn$ ,  $d = 0.2$  мкм; 6.  $Bi - 0.3$  ат%  $Sn$ ,  $d = 1.7$  мкм.

В сильнолегированных нитях  $Bi_{1-x}Sn_x$  в области слабых магнитных полей наблюдается квадратичный рост сопротивления, после чего следует область насыщения в сильных магнитных полях до 14 Тл с выходом на слабый линейный рост только у нитей с максимальной степенью легирования  $Sn - 0.3$  ат% (кривая 6, рис. 2).

Во всех исследованных нитях в продольных магнитных полях до 14 Тл регистрировались Шубниковские осцилляции, обусловленные носителями заряда, в точках  $L$  и  $T$  приведенной зоны Бриллюэна в интервале температур  $2.1 < T < 4.2$  К. В нитях  $Bi - 0.05$  ат%  $Sn$  и  $Bi - 0.07$  ат%  $Sn$  как на  $R(B)$ , так и на  $dR/dB(B)$  (рис. 3) амплитуда осцилляций ШдГ, обусловленных легкими дырками в точке  $L$ , в слабых магнитных полях достаточно велика даже на  $R(B)$ , несмотря на уменьшении времени релаксации при легировании.

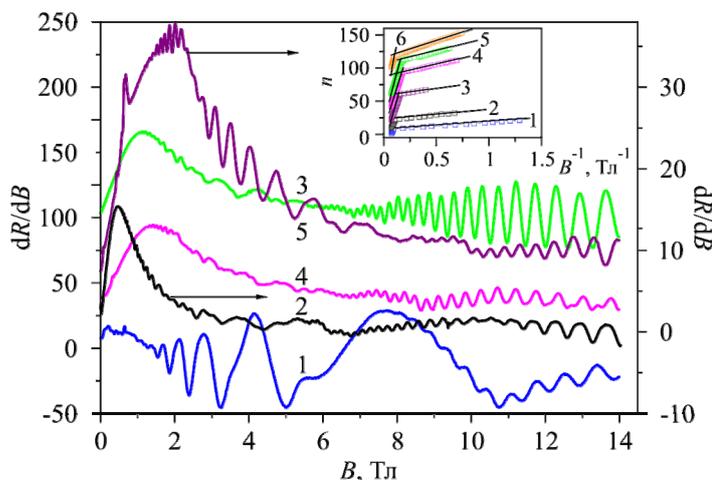


Рис. 3. Полевые зависимости производной ПМ  $dR/dB(B)$  ( $B \parallel I$ ) при  $T = 2.1$  К нитей  $Bi-Sn$  различного состава: 1.  $Bi - 0.07$  ат%  $Sn$ ,  $d = 0.6$  мкм; 2.  $Bi - 0.1$  ат%  $Sn$ ,  $d = 1.5$  мкм; 3.  $Bi - 0.15$  ат%  $Sn$ ,  $d = 0.4$  мкм; 4.  $Bi - 0.2$  ат%  $Sn$ ,  $d = 0.2$  мкм; 5.  $Bi - 0.3$  ат%  $Sn$ ,  $d = 1.7$  мкм. Вставка: зависимости условного квантового номера  $n$  максимумов и минимумов ШдГ осцилляций ПМ от обратного магнитного поля  $n(B^{-1})$ .

Вставка на рис. 3 иллюстрирует зависимости периодов ШдГ осцилляций  $\Delta_1(B^{-1})$  и  $\Delta_2(B^{-1})$ , обусловленных  $T$ - и  $L_{2,3}$ -дырками, рассчитанные из линейных зависимостей квантового номера  $n$  осцилляций, обусловленных обратным полем  $n(B^{-1})$ , при различных концентрациях  $Sn$  (в ат%).

Период ШдГ осцилляций, обусловленных  $T$ -дырками, изменяется практически на порядок от значения  $\Delta(B^{-1}) = 0.58 \cdot 10^{-5} \text{ Э}^{-1}$  в чистом  $Bi$  до значения  $0.055 \cdot 10^{-5} \text{ Э}^{-1}$  в составе  $Bi - 0.05 \text{ ат\% Sn}$ . Дальнейшее возрастание концентрации примеси  $Sn$  до 0.3 ат% приводит к плавному уменьшению периода ШдГ осцилляций до значения  $0.032 \cdot 10^{-5} \text{ Э}^{-1}$  в нитях  $Bi - 0.3 \text{ ат\% Sn}$ .

Аналогичные исследования полевых зависимостей поперечного магнитосопротивления и ШдГ осцилляций нитей всех исследуемых составов были проведены в перпендикулярных магнитных полях, когда  $B \parallel C_2$  ( $B \perp I$ ) и  $B \parallel C_3$  ( $B \perp I$ ) (рис. 4).

