

# Топологические переходы Лифшица, индуцированные деформацией и легированием в монокристаллических нитях висмута

А.А. Николаева<sup>1,2</sup>, Л.А. Конопко<sup>1,2</sup>, Т.Е. Хубер<sup>3</sup>, А.К. Кобылянская<sup>1</sup>, Г.И. Пара<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт электронной инженерии и нанотехнологий им. Д. Гицу АН Молдовы  
ул. Академическая, 3/3, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова  
E-mail: A.Nikolaeva@nano.asm.md

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

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Howard University, 500 College St. N.W., DC 20059 Washington, USA

Статья поступила в редакцию 26 августа 2016 г., опубликована онлайн 26 декабря 2016 г.

Исследованы особенности проявления электронных топологических переходов Лифшица (ЭТП) в нитях висмута в стеклянной оболочке при качественном изменении топологии поверхности Ферми. Варьирование параметров энергетического спектра осуществлялось легированием Вi акцепторной примесью Sn и упругой деформацией растяжения до 2% относительного удлинения в слаболегированных нитях Вi *p*-типа. Монокристаллические нити чистого и легированного висмута в стеклянной оболочке различных диаметров с ориентацией (1011) вдоль оси получали литьем из жидкой фазы по методу Улитовского. Впервые обнаружены аномалии на температурных зависимостях термоэдс  $\alpha(T)$  в виде тройной смены знака  $\alpha$  (при сильном легировании нитей Вi акцепторной примесью Sn), вызванные ЭТП. Концентрационное и энергетическое положение  $\Sigma$ -зоны при сильном легировании висмута Sn оценивалось с помощью осцилляций Шубникова–де Гааза, которые были видны как от *L*-электронов, так и от *T*-дырок в магнитных полях до 14 Тл. Показано, что электронные топологические переходы Лифшица при упругой деформации слаболегированных нитей Вi *p*-типа сопровождаются аномалиями на деформационных зависимостях термоэдс при низких температурах. Эффект интерпретируется с точки зрения возникновения селективного канала рассеяния *L*-носителей в *T*-зону с большой плотностью состояний, что хорошо согласуется с существующими теоретическими моделями ЭТП.

Досліджено особливості прояву електронних топологічних переходів Ліфшиця (ЕТП) в нитках вісмуту в скляній оболонці при якісній зміні топології поверхні Фермі. Варіювання параметрів енергетичного спектра здійснювалося легуванням Вi акцепторною домішкою Sn і пружною деформацією розтягування до 2% відносного подовження в слаболегованих нитках Вi *p*-типа. Монокристалічні нитки чистого та легованого вісмуту в скляній оболонці різних діаметрів з орієнтацією (1011) уздовж осі отримували литвом з рідкої фази по методу Улітовського. Вперше виявлено аномалії на температурних залежностях термоедс  $\alpha(T)$  у вигляді потрійної зміни знаку  $\alpha$  (при сильному легуванні ниток Вi акцепторною домішкою Sn), які викликані ЕТП. Концентраційне та енергетичне положення  $\Sigma$ -зони при сильному легуванні вісмуту Sn оцінювалося за допомогою осциляцій Шубнікова–де Гааза, які було видно як від *L*-електронів, так і від *T*-дірок в магнітних полях до 14 Тл. Показано, що електронні топологічні переходи Ліфшиця при пружній деформації слаболегованих ниток Вi *p*-типу супроводжуються аномаліями на деформаційних залежностях термоедс при низьких температурах. Ефект інтерпретується з точки зору виникнення селективного каналу розсіяння *L*-носіїв в *T*-зону з великою щільністю станів, що добре узгоджується з існуючими теоретичними моделями ЕТП.

PACS: **71.30.+h** Переходы металл–изолятор и другие электронные переходы;  
72.20.Mu Гальваномангнитные и другие магнитотранспортные эффекты;  
72.20.Pa Термоэлектрические и термомагнитные эффекты.

Ключевые слова: электронные топологические переходы, термоэдс, осцилляции ШдГ, нити легированного Вi, упругая деформация.

### Введение

И.М. Лифшицем было показано, что у металлов, полуметаллов и сильнолегированных полупроводников при  $T \rightarrow 0$  могут наблюдаться специфические электронные фазовые переходы при достижении критических значений деформаций или легирования (при сохранении симметрии решетки) электронно-топологические переходы (ЭТП) [1,2].

Сущность этих ЭТП заключается в качественном изменении топологии поверхности Ферми (ПФ) при плавном изменении параметров решетки под действием давления, одноосных деформаций, легирования.

Для осуществления топологического перехода необходимо существование какого-либо параметра, при изменении которого разность  $Z = \mu - E_{cr}$  проходит через нуль ( $\mu$  — химический потенциал,  $E = E_{cr}$  — критическое значение энергии, при которых происходит изменение топологии ПФ). Таким параметром может быть гидростатическое давление, уровень легирования донорной или акцепторной примесями или анизотропное деформирование.

В работе [3] методом расчета псевдопотенциала для ЭТП «образование полости» и «образование перемычки» было показано, что в критической точке  $E_{cr}$ , наряду с корневой особенностью в плотности состояний  $\nu(E)$ , рассмотренной Лифшицем, имеется аналогичная особенность в длине свободного пробега  $l$ . Согласно [4], особенность имеет место во времени релаксации  $\tau$  [5,6].

Учитывая для электронной части термоэдс

$$\alpha_e = \frac{\pi^2 T}{3e} \frac{\partial \ln \sigma^3(E)}{\partial E} (E = E_F),$$

аномалии в термоэдс будут более ярко выражены  $\alpha_e \sim (\pm Z)^{-1/2} \theta(Z)$ . При  $Z \rightarrow 0$  термоэдс сильно возрастает и этот рост ограничен лишь размытием перехода.

Висмут наиболее подходящий для такого рода исследований. Фермиевская энергия электронов  $E_F^e \approx 30$  мэВ,  $E_F^h$  дырок  $\approx 12$  мэВ,  $E_g$  — щель в точке  $L \approx 10$ –12 мэВ [7,8]. Именно поэтому энергетический спектр  $Bi$  чрезвычайно чувствителен к различным внешним воздействиям: магнитному полю, деформации, легированию. Таким образом, в  $Bi$  легко реализовать различные типы ЭТП, часть из которых была обнаружена экспериментально на массивных образцах [9–12] и частично на вискерах чистого висмута [13]. Отметим, что легирование висмута акцепторной примесью  $Sn$  (даже до  $\sim 10^{-2}$  ат.% легирующей примеси) приводит к значительному возрастанию энергии Ферми  $T$ -дырок —  $E_f^h$ , а также к изменению числа и характера актуальных энергетических экстремумов в точке  $L$  (рис. 1).

