Примесные топологические переходы Лифшица в нитях висмута, легированных акцепторной и донорной примесями

А. А. Николаева^{а,b}, Л. А. Конопко^{а,b}, А. К. Цуркан^а, Е.Ф. Молошник^а

^аИнститут электронной инженерии и нанотехнологий им. Д. Гицу, АН Молдовы, ул. Академическая, 3/3, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: <u>A.Nikolaeva@nano.asm.md</u> ^bМеждународная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур, ул. Гаявицкая, 95, 53-421, Вроцлав, Польша

В работе приведены результаты экспериментального исследования электронных топологических переходов в нитях висмута в стеклянной оболочке, легированных акцепторной (Sn) и донорной (Te) примесями. Измерения температурных зависимостей термоэдс и сопротивления проводились в интервале температур 1,5–300К и магнитных полях до 14Т. Положение уровня Ферми ε_F и концентрация носителей заряда при легировании оценивались из осцилляций Шубникова де Гааза (ШдГ), которые были хорошо видны как от электронов, так и от дырок во всех кристаллографических направлениях. Были обнаружены аномалии на температурных зависимостях термоэдс при сильном легировании нитей Вi как акцепторной (Sn) и донорной (Te) примесями в виде тройной (легирование Sn) и двойной (легирование Te) смены знака термоэдс. Эффект трактуется с точки зрения проявления примесных электронных топологических переходов Лифшица. Методом изучения ШдГ осцилляций было определено энергетическое положение Σ зоны при легировании нитей Bi акцепторной примесью Sn и *T*-зоны проводимости при легировании донорной примесью Te. Показано, что появление Σ и *T*-зон при легировании нитей Bi акцепторной и донорной примесями ответственно за проявление аномалий на диффузионной термоэдс, что хорошо согласуется с теоретическими оценками.

Ключевые слова: электронные топологические переходы, термоэдс, осцилляции ШдГ, нити легированного Bi.

УДК 539.261.1

ВВЕДЕНИЕ

Поиск материалов с новыми свойствами стимулирует разработку методов целенаправленного изменения энергетического спектра твердых тел. Наиболее сильное изменение физических характеристик материала происходит при качественном изменении энергетического спектра, каким является переход полупроводник-металл, а в металлическом состоянии – электронный топологический переход (ЭТП).

Под действием внешних воздействий, поверхность Ферми может меняться не только количественно, увеличиваясь или уменьшаясь в объеме, но и качественно. Качественные скачкообразные изменения поверхности Ферми сопровождаются своеобразным фазовым переходом, который получил название фазового перехода 2,5 рода или электронного топологического фазового перехода [1, 2].

Согласно работе [3], кинетические коэффициенты в окрестности ЭТП должны иметь особенность в виде $|Z|^{\pm \frac{1}{2}}$, где $Z = (\mu - \varepsilon_K)$, Z – параметр перехода, характеризующий близость системы к ЭТП и обращающийся в 0 в точке перехода; μ – химический потенциал; ε_K – критическое значение энергии, при которой происходит ЭТП. Изменение параметра перехода может быть достигнуто за счет легирования или деформации образца.

Значительный прогресс в экспериментальном исследовании аномалий кинетических свойств сплавов и металлов при электронных топологических переходах (ЭТП) различного типа частично отражен в работах [4–6].

Авторы работы [7], исследуя теоретически ЭТП типа образования новой полости ПФ, впервые указали, что аномалия в диффузной термоэдс α должна быть наиболее резко выражена: $\alpha \sim (Z)^{-\frac{1}{2}} \cdot \theta(z)$.

При Z→0 термоэдс в точке перехода сильно возрастает, и этот рост ограничен лишь размытием перехода. С одной стороны, концентрация примеси может сильно менять химический потенциал и поверхность Ферми, однако следует находиться в области «растворимости» примеси, так как для неупорядоченной решетки само понятие поверхности Ферми теряет точный смысл в связи с отсутствием трансляционной симметрии, поэтому и в плотности состояний особенность размывается и фактически отсутствует. В Ві благодаря малым характерным энергиям уже сотни доли атомных процентов приме-

[©] Николаева А.А., Конопко Л.А., Цуркан А.К., Молошник Е.Ф., Электронная обработка материалов, 2016, **52**(1), 98–109.