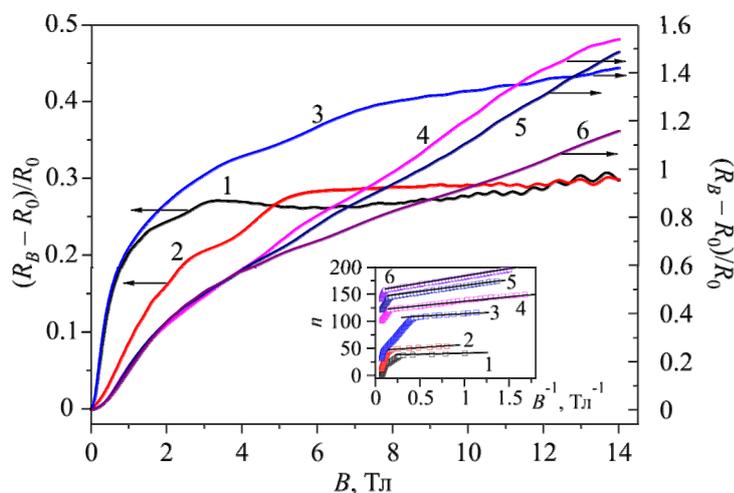


Рис. 4. Полевые зависимости приведенного поперечного магнитосопротивления  $\Delta R/R(B)$  ( $B \parallel C_2$ ) при  $T = 2.1 \text{ К}$  нитей  $Bi-Sn$  различного состава: 1.  $Bi - 0.05 \text{ ат\% Sn}$ ,  $d = 0.6 \text{ мкм}$ ; 2.  $Bi - 0.07 \text{ ат\% Sn}$ ,  $d = 0.6 \text{ мкм}$ ; 3.  $Bi - 0.1 \text{ ат\% Sn}$ ,  $d = 1.5 \text{ мкм}$ ; 4.  $Bi - 0.15 \text{ ат\% Sn}$ ,  $d = 0.4 \text{ мкм}$ ; 5.  $Bi - 0.2 \text{ ат\% Sn}$ ,  $d = 0.2 \text{ мкм}$ ; 6.  $Bi - 0.3 \text{ ат\% Sn}$ ,  $d = 1.7 \text{ мкм}$ . Вставка: зависимости условного квантового номера  $n$  максимумов и минимумов ШдГ осцилляций от обратного магнитного поля  $n(B^{-1})$ .

В поперечном магнитном поле при  $B \parallel C_2$  в слабых магнитных полях наблюдается квадратичный рост сопротивления, переходимый к насыщению в сильных магнитных полях на  $R(B)$  в слаболегированных нитях  $Bi$  и к линейному возрастанию сопротивления в сильнолегированных нитях  $Bi$  (кривые 4, 5, 6, рис. 4). Максимальное возрастание сопротивления на 140 – 150 % в магнитных полях до 14 Т наблюдается в нитях сплавов  $Bi - 0.15 \text{ ат\% Sn} - Bi - 0.2 \text{ ат\% Sn}$  (кривые 4, 5), которое замедляется при дальнейшем легировании до 0.3 ат%  $Sn$  (кривая 6).

В сильных магнитных полях наблюдаются осцилляции, обусловленные максимальным сечением  $T$  дырок. С увеличением концентрации  $Sn$  область существования ШдГ осцилляций резко смещается в область сильных магнитных полей, отражая факт возрастания концентрации  $T$  дырок. И для составов  $> 0.1 \text{ ат\% Sn}$  магнитные поля до 14 Т являются недостаточными для обнаружения ШдГ осцилляций, обусловленных максимальным сечением  $T$  дырок; область их существования смещается в область сильных магнитных полей.

В данном направлении хорошо видны ШдГ осцилляции от максимального сечения  $L_1$ -дырок и средних сечений  $L_{2,3}$  дырочных эллипсоидов, симметрично расположенных по отношению к магнитному полю  $B \parallel C_2$ .

Как и для случая  $B \parallel I$ , наибольшее изменение периодов ШдГ осцилляций, обусловленных как  $L$ -дырками, так и  $T$ -дырками, наблюдалось в области концентраций от чистого  $Bi$  до

0.05 ат% Sn. Изменение периода ШдГ осцилляций, обусловленных максимальным сечением  $L$ -дырок, происходит более плавно.