Использование 2-х внешних параметров, легирование и деформация в  $Bi$ , дает возможность при помощи легирования получать монокристаллы, в которых уровень Ферми  $E_F$  уже близок к экстремумам зон, а при

последующем воздействии на спектр деформацией осуществить более тонкую перестройку спектра, достичь уровня  $(\mu - E_{cr}) = 0$ .

Наиболее информативными и интересными оказались монокристаллические сплавы на базе легированного висмута, у которых уровень Ферми расположен у экстремумов зон (рис. 1). Следует отметить, что попытки обнаружить  $\Sigma$ -зону в массивных образцах легированного висмута предпринимались неоднократно [14–16]. В работе [16] исследовались ШдГ осцилляции массивных образцов легированного  $Sn$  висмута, наблюдались ШдГ осцилляции от  $L$ - и  $T$ -дырок, однако ШдГ осцилляции от  $\Sigma$ -зоны не наблюдались, а термоэдс не исследовалась. В работе [14] в массивных образцах легированных оловом сплавов  $Bi_{1-x}Sb_x$  были обнаружены аномалии термоэдс, свидетельствующие о ЭТП, которые интерпретировались возникновением  $\Sigma$ -зоны, однако ШдГ осцилляции не исследовались.

Использование монокристаллических нитей висмута в стеклянной оболочке для изучения ЭТП является исключительно перспективным в связи с тем, что:

1) высокие скорости кристаллизации нитей легированного  $Bi$  в стеклянной оболочке позволяют получать стехиометрические составы с равномерным распределением примеси и даже расширить предел их растворимости, который в висмуте очень мал — (десяти доли атомных процентов);

2) нити в стеклянной оболочке позволяют значительно расширить предел упругой деформации (до 1,5–2% относительного удлинения, т.е. на порядок больше, чем в массивных кристаллах) [17,22], что приведет к более значительному изменению объема отдельных частей поверхности Ферми, вплоть до ЭТП в одном цикле упругих деформаций растяжения.

Целью настоящей работы было исследование особенности проявления ЭТП типа образования новой полости ( $\Sigma$ -зоны) на температурных зависимостях термоэдс в нитях  $Bi$  при сильном легировании акцепторной примесью  $Sn$  с целью обнаружения и определения энергетического и концентрационного положения  $\Sigma$ -зоны, а также проявления особенностей ЭТП в термоэдс при упругой деформации слаболегированных нитей висмута  $p$ -типа, когда  $E_F$  расположена у экстремумов зон  $L$ -дырок (рис. 1).

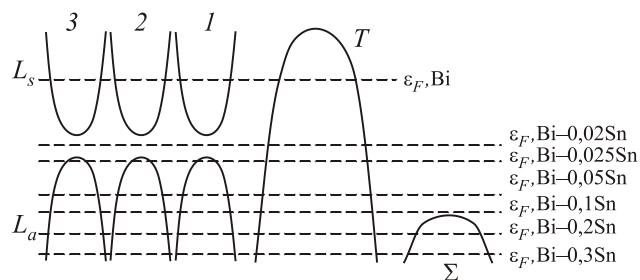


Рис. 1. Зонная структура и положение уровня Ферми  $E_F$  в висмуте при легировании акцепторной примесью  $Sn$ .

## Образцы. Методика эксперимента

Монокристаллические нити чистого и легированного висмута в стеклянной оболочке различных диаметров с ориентацией (1011) вдоль оси (рис. 2, вставка) получались литьем из жидкой фазы по методу Улитовского [19,20]. Благодаря высокой температуре капли ( $T \sim 1000$  °С, весом 1–2 г) и интенсивному ее перемешиванию высокочастотным (820 кГц) полем индуктора достигается равномерное распределение примеси в расплаве. Диаметр нитей варьировался от 200 нм до 2 мкм, при этом стеклянная оболочка составляла 15–20 мкм, что обеспечивало образцам механическую прочность при монтаже и защищенность от окружающей среды.

Монокристаллическость и кристаллографическая ориентация нитей контролировалась тестовыми измерениями методом рентгеновской дифракции и подтверждалась методом ШдГ осцилляций и диаграммами вращения поперечного магнитосопротивления (рис. 2).

Согласно феноменологическим соотношениям [21] в кристаллах класса  $D_{3d}$ , к которым относятся  $\text{Bi}$  и его сплавы, у монокристаллов, у которых ток параллелен бинарно-тригональной плоскости, угловые зависимости поперечного магнитосопротивления симметричны относительно  $\theta = 0$  и  $90^\circ$ . Причем в слабых магнитных кристаллах тригональной оси ( $B \parallel C_3$ ) соответствует минимум ( $\theta = 0$  и  $180^\circ$ ), а в максимуме  $\theta = 90^\circ$  направление магнитного поля соответствует бинарной оси ( $B \parallel C_2$ ).

В исследуемых нитях направление оси нити соответствует направлению ГЛ приведенной зоны Бриллюэна, которое расположено в бисекторно-тригональной

плоскости и составляет с бисекторной осью  $C_2$  угол  $19,5^\circ$  (рис. 2, вставка).

Положение уровня Ферми  $E_F$  и концентрация носителей заряда при легировании рассчитывались с помощью ШдГ осцилляций в магнитных полях до 14 Тл, которые были хорошо видны как на  $R(B)$ , так и на производных  $dR/dB(B)$  от  $L$ -электронов и от  $T$ -дырок в продольном и поперечных магнитных полях (согласно угловым диаграммам вращения) (рис. 2).

Для исследований деформационных кривых сопротивления, термоэдс и ШдГ осцилляций был сконструирован специальный держатель [17,22], позволяющий проводить исследования в интервале температур 2,2–300 К как по точкам, так и в автоматическом режиме при упругих растяжениях нитей до 2–3% относительного удлинения в магнитных полях до 14 Тл. С целью соблюдения условий упругого растяжения нитей проводились многочисленные циклы растяжения и оценивалась воспроизводимость результатов деформационных зависимостей сопротивления, термоэдс и ШдГ осцилляций.

Температурные зависимости сопротивления и термоэдс как в отсутствие растяжения, так и при упругом растяжении проводились в автоматическом режиме на компьютеризованной установке в интервале температур 2,1–300 К.

