

## ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СПЛАВАХ $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ И ПОЛОЖЕНИЕ ТЯЖЕЛОЙ ЗОНЫ ДЫРОК ОТ СОСТАВА

*Н.А.Редько, Н.А.Родионов*

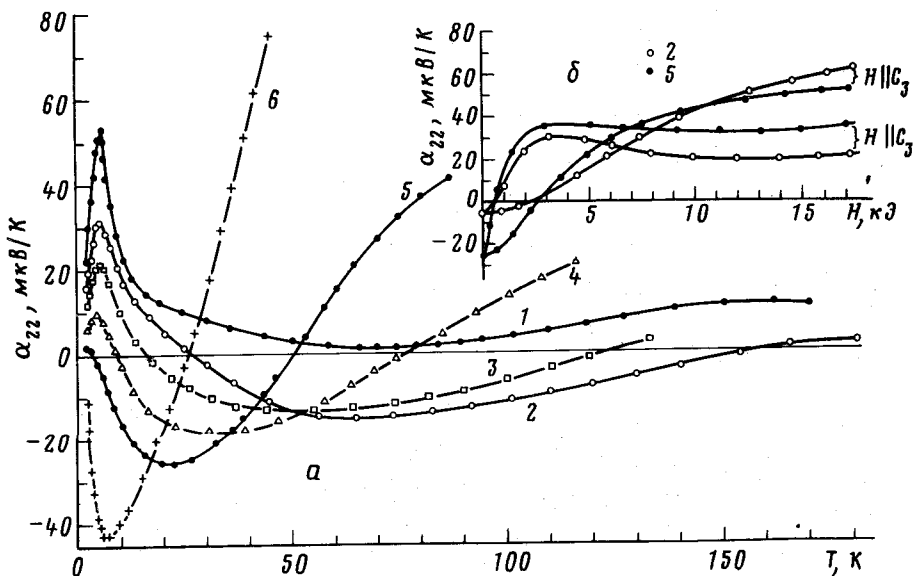
На сплавах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 < x < 0,15$ ) исследовалась валентная зона с помощью фазового перехода Лифшица. Найдено энергетическое положение края зоны тяжелых дырок от состава  $E_{\Sigma} = 359x - 70$  мэВ, где энергия отсчитывается от середины щели в точке  $L$ .

В сплавах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 \leq x < 0,2$ ) валентная зона сложная и содержит легкие дырки зоны  $L$  и тяжелые дырки зон  $T$  и  $\Sigma$ . С помощью легирования сплава  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  акцепторной примесью можно добиться того, чтобы уровень Ферми касался тяжелой дырочной зоны  $\Sigma$ . В этом случае согласно работе Лифшица<sup>1</sup>, изменение топологии поверхности Ферми должно приводить к особенностям в явлениях переноса. В области фазовых переходов (ФП) Лифшица кинетические коэффициенты имеют корневую особенность  $\sim |Z|^{1/2}$ , где  $Z = E - E_{\text{к}}$  – параметр близости к точке перехода ( $E_{\text{к}}$  – критическое значение фермиевской энергии носителей). Исключением является термоэдс, которая должна иметь бесконечную особенность  $\sim |Z|^{-1/2}$ . Подробное теоретическое рассмотрение поведения термоэдс и удельного сопротивления для металлических сплавов в области ФП проведено в<sup>2</sup>.

В настоящей работе мы впервые на сплавах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  использовали ФП Лифшица – как метод определения энергетического положения тяжелых дырок от состава. Поскольку термоэдс наиболее чувствительна к ФП, поэтому основное внимание было уделено исследованию температурной и концентрационной зависимости термоэдс. Исследовались как полуметаллические, так и полупроводниковые сплавы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ).

Экспериментальные зависимости термоэдс от температуры для сплавов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) приведены на рисунке. Легирующая примесь дозирована в этих сплавах таким образом, что уровень Ферми касается потолка тяжелой дырочной зоны  $\Sigma$ . В этом случае для электронной системы появляется новый канал рассеяния – межзонный и, согласно Лифшицу, термоэдс имеет аномальную особенность, которая подробно анализируется в работе<sup>3</sup> на сплавах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0,12 \leq x \leq 0,14$ ) с участием авторов настоящей статьи. Как следует из эксперимента (рисунок, *a*) аномалия термоэдс (смена знака с положительного на отрицательный) для полупроводниковых сплавов  $p$ -типа ( $0,7 < x < 0,15$ ) начинается при  $T > 4\text{К}$  и проявляется с одинаковой силой для образцов с различной кристаллографической ориентацией. Возникающая же особенность удельного сопротивления для полупроводниковых сплавов при ФП Лифшица наблюдается как выше  $T = 4\text{К}$ , так и ниже  $T = 1,3\text{К}$ . Это означает, что рассеяние легких дырок зоны  $L$  в тяжелую зону  $\Sigma$  при столь низких температурах может происходить только при взаимодействии с точечными дефекта-