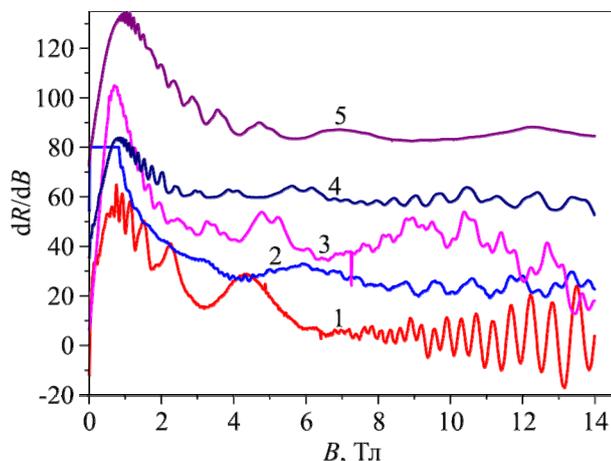


Рис. 5. Полевые зависимости производной поперечного магнитосопротивления  $dR/dB(B)$  ( $B \parallel C_2$ ) при  $T = 2.1$  К нитей Bi-Sn различного состава: 1. Bi – 0.07 ат% Sn,  $d = 0.6$  мкм; 2. Bi – 0.1 ат% Sn,  $d = 1.5$  мкм; 3. Bi – 0.15 ат% Sn,  $d = 0.4$  мкм; 4. Bi – 0.2 ат% Sn,  $d = 0.2$  мкм; 5. Bi – 0.3 ат% Sn,  $d = 1.7$  мкм.

При  $B \parallel C_3$  ( $B \perp I$ ) наблюдались ШдГ осцилляции, обусловленные экстремальным сечением поверхности Ферми  $T$ -дырок, близким к минимальному, и сечением  $L$ -дырок, близким к максимальному (рис. 6, 7).

Характерной особенностью полевых зависимостей поперечного магнитосопротивления при  $B \parallel C_3$  и температуре 4.2 К является резкий квадратичный рост сопротивления в слабых магнитных полях и переход к линейной зависимости в сильных полях. По мере возрастания концентрации Sn область линейного роста сопротивления  $R(B)$  смещается в область более слабых магнитных полей (кривые 3, 4, 5 рис. 6). Как и для случая  $B \parallel C_2$ , максимальный рост  $R(B)$  наблюдался в нитях Bi с концентрацией 0.15 – 0.2 ат% Sn.

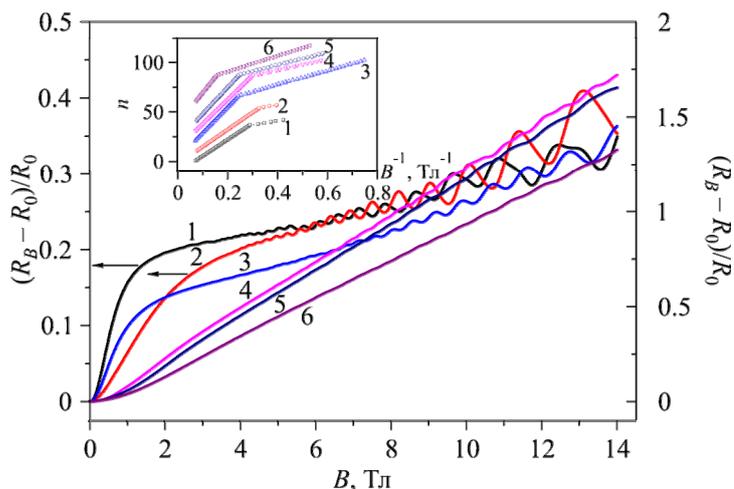


Рис. 6. Полевые зависимости приведенного поперечного магнитосопротивления  $\Delta R/R(B)$  ( $B \parallel C_3$ ) при  $T = 2.1$  К нитей Bi-Sn различного состава: 1. Bi – 0.05 ат% Sn,  $d = 0.6$  мкм; 2. Bi – 0.07 ат% Sn,  $d = 0.6$  мкм; 3. Bi – 0.1 ат% Sn,  $d = 1.5$  мкм; 4. Bi – 0.15 ат% Sn,  $d = 0.4$  мкм; 5. Bi – 0.2 ат% Sn,  $d = 0.2$  мкм; 6. Bi – 0.3 ат% Sn,  $d = 1.7$  мкм. Вставка: зависимости условного квантового номера  $n$  максимумов и минимумов ШдГ осцилляций от обратного магнитного поля  $n(B^{-1})$ .

Увеличение концентрации Sn до 0.3 ат% приводит к уменьшению периодов ШдГ осцилляций в 4 – 5 раз.

Совокупность исследований ШдГ осцилляций в легированных Sn нитях в главных кристаллографических направлениях при температурах 4.2 – 2.1 К позволила рассчитать основные параметры поверхности Ферми дырок в точке  $T$  и электронов в точке  $L$  при легировании донорной примесью Sn нитей Bi.

Для исследуемых в работе нитей сплавов  $Bi_{1-x}Sn_x$ , циклотронные массы экстремально максимальных и близких к минимальным сечениям поверхности Ферми в точке  $T$ , рассчитывались из температурной зависимости амплитуды осцилляций  $R(B)$  при  $B \parallel C_2$  и  $B \parallel C_3$  в магнитных полях, далеких от поля квантового предела, где гармонический состав осцилляций ограничен первой гармоникой.