Измерения в сильных магнитных полях в области низких температур были проведены в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (Вроцлав, Польша)

## Результаты и обсуждение

Для определения концентрации носителей заряда и положения уровня Ферми  $T$ -дырок  $E_f^h$  в нитях  $\text{Bi}$  при легировании акцепторной примесью использовался метод ШдГ осцилляций, с помощью которого определялся период ШдГ осцилляций, рассчитывались циклотронные массы носителей заряда  $L$ -электронов и дырок, а также  $T$ -дырок. После чего оценивалось положение уровня Ферми  $T$ - и  $L$ -носителей и рассчитывались соответствующие концентрации носителей заряда.

На рис. 3(а) приведены полевые зависимости продольного магнитосопротивления ( $B \parallel I$ ) при 4,2 К нитей  $\text{Bi}$  с различной степенью легирования Sn. На монотонных кривых продольного магнитосопротивления  $\Delta R / R(B)$  видна существенная зависимость от степени легирования, включающая эффект отрицательного магнитосопротивления, в слаболегированных нитях  $\text{Bi-Sn}$  (рис. 3(а), кривые 1, 2).

В сильнолегированных нитях  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$  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 максималь-

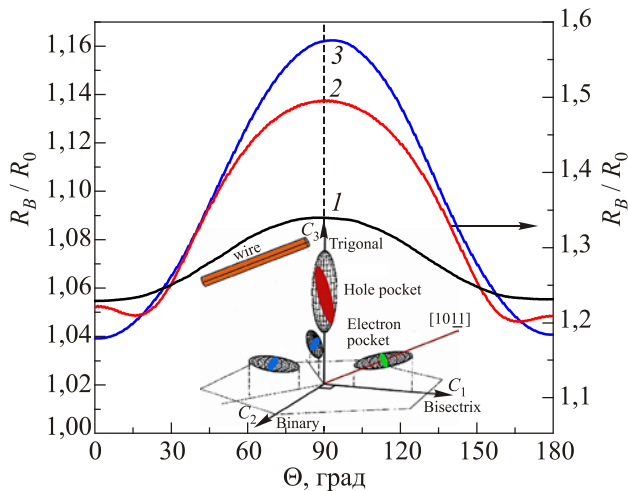


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Диаграммы вращения поперечного магнитосопротивления  $\Delta R/R(\theta)$  нитей  $\text{Bi}$  легированных Sn,  $T = 4,2$  К:  $\text{Bi-0,05\%Sn}$ ,  $d = 0,6$  мкм,  $B = 0,5$  Тл (1);  $\text{Bi-0,1\%Sn}$ ,  $d = 1,5$  мкм,  $B = 0,5$  Тл (2);  $\text{Bi-0,3 ат.\%Sn}$ ,  $d = 1,7$  мкм,  $B = 1$  Тл (3). Вставка: схематическое изображение поверхности Ферми висмута, дырочный  $T$ -эллипсоид вдоль тригональной оси  $C_3$  и три электронных эллипсоида в плоскости, перпендикулярной оси  $C_3$  относительно оси нити.

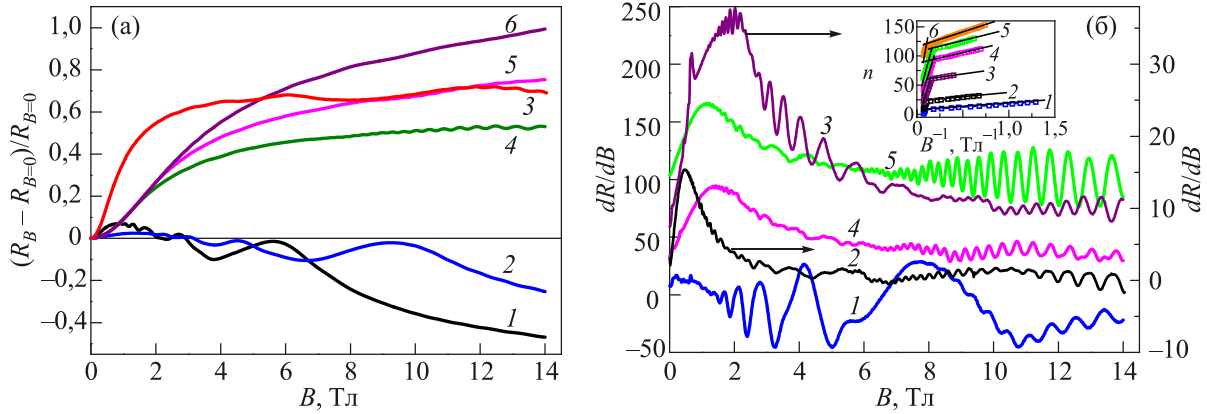


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Полевые зависимости приведенного продольного магнитосопротивления  $\Delta R/R$  (а) и производной магнитосопротивления  $dR/dB$  (б) ( $B||I$ ) при  $T = 2,1$  К нитей Bi-Sn различного состава: Bi-0,07 ат.%Sn,  $d = 0,6$  мкм (1); Bi-0,1 ат.%Sn,  $d = 1,5$  мкм (2); Bi-0,15 ат.%Sn,  $d = 0,4$  мкм (3); Bi-0,2 ат.%Sn,  $d = 0,2$  мкм (4); Bi-0,3 ат.%Sn,  $d = 1,7$  мкм (5). Вставка (б): зависимости условного номера  $n$  ШдГ осцилляций от обратного магнитного поля.

ной степенью легирования Sn — 0,3 ат.% (рис. 3(а), кривая б).

У всех исследованных нитей в продольном магнитном поле регистрировались ШдГ осцилляции от носителей заряда в точках  $L$  и  $T$  приведенной зоны Бриллюэна в диапазоне магнитных полей до 14 Тл и интервале температур  $2,1$  К  $< T < 4,2$  К. У нитей Bi-0,05 ат.%Sn и Bi-0,07 ат.%Sn как на  $R(B)$ , так и на производной  $dR/dB(B)$  (рис. 3(б)) амплитуда осцилляций ШдГ от легких дырок в  $L$  в слабых магнитных полях достаточно велика даже на  $R(B)$ , несмотря на уменьшение времени релаксации при легировании.

На вставке рис. 3(б) приведены зависимости условного квантового номера  $n$  максимумов и минимумов осцилляций ШдГ на продольном магнитосопротивлении нитей всех исследуемых составов. Осцилляции периодичны в обратном магнитном поле, и функциональные зависимости  $n(B^{-1})$  хорошо ложатся на прямые линии.