Рис. 2. Диаграммы вращения поперечного магнетосопротивления $R_B/R_0(\theta)$ нитей Bi-Sn при T = 4,2К: I - Bi-0,05ат.% Sn, d = 0,6 мкм, B = 0,5Т; 2 - Bi-0,1ат.% Sn, d = 1,5 мкм, B = 0,5Т; 3 - Bi-0,3ат.% Sn, d = 1,7 мкм, B = 1Т (б). Диаграммы вращения поперечного магнетосопротивления ($R_B-R_0/R_0(\theta)$ нитей Bi-Te при B = 1T и T = 4,2К: I - Bi-0,1ат.% Te, d = 2 мкм; 2 - Bi-0,2ат.% Te, d = 3 мкм; 3 - Bi-0,3ат.% Te, d = 2 мкм; 4 - Bi-0,5ат.% Te, d = 2 мкм (а).

сей могут смещать уровень Ферми в широких пределах (рис. 1).

Известно, что акцепторная примесь Sn в Bi смещает уровень Ферми ε_F^T по шкале энергий вниз, что приводит к возрастанию энергии Ферми *T*-дырок, а также к изменению числа и характера актуальных энергетических экстремумов в точке *L* (рис. 1). Легирование Bi донорной примесью Te увеличивает энергию Ферми *L* электронов ε_F^L и уменьшает энергию Ферми *T*-дырок (рис. 1б). Зонная схема висмута и смещение уровня Ферми ε_F при легировании акцепторной и донорной примесями показаны на рис. 1а,б.

В этом плане нити легированного Bi, полученные литьем из жидкой фазы по методу Улитовского [8, 9], имеют преимущество в связи с тем, что монокристаллические нити в стеклянной оболочке получают при высоких скоростях вытягивания, поэтому имеют равномерное распределение примесей и несколько увеличенный предел растворимости в сравнении с массивными образцами аналогичного состава.

В данной работе исследовались особенности проявления ЭТП в нитях Ві, сильнолегированных акцепторной (Sn) и донорной (Te) примесями с целью обнаружения и определения энергетического положения Σ зоны при легировании Sn и *T*-зоны проводимости при легировании Te.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нити легированного Sn и Te висмута получались литьем из жидкой фазы по методу Улитовского [8–10], из предварительно синтезированных сплавов необходимой концентрации. Благодаря высокой температуре капли (весом 1–2 г.), достигающей ~ 1000°С, 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 и защищенность от окружающей среды.

Все исследуемые образцы были монокристаллическими с ориентацией (1011) вдоль оси нити, что контролировалось тестовыми измерениями ориентации нитей методом X-Ray diffractions и подтверждалось методом осцилляций Шубникова де Гааза (ШдГ) и угловых диаграмм вращения поперечного магнетосопротивления ($H \perp I$) (рис. 2а,б).

99

Согласно феноменологическим соотношениям [11] в кристаллах класса D_{3d} , к которым относятся Ві и его сплавы, у монокристаллов, у которых ток параллелен бинарно-тригональной плоскости, угловые зависимости поперечного магнетосопротивления симметричны относительно $\theta = 0$ и 90°. Причем в слабых магнитных полях при ($\theta = 0$) направление магнитного поля соответствует тригональной оси ($H||C_3$), а в максимуме $\theta = 90^\circ$ – бинарной оси ($H||C_2$).

Исходя из этого, изучение ШдГ осцилляций в определенных кристаллографических направлениях проводилось с использованием диаграмм вращения поперечного магнетосопротивления. При записи ШдГ осцилляций использовались модуляционная техника, температуры 1,5–4,2К, сверхпроводящий соленоид, позволяющие проводить исследования в магнитных полях до 14Т. Температурная зависимость сопротивления и термоэдс нитей различных составов проводились в интервале температур 1,5–300К.

Исследования в сильных магнитных полях были проведены в Международной Лаборатории Сильных Магнитных Полей и Низких Температур, г. Вроцлав, Польша.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения концентрации носителей заряда в нитях Ві при легировании акцепторной и донорной примесями 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.

Эффект ШдГ в нитях Ві, легированных Sn

На рис. За приведены полевые зависимости продольного магнетосопротивления ($B \parallel I$) при 4,2К нитей Ві с различной степенью легирования Sn. Монотонные кривые продольного магнетосопротивления $\Delta R/R(B)$ проявляют существенную зависимость от степени легирования. В нитях Bi-0,05at%Sn и Bi-0,07at%Sn наблюдается размерный эффект отрицательного магнетосопротивления, когда диаметр нитей менее 1 мкм (кривые 1, 2, рис. За).

Наличие отрицательного магнетосопротивления 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 нитях чистого Bi и сплавах Bi-Sn с концентрацией Sn до 0,025ат% [8, 12]. При дальнейшем легировании N > 0,07ат% Sn эффект отрицательного магнетосопротивления исчезает и не проявляется даже при диаметрах 200 нм (кривая 5, рис. 3а).