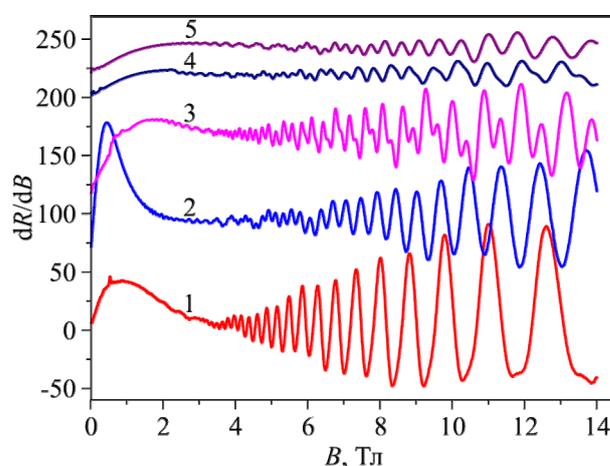


Рис. 7. Полевые зависимости производной поперечного магнитосопротивления  $dR/dB(B)$  ( $B \parallel C_3$ ) при  $T = 2.1$  К нитей Bi-Sn различного состава: 1. Bi – 0.07 ат% Sn,  $d = 0.6$  мкм; 2. Bi – 0.1 ат% Sn,  $d = 1.5$  мкм; 3. Bi – 0.15 ат% Sn,  $d = 0.4$  мкм; 4. Bi – 0.2 ат% Sn,  $d = 0.2$  мкм; 5. Bi – 0.3 ат% Sn,  $d = 1.7$  мкм.

В случае, когда конечная температура  $T_2$  в два раза превосходит начальную  $T_1$  ( $T_2 = 2T_1$ ), для циклотронной массы  $m_c$  в квазиклассической области магнитных полей использовалось выражение

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

При температуре Дингла  $T_D = \text{const}$ ,  $\epsilon_F = \text{const}$ :  $A(T_1, B)$  – амплитуда осцилляций в поле  $B$  при  $T = T_1$  [10].

Результаты расчета  $(m_c^T)_{\max}$  ( $B \parallel C_2$ ) и  $(m_c^T)_{\min}$  ( $B \parallel C_3$ ), а так же массы  $m_c$  близких к максимальному сечений в точке  $T$  приведены в таблице 1.

Аналогичные расчеты были проведены и для дырок в точке  $L$  зоны Бриллюэна. В некоторых случаях, в частности в нитях сплавов Bi – 0.2 ат% Sn и Bi – 0.3 ат% Sn, при  $B \parallel C_3$  из-за аномальной зависимости амплитуды ШдГ осцилляций, обусловленных температурой, нам не удалось рассчитать циклотронные массы дырок, соответствующие минимальному сечению поверхности Ферми дырок в точке  $T$ .

Температура  $T_D$  для дырок как в точке  $T$ , так и в  $L$ , определялась из отношений амплитуд ШдГ осцилляций двух последовательных значений  $B_n$  и  $B_{n+1}$ , при которых наблюдаются минимумы и максимумы магнитосопротивления, согласно [4].

Таблица 1

Основные параметры поверхности Ферми в точках  $T$  и  $L$  зоны Бриллюэна дырок в нитях  $Bi-Sn$  со стандартной ориентацией  $(1011)$  вдоль оси нити в параллельном магнитном поле ( $B \parallel I$ )

Состав	$d$ , мкм	$R_{300}/R_{4.2}$	$\eta_{Sn}$	дырки в $T$					дырки в $L$			
				$\Delta_1(B^{-1}), 10^{-5} \text{ Э}^{-1}$	$f_1^T$ , Тл	$m_c^T/m_0$	$\varepsilon_F^T$ , мэВ	$p^T, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	$\Delta_2(B^{-1}), 10^{-5} \text{ Э}^{-1}$	$f_2^{L_{2,3}}$ , Тл	$m_c^L/m_0$	$p^L, 10^{17} \text{ см}^{-3}$
$Bi - 0.05 \text{ at\% Sn}$	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

В таблице:  $\Delta_1(B^{-1})$  и  $f_1^T$  – период и частота осцилляций ШдГ, обусловленных близким к максимальному сечением  $S_{\max}^T$  поверхности Ферми дырок в точке  $T$  ( $B \parallel I$ );  $\Delta_2(B^{-1})$  и  $f_2^{L_{2,3}}$  – период и частота осцилляций ШдГ, обусловленных двумя эквивалентными средними сечениями  $S_{2,3}^L$  поверхностей Ферми дырок в точке  $L$ ;  $m_c^T$  – близкая к максимальной циклотронная масса дырок в точке  $T$ ;  $m_c^L$  – циклотронная масса носителей заряда в точке  $L$ , соответствующая средним сечениям  $S_{2,3}^L$  поверхности Ферми;  $\varepsilon_F^T$  – энергия Ферми дырок в точке  $T$ , рассчитанная в двузонном приближении при  $\varepsilon_g^T = 200$  мэВ;  $p^T$  и  $p^L$  – концентрация дырок в точках  $T$  и  $L$ ;  $\eta_{Sn}$  – коэффициент эффективности олова.