По тангенсу угла наклона  $n(B^{-1})$  определялось среднее значение периода ШдГ осцилляций  $\Delta(B^{-1})$ .

$$\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{eh}{cS_{\text{ext}}}, \quad (1)$$

где  $S_{\text{ext}}$  — экстремальное сечение ПФ в направлении, перпендикулярном магнитному полю. Рисунок 4 иллюстрирует зависимости периодов ШдГ осцилляций  $\Delta_1(B^{-1})$  от сечения ПФ  $T$ -дырок, близкое к максимальному (вставка на рис. 4) и  $\Delta_{2,3}(B^{-1})$ , от сечений эквивалентных по отношению к магнитному полю ПФ  $L_{2,3}$ -дырок, рассчитанные из линейных зависимостей  $n(B^{-1})$  от концентрации Sn (в ат.%).

Согласно рис. 4, периоды ШдГ как от  $L$ , так и  $T$ -дырок уменьшаются, что указывает на рост их сечений ПФ при легировании.

Период осцилляций от  $T$ -дырок изменяется практически на порядок от значения  $\Delta(B^{-1}) = 0,58 \cdot 10^{-5} \text{ Э}^{-1}$  для

чистого Bi до значения  $0,055 \cdot 10^{-5} \text{ Э}^{-1}$  для состава Bi-0,05 ат.%Sn. Дальнейшее возрастание примеси Sn до 0,3 ат.% приводит к более плавному уменьшению периода ШдГ осцилляций до значения  $0,032 \cdot 10^{-5} \text{ Э}^{-1}$  для нити Bi-0,3 ат.%Sn, указывающее на рост сечения ПФ  $T$ -дырок.

Аналогичные исследования полевых зависимостей поперечного магнитосопротивления и ШдГ осцилляций нитей всех исследуемых составов были проведены в перпендикулярном магнитном поле, когда  $B||C_2$  ( $B \perp I$ ) и  $B||C_3$  ( $B \perp I$ ).

Для исследуемых в работе нитей сплавов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ , циклотронные массы от ПФ в  $T$ , сечения близкого к максимальному, и сечение ПФ в  $L$ , близкое к минимальному, рассчитывались из температурной зависимости амплитуд ШдГ осцилляций в магнитных полях,

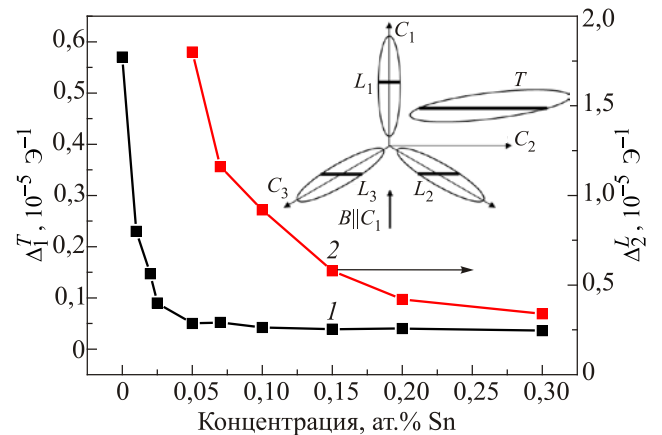


Рис. 4. Зависимости периодов ШдГ осцилляций ( $B||I$ ) от  $T$ -дырочного эллипсоида сечения ПФ (кривая 1) и средних сечений ПФ  $L_{2,3}$ -дырочных эллипсоидов (кривая 2) от концентрации Sn в ат.% в нитях Bi-Sn. На вставке: ориентация ПФ относительно оси в нитях  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$  с ориентацией  $(10\bar{1}1)$  и направления магнитного поля вдоль оси ( $B||I$ ). Экстремальные сечения ПФ при  $B||C_1$  выделены жирными линиями.

далеких от поля квантового предела, где гармонический состав осцилляций ограничен первой гармоникой.

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

$$m_c = \frac{e\hbar B}{4\pi^2 kT_1 c} \operatorname{Arch} \frac{A(T_1, B)}{A(2T_1, B)}. \quad (2)$$

При  $T_D = \text{const}$ ,  $\varepsilon_F = \text{const}$ :  $A(T_1, B)$  — амплитуда осцилляций в поле  $B$  при  $T = T_1$  [16,23].

Температура Дингла  $T_D$  ( $T_D = p\hbar / 4\pi k$ ), характеризующая нетепловое уширение Ландау в результате рассеяния носителей как для дырок в  $T$ , так и для дырок в  $L$ , определялась из отношения амплитуд ШдГ осцилляций ( $A$ ) двух последовательных значений магнитного поля  $B_n$  и  $B_{n+1}$ , при которых имеют место минимумы и максимумы магнитосопротивления по наклону прямой  $\ln(AH^{1/2})$  в обратном поле.

Энергия Ферми  $\varepsilon_F^T$   $T$ -дырок рассчитывалась по двухзонной модели (эллипсоидальная непараболическая модель) при помощи выражения [16]

$$\varepsilon_F^T = \varepsilon_{\text{нар}} - \frac{1}{2} \varepsilon_g^T + \left[ \varepsilon_{\text{нар}}^2 + \left( \frac{1}{2} \varepsilon_g^T \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

$$\varepsilon_{\text{нар}} = \frac{e\hbar \Delta_T^{-1}}{2\pi c m_c^T}, \quad (4)$$

где  $\varepsilon_{\text{нар}}$  — энергия в приближении параболической зоны;  $\varepsilon_F^T$  — энергия Ферми дырок в  $T$ , отсчитанная от потолка валентной зоны в  $T$  вниз,  $m_c^T$  — малая циклотронная масса  $T$ -дырок;  $\varepsilon_g^T$  — щель в точке  $T$ -зоны Бриллюэна, которая, согласно [10,16], равна 200 мэВ;  $\Delta_T^{-1}$  — величина обратного периода осцилляций ШдГ от наименьшего сечения дырочного эллипсоида в точке  $T$ -зоны Бриллюэна.

Концентрация  $T$ -дырок рассчитывалась по экспериментальным данным периодов квантовых осцилляций ШдГ из соотношения [16]

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

где  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$ ,  $\Delta_3$  — периоды осцилляций ШдГ в трех главных направлениях эллипсоида.