ми, которыми являются в монокристаллических образцах сплава  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  изовалентные атомы сурьмы <sup>3</sup>. Поскольку известные в висмуте фононы, которые могут быть ответственными за межзонное рассеяние, возбуждаются при температуре  $\sim 40\text{K}$  <sup>4</sup> и при гелиевых температурах практически отсутствуют. Следует отметить, что для висмута аномалия термоэдс наблюдается при  $T > 25\text{K}$  (рисунок *a*), а особенность удельного сопротивления возникает при  $T > 20\text{K}$ . Поэтому можно предположить, что за межзонное рассеяние в висмуте ответственны фононы. Величина эффекта, как следует из <sup>1-3</sup>, зависит от плотности состояний в новой зоне. Как показали независимые измерения <sup>5</sup> масса плотности состояний валентной зоны  $\Sigma$  велика и составляет  $\sim 0,9 m_0$ . На это также указывает малое изменение концентрации легких дырок зоны  $L$  при легировании сплава акцепторной примесью после того, как уровень Ферми касается  $\Sigma$  зоны. Из рисунка *a* следует, что температурная область с аномальной термоэдс от состава сплава уменьшается, а глубина аномалии увеличивается. Термоэдс в сплавах определяется легкими дырками  $L$  <sup>3, 6</sup>. Первая причина связана с тем, что уровень Ферми легких дырок  $L$ , следующий за краем зоны  $\Sigma$ , уменьшается от состава, как будет показано далее, а с температурой раньше смещается в запрещенную зону. Глубина аномалии термоэдс при измерении  $\alpha(T)$  больше для полупроводниковых



*a* – Температурные зависимости термоэдс  $\alpha_{22} (\vec{\nabla}T \parallel C_1)$  для образцов сплава  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 < x \leq 0,12$ ): 1 –  $\text{BiSn}_{0,24}$ , 2 –  $\text{BiSn}_{0,3}$ , 3 –  $\text{Bi}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}$ , 4 –  $\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}$ , 5 –  $\text{Bi}_{0,92}\text{Sb}_{0,08}$ , 6 –  $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ ; *b* – зависимость термоэдс  $\alpha_{22}$  от магнитного поля для образцов: 2 –  $\text{BiSn}_{0,3}$  при  $T = 34\text{K}$  и 5 –  $\text{Bi}_{0,92}\text{Sb}_{0,08}$  при  $T = 20\text{K}$

сплавов, поскольку для них больше и отношение эффективных масс  $L$  и  $\Sigma$  дырок ( $m_{\Sigma}/m_L$ ). Так как эффект межзонного рассеяния ( $L \rightleftharpoons \Sigma$ ) также определяется отношением эффективных масс носителей различных групп <sup>7</sup>. Для легких дырок зоны  $L$  эффективная масса на уровне Ферми зависит от энергии из-за сильной непараболичности. Термоэдс в классически сильном магнитном поле не зависит от механизма рассеяния носителей заряда и поэтому на эксперименте аномалия термоэдс в магнитном поле не проявляется (рисунок *b*).

Энергетическое положение края  $\Sigma$  зоны определялось по следующей схеме. В тех случаях, когда уровень Ферми касался потолка  $\Sigma$  зоны, то расстояние между краями зон  $L$  и  $\Sigma$  определялось по энергии Ферми легких дырок  $L$  из квантовых осцилляций кинетичес-

ких коэффициентов. Используя связь минимального сечения поверхности Ферми  $L$  дырок  $S_{min}^y$  с параметрами упрощенного спектра Макклора  $Q_{ii}$ , энергией Ферми  $E_{FL}$  и энергетической щелью  $E_{gL}$  <sup>8, 9</sup>.

$$S_{min}^y = \pi(E^2 - E_{gL}^2 / 4) / Q_{11}Q_{33},$$

где  $E = E_{FL} + E_{gL} / 2$ ,  $Q_{11}Q_{33} = 0,153 - 0,28x$  для  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) <sup>10</sup>,  $S_{min}^y = S_{экстр} \cos 30^\circ \cos \varphi$ . Угол наклона эллипсоида  $\varphi$  к базисной плоскости уменьшается для сплава  $Bi_{1-x}Sb_x$  от состава приблизительно линейно и равен  $\varphi = 5^\circ$  для  $Bi_{0,88}Sb_{0,12}$  <sup>8,9</sup>, в то время как для  $Bi$   $\varphi = 6^\circ 21'$  <sup>11</sup>. Экстремальное сечение поверхности Ферми дырок  $L$  определялось из периода квантовых осцилляций магнетосопротивления и термоэдс при  $H \parallel C_2$   $S_{экстр} = eh / (c \Delta(1/H))$ . В тех случаях, когда уровень Ферми находился в зоне  $\Sigma$ , то расстояние между краями зон  $L$  и  $\Sigma$  определялось как  $E_{FL} - E_{F\Sigma}$ . Энергия Ферми  $E_{FL}$  определялась из квантовых осцилляций, а энергия тяжелых дырок  $E_{F\Sigma}$  определялась по концентрации  $p_\Sigma$  и массе плотности состояний  $m_{d\Sigma} = 0,9m_0$  <sup>5</sup> в изотропном приближении  $E_{F\Sigma} = \hbar^2(3\pi^2 p_\Sigma)^{2/3} / (2m_{d\Sigma})$ . Концентрация дырок  $p_\Sigma = \Sigma p_i - (p_L + p_T)$ .