Рассчитанные значения  $T_D$  составляют 5 – 7 К и не проявляют четкой зависимости от состава при концентрациях  $Sn$  более 0.05 at%.

Установлено, что циклотронные массы дырок в точках  $T$  и  $L$  возрастают с увеличением легирования донорной примесью  $Sn$ . Это обстоятельство указывает на непараболичность спектра дырок не только в точке  $L$ , но и в точке  $T$ . Аналогичный эффект наблюдался в массивных образцах  $Bi$  при легировании оловом до концентраций, соответствующих положению уровня Ферми  $T$ -дырок  $\varepsilon_F^T = 90$  мэВ [10].

Энергия Ферми  $\varepsilon_F^T$  дырок в точке  $T$  рассчитывалась в рамках двузонной модели (эллипсоидальная непараболическая модель) по формуле [11]

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

где  $\varepsilon_{нар} = \frac{eh \cdot \Delta_T^{-1}}{2\pi c \cdot m_c^T}$  – энергия в приближении параболической зоны;  $\varepsilon_F^T$  – энергия Ферми дырок в точке  $T$ , отсчитанная от потолка зоны;  $m_c^T$  – малая циклотронная масса  $T$ -дырок;  $\varepsilon_g^T$  – щель в точке  $T$  зоны Бриллюэна, равная 200 мэВ [11, 12];  $\Delta_T^{-1}$  – величина обратного периода осцилляций ШдГ от наименьшего сечения дырочного эллипсоида в точке  $T$  зоны Бриллюэна.

Из анализа рассчитанных значений  $\varepsilon_F^T$  следует, что при легировании нитей *Bi* оловом до 0.3 ат%, энергия Ферми дырок  $\varepsilon_F^T$  достигает значения почти 134 мэВ, что на порядок превышает ее значение для чистого висмута ( $\varepsilon_F^T = 12$  мэВ).

Концентрация *T*-дырок рассчитывалась по данным экспериментальных периодов квантовых осцилляций ШдГ, используя соотношение [13]

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

где  $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$  – периоды осцилляций ШдГ для трех главных направлений эллипсоида.

В связи с тем, что при исследовании ШдГ осцилляций в случае  $B \parallel C_3$  регистрировались осцилляции от близких к минимальному сечений (т.к. ось нити составляет угол  $\sim 20^\circ$  с биссекторной осью  $C_{1/2}$ ), величина минимального обратного периода *T*-дырок в нитях определялась из соотношения  $(\Delta_T)^{-1}_{\min} = \frac{(\Delta_T^{-1})^d}{2.5}$ , где  $(\Delta_T^{-1})^d$  – частота Шубниковских осцилляций, обусловленных *T*-дырками нитей с ориентацией (1011) вдоль оси в продольном магнитном поле. При этом учитывалось, что анизотропия поверхности Ферми дырок в точке *T* составляет  $\frac{S_{\max}}{S_{\min}} = 3.2$  и, как было показано авторами [11], на массивных образцах *Bi* не меняется при легировании *Sn* до концентрации  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Концентрация носителей *L*-дырок рассчитывалась из выражения

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

Используя в качестве реперной точки концентрацию электронов в висмуте при 4.2 К  $p = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [13] При этом не учитывалось незеркальность дырочного и электронного спектров в точке *L*. Такая неточность незначительно сказывается на величине коэффициента эффективности олова  $\eta_{Sn}$ , т.к. он определяется в основном концентрацией примесных дырок в *T*-эллипсоиде.

Известно, что суммарная концентрация дырок в многозонных сплавах определяется по концентрации легирующей примеси олова  $C_{Sn}$  (ат%)

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

где  $N_A$  – число Авогадро,  $\rho$  и  $A$  – плотность и атомный вес сплава *Bi-Sn*.

Сравнение концентрации дырок, найденной из ШдГ осцилляций, и вычисленной по концентрации легирующей примеси  $C_{Sn}$  для нитей соответствующего состава, позволило определить коэффициент эффективности  $\eta$  исследуемых нитей, легированных оловом. Коэффициент  $\eta$  равен отношению избыточной концентрации носителей заряда, созданной примесными атомами, к общей концентрации введенных атомов примеси. Оказалось, что коэффициент эффективности олова в полученных по методу Улитовского нитях  $Bi_{1-x}Sn_x$  в стеклянной оболочке уменьшается с увеличением концентрации *Sn* от значения 0.85 для нитей *Bi* – 0.05 ат% *Sn* до 0.3 для нитей *Bi* – 0.3 ат% *Sn* и значительно превосходит значения  $\eta_{Sn}$ ,