В связи с тем, что при исследовании ШдГ осцилляций при  $B$  параллельной оси нити регистрировались осцилляции от сечения, близкого к минимальному (так как ось нити составляет угол  $\sim 20^\circ$  с биссекторной осью  $C_{1/2}$ ), то величина минимального обратного периода  $T$ -дырок в нитях определялась из соотношения  $(\Delta_T)_{\text{мин}}^{-1} = (\Delta_T^{-1})^d / 2,5$ , где  $(\Delta_T^{-1})^d$  — частота шубников-

ских осцилляций  $T$ -дырок в нитях с ориентацией (1011) вдоль оси в продольном магнитном поле. При этом учитывалось, что анизотропия дырочной поверхности Ферми в  $T$  составляет  $S_{\text{max}} / S_{\text{min}} = 3,2$  и, как было показано авторами [16] на массивных образцах Bi, не меняется при легировании Sn до концентрации  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Было установлено, что циклотронные массы дырок в  $T$  и  $L$  возрастают с увеличением легирования донорной примесью Sn. Это обстоятельство указывает на непараболичность спектра не только дырок в  $L$ , но и в  $T$ . Аналогичный эффект наблюдался в массивных образцах Bi при легировании оловом до концентраций, соответствующих положению уровня Ферми  $T$ -дырок  $\varepsilon_F^T = 90$  мэВ [16].

Из приведенных данных следует, что при легировании нитей Bi оловом до 0,3 ат.% положение уровня Ферми дырок  $\varepsilon_F^T$  достигает значения  $\approx 134$  мэВ, т.е. практически возросло на порядок в сравнении с чистым висмутом ( $\varepsilon_F^T = 12$  мэВ) (рис. 1).

#### Температурные зависимости сопротивления и термоэдс нитей Bi, легированных Sn

Температурные зависимости приведенного сопротивления  $R_T/R_{300}(T)$  нитей легированного оловом висмута в интервале температур 4,2–300 К проиллюстрированы на рис. 5. С увеличением концентрации Sn более 0,07 ат.% кривые  $R(T)$  пологие и идентичны вплоть до концентрации  $2,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и при  $d > 0,5$  мкм размерные эффекты не проявляются.

На рис. 5(б) приведены температурные зависимости термоэдс  $\alpha(T)$  в области температур 4,2–300 К нитей Bi с различной степенью легирования Sn.

Температурная зависимость  $\alpha(T)$  для нитей с концентрацией 0,07 ат.%Sn имеет положительный максимум в области температур 180–200 К, после чего термоэдс уменьшается, оставаясь в положительной области при понижении температуры до 4,2 К (рис. 6), что хорошо согласуется с данными [15,24], полученными на массивных образцах Bi–Sn, и отражает факт дырочной проводимости в исследуемых нитях сплавов Bi, легированных Sn.

Нами впервые было обнаружено, что в нитях с концентрацией Sn  $> 0,15$  ат.% при понижении температуры имеет место вторичная смена знака термоэдс с положительного на отрицательный, и далее  $\alpha$  вновь имеет положительный знак при  $T \rightarrow 2,2$  К. В сплавах с концентрацией  $2,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (Bi–0,3 ат.%Sn) аномалия исчезает и термоэдс имеет положительное значение во всем температурном интервале (1,5–300 К) (рис. 5(а), кривая 5). В области высоких температур смена знака термоэдс на  $\alpha(T)$  линейно зависит от концентрации (вставка на рис. 5(б)) и является закономерной, отражающей факт роста концентрации дырок при легировании висмута акцепторной примесью Sn [14,15,24].

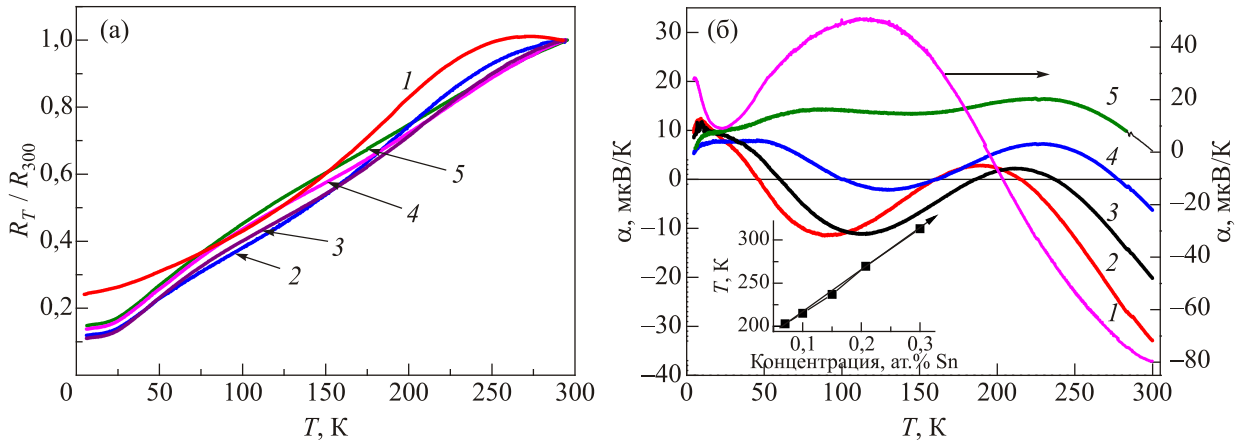


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости относительного сопротивления  $R_T/R_{300}(T)$  (а) и термоэдса  $\alpha(T)$  (б) нитей Bi-Sn различных составов: Bi-0,07 ат.%Sn  $d = 1,5$  мкм (1); Bi-0,1 ат.%Sn  $d = 0,9$  мкм (2); Bi-0,15 ат.%Sn  $d = 1,1$  мкм (3); Bi-0,2 ат.%Sn  $d = 0,6$  мкм (4); Bi-0,3 ат.%Sn  $d = 0,9$  мкм (5). Вставка на (б): зависимость температуры смены знака термоэдса в области высоких температур от концентрации Sn в ат.%.

Впервые наблюдаемый нами эффект тройной смены знака термоэдса на температурной зависимости  $\alpha(T)$  (рис. 6) в нитях  $Bi_{1-x}Sn_x$  в интервале концентраций 0,1–0,2 ат.%Sn с образованием экстремума отрицательной полярности на  $\alpha(T)$  в области температур 80–100 К может быть связан только с ЭТП, так как в нитях данных сплавов в переносе участвуют только дырки (легкие в  $L$  и тяжелые в  $T$ ), термоэдс должна иметь положительное значение, и именно в этой области концентраций период ШдГ осцилляций и энергия Ферми дырок в  $T$  меняются незначительно (рис. 4).

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

$$\alpha = \frac{\alpha_L \sigma_L + \alpha_{T,\Sigma} \sigma_{T,\Sigma}}{\sigma_L + \sigma_{T,\Sigma}}, \quad (6)$$

где  $\alpha_L$ ,  $\alpha_{T,\Sigma}$ ,  $\sigma_L$ ,  $\sigma_{T,\Sigma}$  — парциальные значения термоэдса 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, так как подвижности  $\mu_{T,\Sigma} \ll \mu_L$ . Поэтому общая термоэдс для  $Bi_{1-x}Sn_x$  сплавов определяется в основном парциальной термоэдсой  $\alpha_L$ , значение которой при исследованных температурах обусловлено действующими механизмами рассеяния носителей заряда. Если рассеяние дырок в сплавах  $p$ -типа только внутризонное, то, согласно теории, термоэдс должна иметь положительный знак.