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 14T с выходом на слабый линейный рост только у нитей с максимальной степенью легирования Sn – 0,3ат% (кривая 6, рис. 3а).

У всех исследованных нитей в продольном магнитном поле регистрировались Шубниковские осцилляции от носителей заряда в точках L и T приведенной зоны Бриллюэна в интервале магнитных полей до 14T и интервале температур 2,1 < T < 4,2K. У нитей Bi-0,05ат%Sn и Bi-0,07ат%Sn как на R(B), так и на производной dR/dB(B) (рис. 3б) 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.

Отметим, что характерной особенностью Шубниковских осцилляций от $L_{2,3}$ средних сечений поверхности Ферми (ПФ) электронов в точке L зоны Бриллюэна, как в нитях чистого Bi, у исследованных сплавов BiSn является то, что величина поля квантового предела, соответствующего последнему максимуму на R(B) (выход уровней 0⁺, 1⁻), совпадает с квазиклассической частотой осцилляций $f = [\Delta(B^{-1})]^{-1}$, что является следствием близости фактора спинового расщепления γ к единице.

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

Здесь *п* соответствует номеру максимума или минимума осцилляций в обратном магнитном поле. По тангенсу угла наклона $n(B^{-1})$ определялось среднее значение периода ШдГ осцилляций $\Delta(B^{-1})$:

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

где S_{ext} – экстремальное сечение ПФ в направлении, перпендикулярном магнитному полю.

Рис. 4 иллюстрирует зависимости периодов ШдГ осцилляций $\Delta_1(B^{-1})$ от сечения ПФ *Т*-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%).



Рис. За. Полевые зависимости приведенного продольного магнетосопротивления $\Delta R/R(B)$ ($B \parallel I$) нитей Bi-Sn различного состава: 1 – Bi-0,05at%Sn, d = 0,6 мкм; 2 – Bi-0,07at%Sn, d = 0,6 мкм; 3 – Bi-0,1at%Sn, d = 1,5 мкм; 4 – Bi-0,15at%Sn, d = 0,4 мкм; 5 – Bi-0,2at%Sn, d = 0,2 мкм; 6 – Bi-0,3at%Sn, d = 1,7 мкм, T = 2,1К.

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



Рис. 4. Зависимости периода ШдГ осцилляций на продольном магнетосопротивлении от *T* дырочного эллипсоида сечения ПФ (кривая *1*) и средних сечений ПФ $L_{2,3}$ электронных эллипсоидов (кривая 2) от концентрации Sn в ат% в нитях Bi-Sn. На вставке: ориентация ПФ относительно оси в нитях Bi_{1-x}Sn_x с ориентацией (10<u>1</u>) и направления магнитного поля вдоль оси (*B* || *I*). Экстремальные сечения ПФ при *B* || C_1 выделены жирными линиями.

Осцилляции от *T*-дырок изменяются практически на порядок от значения $\Delta(B^{-1}) = 0,58\cdot10^{-5}$ Ос⁻¹ для чистого Ві до значения $0,055\cdot10^{-5}$ Ос⁻¹ для состава Ві-0,05ат%Sn. Дальнейшее возрастание примеси Sn до 0,3 ат% приводит к более плавному уменьшению периода ШдГ осцилляций до значения $0,032\cdot10^{-5}$ Ос⁻¹ для нити Ві-0,3ат%Sn, указывающее на рост сечения ПФ *T*-дырок.

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



Рис. 36. Полевые зависимости производной магнетосопротивления dR/dB(B) ($B \parallel I$) при T = 2,1К нитей Bi-Sn различного состава: 1 – Bi-0,07ат%Sn, d = 0,6 мкм; 2 – Bi-0,1ат%Sn, d = 1,5 мкм; 3 – Bi-0,15ат%Sn, d = 0,4 мкм; 4 – Bi-0,2ат%Sn, d = 0,2 мкм; 5 – Bi-0,3ат%Sn, d = 1,7 мкм. Вставка: зависимости условного квантового номера n максимумов и минимумов ШдГ осцилляций от обратного магнитного поля $n(B^{-1})$.

Для исследуемых в работе нитей сплавов $Bi_{1-x}Sn_x$, 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, далеких от поля квантового предела, где гармонический состав осцилляций ограничен первой гармоникой.

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

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

При $T_D = \text{const}$, $\varepsilon_F = \text{const}$; $A(T_1, B) - \text{амплиту-}$ да осцилляций в поле B при $T = T_1$ [13, 14].