полученные на массивных образцах  $Bi_{1-x}Sn_x$  соответствующего состава [14-18]. Последнее, вероятно, связано с особенностями вытягивания монокристаллических нитей в стеклянной оболочке по методу Улитовского. Благодаря высоким скоростям кристаллизации нити из расплава, который выдерживается при высокой температуре и интенсивно перемешивается электромагнитным полем индуктора высокой частоты, примесь  $Sn$  равномерно распределяется, что исключает возможность формирования кластеров в объеме вытянутой из расплава нити. Поэтому однородные монокристаллические нити  $Bi_{1-x}Sn_x$  удалось получить до концентрации 0.3 ат%  $Sn$ . Как было показано в работе [19], наличие примесных состояний в легированных образцах  $Bi$  приводит к уменьшению коэффициента эффективности с повышением температуры, а при 4.2 К  $\eta \approx 1$ , и не зависит от концентрации, хотя в экспериментах в массивных образцах  $\eta \ll 1$ .

Температурные зависимости относительного сопротивления  $R_T/R_{300}$  от температуры нитей легированного оловом висмута в интервале 4.2 – 300 К проиллюстрированы на рисунке 8. С увеличением концентрации  $Sn$  более 0.07 ат%, кривые  $R(T)$  пологие и идентичны вплоть до концентрации  $2.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . При концентрациях  $Sn$  0.07 ат% размерный эффект в зависимостях  $R_T/R_{300}(T)$  проявляется в смещении максимума на  $R(T)$  в область более высоких температур.

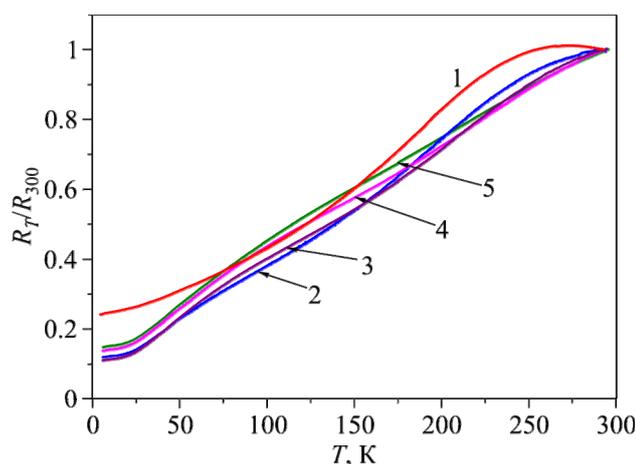


Рис. 8. Температурные зависимости относительного сопротивления  $R_T/R_{300}(T)$  нитей  $Bi-Sn$ :  
1.  $Bi - 0.07 \text{ ат\% } Sn, d = 0.3 \text{ мкм}$ ; 2.  $Bi - 0.1 \text{ ат\% } Sn, d = 0.9 \text{ мкм}$ ; 3.  $Bi - 0.15 \text{ ат\% } Sn, d = 1.1 \text{ мкм}$ ;  
4.  $Bi - 0.2 \text{ ат\% } Sn, d = 0.6 \text{ мкм}$ ; 5.  $Bi - 0.3 \text{ ат\% } Sn, d = 0.9 \text{ мкм}$ .

Температурные зависимости термоЭДС  $\alpha(T)$  нитей легированного  $Sn$  висмута представлены на рисунке 9, из которого видно, что нами впервые обнаружена существенная немонотонность зависимости  $\alpha(T)$  с тройной сменой знака термоЭДС в сильнолегированных сплавах (0.1; 0.15; 0.2 ат%  $Sn$ ). В сплавах с концентрацией  $2.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  ( $Bi - 0.3 \text{ ат\% } Sn$ ) термоЭДС имеет положительное значение во всем температурном интервале, хотя кривая  $\alpha(T)$  носит немонотонный характер, сохраняя особенности кривых 2, 3, 4, на которых наблюдается смена знака  $\alpha$  (рис. 9).

Зависимость  $\alpha(T)$  для нитей с концентрацией 0.07 ат%  $Sn$  имеет положительный максимум в области температур 80 – 140 К, после чего термоЭДС уменьшается, оставаясь положительной при понижении температуры до 4.2 К (кривая 1, рис. 9).