Поведение термоэдса (смена знака с (+) на (-) и затем с (-) на (+) при понижении температуры) позволяет заключить, что аномалия термоэдса связана с дополнительным не внутризонным механизмом рассеяния. Для легких  $L_S$  дырок в многозонных сплавах таким дополнительным механизмом рассеяния может быть уп-

ругое рассеяние носителей из  $L$ -зоны в  $\Sigma$ -зону, появляющуюся 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 и при больших уровнях легирования термоэдс имеет положительное значение во всей области температур, и аномалия исчезает.

В данном случае при электронном топологическом переходе Лифшица, термоэдс  $\alpha \sim (Z)^{-1/2}$  и, согласно теории, аномалия термоэдса должна быть отрицательной,

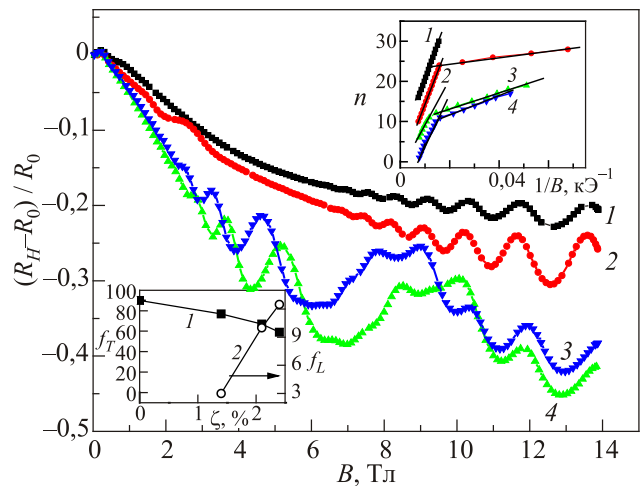


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Полевые зависимости продольного приведенного магнитосопротивления  $\Delta R/R(B)$  нити Bi-0,025 ат.%Sn,  $d = 350$  нм,  $T = 4,2$  К при упругом растяжении:  $\xi = 0\%$  (1),  $\xi = 0,5\%$  (2),  $\xi = 1,5\%$  (3),  $\xi = 2,0\%$  (4). На вставке сверху: зависимости квантового номера  $n$  осцилляций ШдГ от обратного поля  $1/B$  при различных значениях упругой деформации. На вставке внизу приведены деформационные зависимости частот осцилляций от  $T$ -дырок ( $f_T$ ) (1) и  $L$ -дырок ( $f_L$ ) (2).

так как при наличии дополнительного канала рассеяния для «горячих» носителей, которыми являются дырки в  $L$ - и  $T$ -зонах, термоэдс должна уменьшиться и может даже поменять знак (отрицательная аномалия) при появлении  $\Sigma$ -зоны (рис. 1). Согласно экспериментальным данным, такой топологический переход со сменой знака термоэдс и ее отрицательным значением в области температур 200–50 К соответствует концентрации дырок в  $T$   $p_c^T = 1,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и  $\varepsilon_F^T = 120 \text{ мэВ}$ .

Отметим, что аналогичный топологический переход со сменой знака термоэдс на  $\alpha(T)$  наблюдался в массивных образцах сплавов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ , легированных примесью Sn [10,14]. Авторы трактовали эффект также с точки зрения электронного топологического перехода при возникновении  $\Sigma$ -зоны при легировании полупроводниковых сплавов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  оловом.

### ЭТП при упругих деформациях

Как уже отмечалось, отличие метода упругой деформации кристаллической решетки от легирования при изучении ЭТП заключается в том, что цикл деформирования осуществляется на одном образце и точку ЭТП можно пройти в циклическом режиме на одном и том же образце, исключив некоторую неопределенность, связанную со сменой объекта при легировании. Кроме того, попасть точно в точки ЭТП методом легирования довольно сложно. Таким образом, действие деформации на энергетический спектр является более однозначным и эффективным.

Наиболее интересными и информативными являются нити сплавов на основе висмута, у которых уровень Ферми расположен у экстремумов зон. В случае  $\text{Bi}$ , легированного акцепторной примесью Sn, в сплавах  $\text{Bi}-0,025 \text{ ат.}\% \text{Sn}$  уровень Ферми находится в области потолка легких дырок в  $L$  (рис. 1). Для выяснения

изменения топологии поверхности Ферми при деформации использовался эффект ШдГ.

На рис. 6 приведена трансформация ШдГ осцилляций на продольном магнитосопротивлении  $R(H)$  нити  $\text{Bi}-0,025 \text{ ат.}\% \text{Sn}$  с  $d = 450 \text{ нм}$  при упругой деформации. Согласно расчетам (3) и (4), в отсутствие растяжения энергия Ферми  $T$ -дырок = 58 мэВ, т.е.  $\varepsilon_F$  находится у потолка легких  $L$ -дырок и на  $R(H)$  при  $\xi = 0$  ( $\xi = (l - l_0) / l_0$  (%), где  $l_0$  — длина нити до деформации растяжения) видны осцилляции только от  $T$ -дырок.

При деформации происходит возрастание  $L_1$  дырочного эллипсоида, смещающегося по шкале энергий вверх, при этом частота ШдГ осцилляций от дырочного  $T$ -эллипсоида ( $f_T^h = \Delta^{-1}$ ) уменьшается от значения 83 Тл при  $\xi = 0$  до  $f = 58 \text{ Тл}$  при  $\xi = 2\%$  (рис. 6, вставка слева). Появление максимума на  $R(H)$  в слабых магнитных полях при максимальном растяжении указывает на появление  $L_{2,3}$  электронных эллипсоидов, смещающихся по шкале энергий вниз. Так как их концентрация мала, ШдГ осцилляций на  $R(H)$  от них не наблюдались.

Как видно на вставке рис. 6, частота ШдГ осцилляций от электронного  $L_1$  эллипсоида  $f_L^e$  возрастает от значения 3,5 Тл при  $\xi = 0,5\%$  до 11 Тл при максимальном растяжении  $\xi = 2,0\%$ , что отражает рост сечения ПФ  $L_1$ -дырочного эллипсоида более чем в 3 раза, т.е. общий вклад дырок растет.

Это приводит к росту сопротивления  $R(\xi)$  (рис. 7(а)) и положительной составляющей в термоэдс на деформационных зависимостях  $\alpha(\xi)$  при низких температурах (рис. 7(б)).