Температура Дингла T_D ($T_D = \pi\hbar/4\tau k$), 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 магнетосопротивления по наклону прямой ln($A \cdot H^{1/2}$) в обратном поле.

Энергия Ферми ε_F^T дырок в *T* рассчитывалась по двухзонной модели (эллипсоидальная непараболическая модель) при помощи выражения [14]:

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

$$\varepsilon_{nap} = \frac{eh \cdot \Delta_T^{-1}}{2\pi c \cdot m_c^T},\tag{4}$$

где ε_{nap} – энергия в приближении параболической зоны; ε_F^T – энергия Ферми дырок в *T*, отсчитанная от потолка валентной зоны в *T* вниз, m_c^T – малая циклотронная масса *T*-дырок; ε_g^T – щель в точке *T* зоны Бриллюэна, которая, согласно [14], равна 200 мэВ; Δ_T^{-1} – величина обратного периода осцилляций ШдГ от наименьшего сечения дырочного эллипсоида в точке *T* зоны Бриллюэна.

Концентрация *Т*-дырок рассчитывалась по экспериментальным данным периодов квантовых осцилляций ШдГ из соотношения [15]:

$$p^{T} = \frac{1}{3\pi^{2}} \left(\frac{2e}{\hbar c}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{1}{\Delta_{1}\Delta_{2}\Delta_{3}}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad (5)$$

где Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 – периоды осцилляций ШдГ в трех главных направлениях эллипсоида.

В связи с тем, что при исследовании ШдГ осцилляций при $B||C_3$ регистрировались осцилляции от сечения, близкого к минимальному (так как ось нити составляет угол ~ 20° с биссекторной осью $C_{1/2}$), то величина минимального обратного периода *T*-дырок в нитях определя- $(\Lambda^{-1})^d$

лась из соотношения $\left(\Delta_T\right)_{\min}^{-1} = \frac{\left(\Delta_T^{-1}\right)^d}{2,5}$, где $\left(\Delta_T^{-1}\right)^d$ –

частота Шубниковских осцилляций дырок в Tнитей с ориентацией (10<u>1</u>1) вдоль оси в продольном магнитном поле. При этом учитывалось, что анизотропия дырочной поверхности Ферми в Tсоставляет $\frac{S_{\text{max}}}{S_{\text{min}}} = 3.2$ и, как было показано авто-

рами [14], на массивных образцах Ві не меняется при легировании Sn до концентрации 10¹⁹ см⁻³.

Концентрация носителей *L* дырок рассчитывалась из выражения:

$$\frac{p_{Bi}^{L}}{p_{alloy}^{L}} = \frac{\left(\Delta_{1}^{-1} \cdot \Delta_{2}^{-1} \cdot \Delta_{3}^{-1}\right)_{Bi}^{\frac{1}{2}}}{\left(\Delta_{1}^{-1} \cdot \Delta_{2}^{-1} \cdot \Delta_{3}^{-1}\right)_{Bi-Sn}^{\frac{1}{2}}} = \left(\frac{\Delta_{i}^{-1}}{\Delta_{i}^{-1}}\right)_{(Bi-Sn)}^{\frac{1}{2}}.$$
 (6)

Используя в качестве реперной точки концентрацию электронов в висмуте при 4,2К, $p_{\rm Bi}^{\ L} = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [15]. При этом не учитывалась незеркальность дырочного и электронного спектров в точке *L*. Такая неточность незначительно сказывается на величине коэффициента эффективности олова $\eta_{\rm Sn}$, так как $\eta_{\rm Sn}$ определяется в основном концентрацией примесных дырок в *T* – эллипсоиде.

Основные параметры, рассчитанные из ШдГ осцилляций в продольном магнитном поле $(B \parallel I)$, а именно: периоды и частота ШдГ осцилляций, циклотронные массы, ε_F^T и концентрации

носителей заряда *L* и *T*-дырок, энергия Ферми, приведены в таблице.

Рассчитанные значения температуры Дингла T_D составляли 5–7К и не проявляли четкой зависимости от состава в области концентраций олова > 0,05ат% Sn.

Было установлено, что циклотронные массы дырок в *T* и в *L* возрастают с увеличением легированием донорной примесью Sn (таблица). Это обстоятельство указывает на непараболичность спектра не только дырок в *L*, но и в *T*. Аналогичный эффект наблюдался в массивных образцах Ві при легировании оловом до концентраций, соответствующих положению уровня Ферми *T*-дырок $\varepsilon_r^r = 90$ мэВ [14].