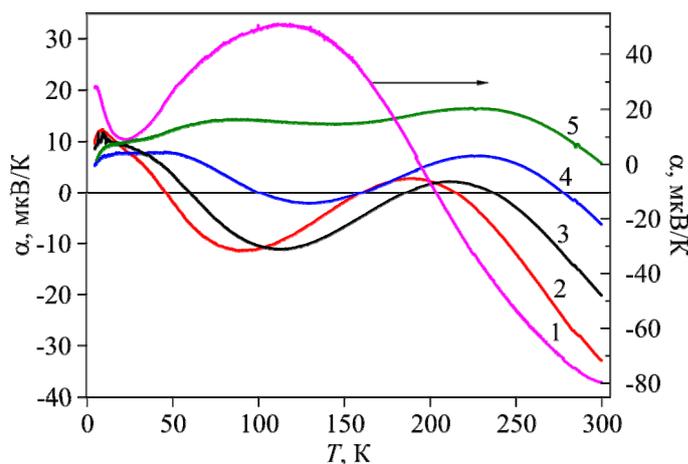


Рис. 9. Температурные зависимости термоЭДС  $\alpha(T)$  нитей  $BiSn$  различных составов:  
 1.  $Bi - 0.07 \text{ ат\% Sn}$ ,  $d = 1.5 \text{ мкм}$ ; 2.  $Bi - 0.1 \text{ ат\% Sn}$ ,  $d = 0.9 \text{ мкм}$ ; 3.  $Bi - 0.15 \text{ ат\% Sn}$ ,  $d = 1.1 \text{ мкм}$ ;  
 4.  $Bi - 0.2 \text{ ат\% Sn}$ ,  $d = 0.6 \text{ мкм}$ ; 5.  $Bi - 0.3 \text{ ат\% Sn}$ ,  $d = 0.9 \text{ мкм}$ ;

Аналогичные температурные зависимости наблюдались в массивных образцах  $Bi_{1-x}Sn_x$  при концентрациях до  $0.26 \text{ ат\% Sn}$  [16]. Однако при этом в массивных образцах не наблюдалось двойной смены знака термоЭДС, хотя общая тенденция смены знака термоЭДС с (-) на (+) при увеличении концентрации  $Sn$  имела место.

Наиболее интересным является эффект тройной смены знака термоЭДС, наблюдаемый в нитях  $Bi_{1-x}Sn_x$  в интервале концентраций  $1.6 \div 1.78 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  с образованием экстремума отрицательной полярности  $\alpha(T)$  в области температур  $80 - 100 \text{ К}$ . При этом необходимо подчеркнуть, что в явлениях переноса участвуют только дырки (легкие в  $L$ - и тяжелые в  $T$ -точках) и термоЭДС должна быть положительной. Если первая смена знака при понижении температуры от  $300 \text{ К}$  (в области высоких температур) является закономерной, отражающей факт усиления дырочного вклада в  $\alpha$  при легировании, то последующее аномальное изменение требует специального рассмотрения.

При наличии вклада в термоЭДС двух групп дырок: легких  $L$  и тяжелых  $T$  или  $\Sigma$ , общая термоЭДС определяется выражением

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

где  $\alpha_L$ ,  $\alpha_{T,\Sigma}$ ,  $\sigma_L$ ,  $\sigma_{T,\Sigma}$  – парциальные значения термоЭДС и удельной электропроводности легких и тяжелых дырок. Проводимостью тяжелых  $T$ - или  $\Sigma$ -дырок по сравнению с проводимостью легких  $L$ -дырок в первом приближении можно пренебречь, т.к. подвижности  $\mu_{T,\Sigma} \ll \mu_L$ . Поэтому общая термоЭДС для  $Bi_{1-x}Sn_x$  сплавов определяется в основном парциальной термоЭДС  $\alpha_L$ , значение которой в интервале температур исследования обусловлено действующими механизмами рассеяния носителей заряда. Если рассеяние дырок в сплавах  $p$ -типа только внутризонное, то, согласно теории, термоЭДС должна иметь положительный знак.

Поведение термоЭДС (смена знака с (+) на (-) и затем с (-) на (+) при понижении температуры) позволяет заключить, что аномалия термоЭДС связана с дополнительным не внутризонным механизмом рассеяния. Для легких  $L_S$ -дырок в многозонных сплавах таким дополнительным механизмом рассеяния может быть упругое рассеяние носителей из  $L$ -зоны в  $\Sigma$ -зону, появляющаяся при смещении  $\epsilon_F^T$  при легировании  $Sn$ . Дальнейшее увеличение

концентрации примесных дырок в нитях сплавов  $Bi_{1-x}Sn_x$  приводит к уменьшению аномалии (кривая 4) и при больших уровнях легирования термоЭДС имеет положительное значение и аномалия исчезает (кривая 5), что является характерным для ЭТП.

В данном случае при электронном топологическом переходе Лифшица  $\alpha \sim Z^{-1/2}$ , где  $Z = (\varepsilon - \varepsilon_k)$  – параметр перехода, аномалия термоЭДС должна быть отрицательной, т.к. при наличии дополнительного канала рассеяния для «горячих» носителей, каковыми являются дырки в  $L$ - и  $T$ -зонах, термоЭДС должна уменьшиться и может даже поменять знак (отрицательная аномалия).