При максимальных деформациях  $\xi \approx 1,8\text{--}2,2\%$  относительного удлинения на полевой зависимости продольного магнитосопротивления  $R(H)$  в слабых магнитных полях появляется размерный максимум, характерный для нитей чистого висмута и свидетельствующий о

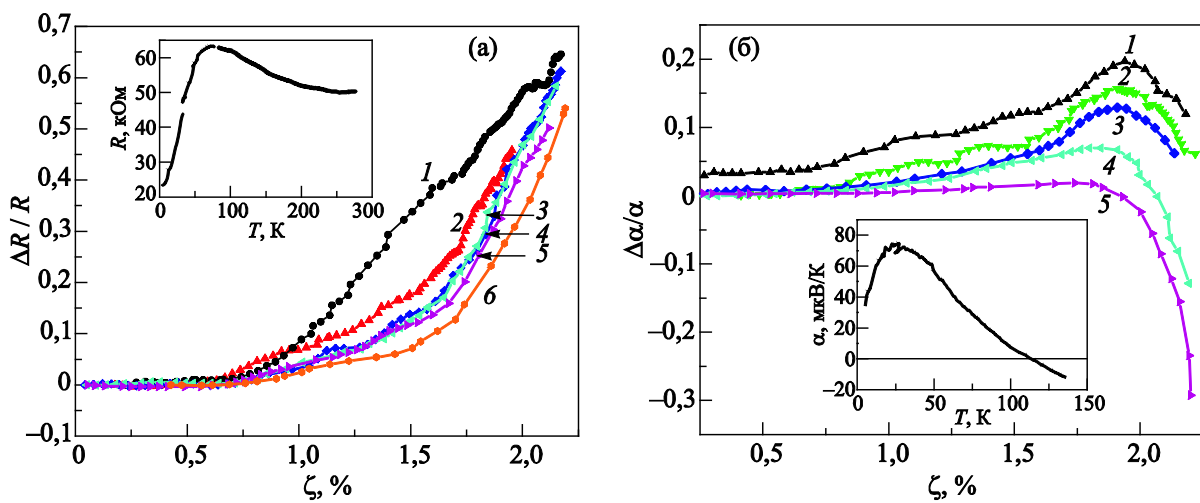


Рис. 7. (Онлайн в цвете) Деформационные зависимости приведенного сопротивления  $\Delta R/R(\xi)$  при  $T, \text{ К}$ : 2,1 (1), 4,2 (2), 10,6 (3), 24 (4), 48 (5), 55 (6) (а) и термоэдс  $\Delta\alpha/\alpha(\xi)$  (б) нити  $\text{Bi}-0,025 \text{ ат.}\% \text{Sn}$ ,  $d = 0,9 \text{ мкм}$ . Вставки: температурные зависимости сопротивления  $R(T)$  и термоэдс  $\alpha(T)$ .

наличии трех эллипсоидов  $L$ -носителей (один дырочный  $L_1$  и два электронных  $L_{2,3}$ ).

Можно заключить, что при максимальном растяжении  $\xi = 1,8\text{--}2\%$  появляются  $L_{2,3}$ -электронные эллипсоиды, которые принимают участие в проводимости. Таким образом, при упругом растяжении нитей  $\text{Bi-0,025 ат.}\% \text{Sn}$  происходит ЭТП типа:  $3L_L^h + 1L_T^h \rightarrow 1L_L^h + 1L_T^h + 2L_L^e$ .

На рис. 7 (а),( б) приведены деформационные зависимости сопротивления  $R(\xi)$  и термоэдс  $\alpha(\xi)$ , записанные в динамическом режиме. В области растяжений  $\xi = 0\text{--}2,2\%$  выполняется условие упругой деформации, что было подтверждено многочисленными циклическими измерениями деформационных кривых, а также воспроизводимостью ШдГ осцилляций после снятия нагрузки.

На вставках рис. 7 (а), (б) приведены температурные зависимости сопротивления  $R(T)$  и термоэдс  $\alpha(T)$  нити  $\text{Bi-0,025 ат.}\% \text{Sn}$  при  $\xi = 0$ , которые являются характерными для нитей чистого и слаболегированного  $\text{Bi}$  [17,25].

Сопротивление  $R(\xi)$  возрастает с приложенной нагрузкой во всем интервале упругих растяжений как при  $T = 9 \text{ K}$ , так и при  $T = 48 \text{ K}$  по закону близкому к квадратичному.

Характер деформационных зависимостей термоэдс  $\alpha(\xi)$  при  $T = 10$  и  $48 \text{ K}$  существенно различается.

Как видно на рис. 7(б), на деформационной зависимости термоэдс  $\alpha(\xi)$  появляется аномалия в виде максимума положительной полярности при значениях относительного удлинения  $\xi = 1,8\text{--}2\%$ , после чего  $\alpha$  уменьшается. При повышении температуры аномалия на деформационной зависимости термоэдс исчезает (рис. 5(б)) и характер деформационной зависимости  $\alpha(\xi)$  становится аналогичным зависимостям  $\alpha(\xi)$  для нитей  $\text{Bi}$  в этой области температур [17].

Такая аномалия на деформационной зависимости при низких температурах в термоэдс при непрерывно меняющемся параметре растяжения  $\xi$  характерна для ЭТП Лифшица [1–6]. Аномалия в термоэдс является следствием возникновения селективного канала рассеяния носителей, расположенных выше и ниже уровня Ферми в пределах теплового размытия  $kT$  [1–3].

Отметим, что термоэдс в полупроводнике возникает в результате диффузии горячих электронов с энергией  $(E_F + kT)$  от горячего конца к холодному. Электрическое поле, возникающее из-за избытка электронов у холодного конца, вызывает встречный поток холодных электронов с энергией  $(E_F - kT)$  от холодного конца к горячему.

При стандартных механизмах рассеяния вклад от «горячих» носителей всегда больше, по этой причине знак термоэдс совпадает со знаком носителей. При наличии дополнительного канала рассеяния для «холодных» носителей термоэдс должна увеличиться (положительная аномалия). При обратной ситуации, тер-

моэдс должна уменьшиться и может даже поменять знак (отрицательная аномалия). Таким образом, для наблюдения аномалий на термоэдс необходимо, чтобы система находилась в вырожденном состоянии, а для носителей выше и ниже уровня Ферми был селективный канал рассеяния.