1. Концентрация легких дырок  $p_L$  с энергией Ферми  $E_{FL}$  находилась из закона дисперсии Макклора по формуле

$$p_L = \frac{2}{(2\pi)^2 Q_{11}Q_{33}} \left[ \frac{\alpha_{v22} \alpha_{c22}}{30} K_0^2 + \frac{2}{3} E(E + E_{gL}) / K_0 \right] \Big|_{E = E_{FL}},$$

где

$$K_0^2 =$$

$$\frac{E\alpha_{v22} - (E - E_{gL})\alpha_{c22} - 2Q_{22}^2 + \{[E\alpha_{v22} + (E + E_{gL})\alpha_{c22} + 2Q_{22}^2]^2 - 8E\alpha_{v22}Q_{22}^2\}^{1/2}}{\alpha_{c22} \alpha_{v22}}$$

с параметрами спектра от состава сплава  $Bi_{1-x}Sb_x$  <sup>10</sup>,

$$Q_{11} = 0,451 - 0,85x, \quad Q_{22} = 0,0088 + 0,00126 / (x + 0,05), \\ Q_{33} = 0,34 + 0,015x, \quad \alpha_{c22} = 0,5, \quad \alpha_{v22} = 1,15.$$

2. Концентрация дырок  $p_T$  определялась по формуле двухзонной модели

$$p_T = \frac{1}{3\pi^2} \left\{ \frac{m_{dT}(0) E_{gT}}{2\hbar^2} [(2E_{FT} / E_{gT} + 1)^2 - 1] \right\}^{3/2}$$

с использованием параметров зоны  $T$ :  $E_{FT}$ ,  $m_{dT}(0) = 0,141m_0$ ,  $E_{gT} = 200$  мэВ <sup>9</sup>. Энергия Ферми  $E_{FT}$  находилась по энергии Ферми легких дырок  $L$  и известной зависимости края зоны  $T$  от состава, представленной в работе <sup>9</sup>.

3. Суммарная концентрация дырок  $\Sigma p_i$  определялась по концентрации легирующей примеси олова  $C_{Sn}$  (ат.%)  $\Sigma p_i = N_A \rho_{Bi-Sb} C_{Sn} \eta / (A_{Bi-Sb} \cdot 100)$ , где  $N_A$  — постоянная Авогадро,  $(\rho, A)$  — плотность и атомный вес сплава  $Bi_{1-x}Sb_x$ . Коэффициент отдачи  $\eta = 0,3 \div 0,4$  находился для сплава данного состава на образцах, когда в явлениях переноса участвовали только дырки  $L$  и  $T$  зон, для которых выполнялось условие классически сильного поля и общая концентрация  $(p_L + p_T)$  определялась из эффекта Холла.

Используя предложенный метод найдено положение края  $\Sigma$  зоны от состава сплава  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ), выражаемое зависимостью  $E_\Sigma = 359x - 70$  мэВ. Энергия отсчитывается от середины щели в точке  $L$ . Полученная зависимость края зоны  $\Sigma$  от сос-

тава при  $x > 0,15$  согласуется с литературными данными. Зона  $\Sigma$  пересекает зону  $L_S$  при  $x \approx 0,16$  и  $E_\Sigma = E_{L_S} \approx 12$  мэВ, а зону  $T$  при  $x \approx 0,12$  и  $E_\Sigma = E_T \approx 26$  мэВ.

### Литература

1. Лифшиц И.М. ЖЭТФ, 1960, 38, 1569.
2. Вакс В.Г., Трефилов А.В., Фомичев С.В. ЖЭТФ, 1981, 80, 1613.
3. Грязнов О.С., Иванов Г.А., Мойжес Б.Я., Наумов В.Н., Немчинский В.А., Родионов Н.А., Редько Н.А. ФТТ, 1982, 24, 2335.
4. Lopez A.A. Phys. Rev., 1968, 175, 823.
5. Родионов Н.А., Иванов Г.А., Иванов К.Г., Редько Н.А. ФТТ, 1981, 23, 3421.
6. Родионов Н.А., Иванов Г.А., Редько Н.А. ФТТ, 1981, 23, 2110.
7. Грязнов О.С., Тамарченко В.И. ФТП, 1976, 10, 1664.
8. Миронова Г.А., Судакова М.В., Пономарев Я.Г. ФТТ, 1980, 22, 3628.
9. Брандт Н.Б., Германи Р., Гольшева Г.И., Девяткова Л.И., Кусник Д., Краак В., Пономарев Я.Г. ЖЭТФ, 1982, 83, 2152.
10. Редько Н.А., Польшин В.И., Косарев В.В., Иванов Г.А. ФТТ, 1983, 25, 3138.
11. Эдельман В.С. УФН, 1977, 123, 257.

Физико-технический институт

им. А.Ф.Иоффе

Академии наук СССР

Поступила в редакцию

3 июля 1985 г.