Таким образом, электронный топологический переход происходит при легировании нитей  $Bi$  акцепторной примесью  $Sn$  при концентрации  $N_c = 1.6 \div 1.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , а оценочное энергетическое положение  $\Sigma$ -зоны соответствует значению энергии Ферми  $T$ -дырок  $\varepsilon_F^T = 115 - 120 \text{ мэВ}$ .

Отметим, что аналогичный топологический переход со сменой знака термоЭДС в зависимости  $\alpha(T)$  наблюдался в сплавах  $Bi_{1-x}Sb_x$ , легированных примесью  $Sn$  [12, 20, 21]. Авторы трактовали этот эффект также с точки зрения электронного топологического перехода при возникновении  $\Sigma$ -зоны.

## Выводы

Проведено комплексное исследование осцилляций ШдГ электрических и термоэлектрических свойств в основных кристаллографических направлениях легированных акцепторной примесью  $Sn$  монокристаллических нитей висмута в стеклянной оболочке, для интервала температур  $1.5 - 300 \text{ К}$ . Зависимости  $\alpha(T)$  носят существенно немонотонный характер с тройной сменой знака в области температур  $4.2 - 300 \text{ К}$ . Эффект образования экстремума отрицательной полярности и двойная смена знака на  $\alpha(T)$  при температурах менее  $200 \text{ К}$  в нитях  $Bi-Sn$  трактуется с точки зрения примесного электронного топологического перехода Лифшица при сильном легировании нитей висмута оловом. Расчеты основных параметров поверхностей Ферми в точках  $L$  и  $T$  зоны Бриллюэна дырок из ШдГ осцилляций, позволили оценить концентрационное  $N_p = 1.6 \div 1.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и энергетическое положение  $\Sigma$ -зоны  $\varepsilon_F^T = 115 - 120 \text{ мэВ}$ .

Работа выполнена при поддержке гранта Молдова – Беларусь 13.820.05.12/BF.

## Литература

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  $2 \frac{1}{2}$  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, № 7. – С. 2140 – 2144.
4. Лифшиц Е.М. Физическая кинетика / Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. – М.: Наука, 1979. – 527 с.
5. A.A. Varlamov, A.V. Pantsulaya, Gigant Thermoelectric Power in Metals in the Vicinity of  $2 \times 2$  Order Phase Transition, *Solid State Communications* 56 (9), 787 – 790 (1985).

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, вып. 6 (12). – С. 2257 – 2269.
7. D. Gitsu, L. Konopko, A. Nikolaeva, and T. Huber, Pressure Dependent Thermopower of Individual Bi Nanowires, *Applied Physics Letters* 86, 10210 (2005).
8. Николаева А.А. Термоэлектрические свойства монокристаллических нитей  $Bi-Sn$  с различной кристаллографической ориентацией при упругих деформациях / А.А. Николаева, Л.А. Конопко, А.К. Цуркан, Т.Е. Хубер // Термоэлектричество. – 2009. – № 3. – С. 44 – 62.
9. N.B. Brandt, D.V. Gitsu, A.A. Nikolaeva, and Ya.G. Ponomarev, Investigation of Size Effects of Thin Cylindrical Bismuth Single Crystals Located in a Magnetic Field, *JETF* 72 (6), 2332 – 2344 (1977).
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. Топологические фазовые переходы в сплавах  $Bi_{1-x}Sb_x$  и положение тяжёлой зоны дырок от состава / Н.А. Редько, Н.А. Родионов // Письма в ЖЭТФ. – 1985. – Т. 42, № 6. – С. 246 – 249.
13. Эдельман В.С. Свойства электронов в  $Bi$  / В.С. Эдельман // УФН. – 1977. – 123. – С. 257 – 281.
14. J. Heremans, O.P. Hansen, Temperature dependence of excess carrier density and thermopower in tin-doped bismuth. Pseudo-parabolic model. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 16, 4623 – 4636 (1983).
15. P.P. Bodiul, A.S. Fedorko, and D.V. Gitsu, Thermo- and Magnetothermoemf in  $Bi-Sn$  Alloys, *Phys. Stat. Sol.* 1a (2), p. K77-K80 (1970).
16. J. Boxus, J. Heremans, J.-P. Michenaud, and J.-P. Issi, The Low-Temperature Thermoelectric Properties of Tin-Doped Bismuth, *J. Phys. F: Met. Phys.* 9 (12), 2387 – 2398 (1979).
17. C. Uher, J.L. Opsal, *Phys. Rev. Lett.* 40, 1518 (1978).
18. J.M. Noothoven van Goor, Donors and Acceptors in Bismuth, *Phil. Res. Rep. Suppl.* 4, 91 (1971).
19. V.F. Garabazhiu, On the Theory of the Impurity Structural Transitions in Weakly Degenerate Systems, *Phys. Lett. A* 112 (1, 2), 38 – 39 (1985).
20. 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.
21. 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.

Поступила в редакцию 18.06.14