В данном случае смещение электронных эллипсоидов  $L_{2,3}$  при растяжении по шкале энергий вниз и касание их уровня Ферми  $T$ -дырок со стороны «холодных» носителей  $T$ -дырок приводит к «положительной» аномалии термоэдс. При повышении температуры происходит выход из аномалии и ее исчезновение на температурной зависимости  $\alpha(\xi)$  (рис. 7(б)), что согласуется с выводами теории о ЭТП Лифшица.

## Выводы

В монокристаллических нитях висмута, легированных акцепторной примесью  $\text{Sn}$ , впервые наблюдалось два типа ЭТП Лифшица, проявляющихся в аномальных зависимостях термоэдс при сильном легировании  $\text{Sn}$  (тройная смена знака  $\alpha(T)$ ), и аномалия положительной полярности на деформационных зависимостях термоэдс  $\alpha(\xi)$  в слаболегированных нитях  $\text{Bi-Sn}$  при низких температурах. С помощью изучения ШдГ осцилляций было определено энергетическое и концентрационное положение  $\Sigma$ -зоны. Возникновение аномалий на  $\alpha(T)$  при сильном легировании  $\text{Bi}$  и на  $\alpha(\xi)$  при упругой деформации слаболегированных нитей  $\text{Bi}$  трактуется с точки зрения возникновения селективного канала рассеяния носителей в возникающую при сильном легировании  $\Sigma$ -зону и электронов  $L_{2,3}$  в  $T$ -зону с большой плотностью состояний при деформации, что согласуется с существующими теоретическими моделями ЭТП.

Работа выполнена при поддержке Институционального проекта 15.817.02.09А.

1. I.M. Lifshitz, *Zh. Exp. Teor. Fiz.* **38**, 1569 (1960) [*Sov. Phys. JETP* **11**, 1130 (1960)].
2. I.M. Lifshitz, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **68**, 257 (1975) [*Sov. Phys. JETP* **41**, 125 (1975)].
3. V.G. Vaks, A.V. Trefilov, and S.V. Fomichev, *Sov. JETP* **80**, 1614 (1981).
4. А.А. Абрикосов, А.В. Пацулая, *ФТТ* **28**, 2140 (1986).
5. А.А. Varlamov and A.V. Pantsulaya, *Zh. Eksp. Teor. Phys.* **89**, 2188 (1985).
6. В.И. Белицкий, *ФТТ* **30**, 814 (1988).
7. В.С. Эдельман, *ЖЭТФ* **68**, 257 (1975).
8. J.W. McClure and K.N. Choi, *Solid State Commun.* **21**, 1015 (1977).
9. Н.Б. Брандт, В.С. Егоров, М.Ю. Лавренюк, Н.Я. Минина, А. М. Савин, *ЖЭТФ* **89**, 2257 (1985).
10. М.П. Бойко, Н.А. Редько, Н.А. Родионов, В.И. Польшин, *Письма в ЖЭТФ* **43**, 41 (1986).



11. Н.Б. Брандт, В.А. Ястребова, Я.Г. Пономарев, *ФТТ* **16**, 102 (1974).
12. Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский, Н.Я. Минина, В.Д. Широких, *ЖЭТФ* **78**, 1114 (1980).
13. Ю.П. Гайдуков, Н.П. Данилова, Е.В. Никифорова, *Письма в ЖЭТФ* **39**, 522 (1984).
14. Н.А. Редько, Н.А. Родионов, *Письма в ЖЭТФ* **42**, 246 (1985).
15. J. Vohus, J. Heremans, J.-P. Michenaud, and J.-P. Issi, *J. Phys. F* **9**, 2387 (1979).
16. Н.Б. Брандт, Р. Мюллер, Я.Г. Пономарев, *ЖЭТФ* **71**, 2268 (1976).
17. D. Gitsu, L. Konopko, A. Nikolaeva, and T. Huber, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 10210 (2005).
18. A.A. Nikolaeva, A. Burchakov, E. Condrea, and D. Gitsu, *J. Mater. Science Engineer.* **288**, 298 (2000).
19. N.B. Brandt, D.V. Gitsu, A.A. Nikolaeva, and Ya.G. Ponomarev, *Sov. Phys. JETP.* **45**, 1226 (1977).
20. A.A. Nikolaeva, T.E. Huber, D. Gitsu, and L. Konopko, *Phys. Rev. B* **77**, 035422 (2008).
21. Д.В. Гицу, И.М. Голбан, В.Г. Канцер, Ф.М. Мунтяну, *Явления переноса в Вi и его сплавах*, Штиинца, Кишинев (1983).
22. А.А. Николаева, Л.А. Конопко, Т.Е. Хубер, А.К. Кобылянская, Г.И. Пара, *Термоэлектричество* **4**, 19 (2015).
23. Н.Б. Брандт, С.М. Чудинов, *Электронная структура металлов*, Изд-во Московского университета, Москва (1973).
24. C.J. Uher, *Phys. F* **9**, 2399 (1979).
25. A.A. Nikolaeva, T. Huber, L. Konopko, and A. Tsurkan, *J. Low Temp. Phys.* **159**, 258 (2010).

## Lifshitz topological transitions induced by doping and deformation in single-crystal Bi wires

A.A. Nikolaeva, L.A. Konopko, T.E. Huber, A.K. Kobylanskaya, and Gh.I. Para

Features of manifestation of Lifshitz electronic topological transitions (ETT) in glass-insulated Bi wires with a qualitative change in the Fermi surface topology have been investigated. The energy spectrum parameters were varied by highly doping Bi wires with Sn at an elastic tension of up to 2% relative extension in weakly doped *p*-type Bi wires. Pure and doped single-crystal Bi-wires with different diameters and (1011) orientations along the wire axis were prepared by the Ulitovsky liquid phase casting method. ETT-induced anomalies in the form of a triple sign change of thermopower in temperature dependences  $\alpha(T)$  have been first observed in Bi wires highly doped with acceptor (Sn) impurities. The concentration and energy position of the  $\Sigma$ -zone in Bi wires highly doped with the acceptor impurity has been estimated from the Shubnikov de Haas oscillations. It has been shown that Lifshitz ETTs caused by elastic deformation of weakly doped *p*-type Bi wires are accompanied by anomalies in the deformation dependences of thermopower at low temperatures. The effect has been interpreted in terms of the formation of a selective scattering channel of *L*- carriers in the *T*-zone with a high density of states, which is in good agreement with the existing theoretical ETT models.

PACS: **71.30.+h** Metal-insulator transitions and other electronic transitions;  
 72.20.My Galvanomagnetic and other magnetotransport effects;  
 72.20.Pa Thermoelectric and thermomagnetic effects.

Keywords: electron topological transition, thermopower, Shubnikov de Haas oscillations, doping Bi wires, elastic deformation.