Из приведенных данных следует, что при легировании нитей Ві оловом до 0,3 ат% положение уровня Ферми дырок ε_F^T достигает значения ≈ 134 мэВ, то есть практически возросло на порядок в сравнении с чистым висмутом ($\varepsilon_F^T = 12$ мэВ).

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

$$\Sigma p_i = N_A \cdot \rho_{\text{BiSn}} \cdot C_{\text{Sn}} \cdot \frac{\eta}{A_{\text{BiSn}}} \cdot 100, \tag{7}$$

где N_A – число Авогадро, р и A – плотность и атомный вес сплава Bi-Sn.

Сравнение концентрации дырок, найденных из ШдГ осцилляций и вычисленных по концентрации легирующей примеси С_{Sn} для нитей соответствующего состава, позволило определить коэффициент эффективности η исследуемых нитей, легированных оловом. Коэффициент η равен отношению избыточной концентрации носителей заряда, созданной примесными атомами, с общей концентрацией введенных атомов примеси. Оказалось, как следует из таблицы, коэффициент эффективности олова в нитях Bi_{1-x}Sn_x, полученных по методу Улитовского в стеклянной оболочке, уменьшается с увеличением концентрации Sn от значения 0,85 для нитей Bi-0,05ат%Sn до 0,3 для нити Bi-0,3ат%Sn и значительно превосходит значения η_{Sn}, полученные на массивных образцах Bi_{1-x}Sn_x соответствующего состава [16, 17]. 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 и исключается возможность



Рис. 5. Температурные зависимости относительного сопротивления $R_{T}/R_{300}(T)$ нитей Bi-Sn: 1 – Bi-0,07at%Sn d = 1,5 мкм; 2 – Bi-0,1at%Sn d = 0,9 мкм; 3 – Bi-0,15at%Sn d = 1,1 мкм; 4 – Bi-0,2at%Sn d = 0,6 мкм; 5 – Bi-0,3at%Sn d = 0,9 мкм. Вставка: температурные зависимости сопротивления $R_{T}/R_{300}(T)$ нитей Bi-0,07at%Sn различных диаметров: 1 - d = 0,2 мкм; 2 - d = 0,3 мкм; 3 - d = 1,5 мкм.

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 [18], наличие примесных состояний в легированных образцах Ві приводит к уменьшению коэффициента эффективности с повышением температуры, а при 4,2К $\eta \approx 1$ не зависит от концентрации, хотя в экспериментах в массивных образцах $\eta << 1$.

Температурные зависимости сопротивления и термоэдс нитей Bi, легированных Sn

Температурные зависимости приведенного сопротивления R_T/R₃₀₀(T) нитей легированного оловом висмута в интервале температур 4,2-300К проиллюстрированы на рис. 5. С увеличением концентрации Sn более 0,07 ат% кривые R(T) пологие и идентичны вплоть до концен- $2,1.10^{19}$ см⁻³. При трации концентрациях Sn-0,07ат% размерный эффект в зависимостях $R_T/R_{300}(T)$ проявляется в смещении максимума на R(T) в область более высоких температур (вставка на рис. 5). При концентрациях Sn более 0,07 ат% размерный эффект не проявляется вплоть до диаметров 0,2 мкм.

На рис. 6 приведены температурные зависимости термоэдс $\alpha(T)$ в области температур 4,2–300К нитей $Bi_{1-x}Sn_x$ с параметрами, содержащимися в таблице.

Температурная зависимость $\alpha(T)$ для нитей с концентрацией 0,07ат% Sn имеет положительный максимум в области температур 180–200К, после чего термоэдс уменьшается, оставаясь в положительной области при понижении температуры до 4,2К (рис. 6), что хорошо согласуется с данными [16], полученными на массивных образцах Bi-Sn, и отражает факт дырочной проводимости в исследуемых нитях сплавов Bi, легированных Sn.



Рис. 6. Температурные зависимости термоэдс $\alpha(T)$ нитей Bi-Sn различных составов: 1 – Bi-0,07ат%Sn d = 1,5 мкм; 2 – Bi-0,1ат%Sn d = 0,9 мкм; 3 – Bi-0,15ат%Sn d = 1,1 мкм; 4 – Bi-0,2ат%Sn d = 0,6 мкм; 5 – Bi-0,3ат%Sn d = 0,9 мкм. Вставка: зависимость температуры смены знака термоэдс в области высоких температур от концентрации Sn в ат%.

Впервые обнаружена существенная немонотонная зависимость $\alpha(T)$ с тройной сменой знака сильнолегированных термоэдс В сплавах (0,1, 0,15, 0,2ат%Sn). В сплавах с концентрацией 2.1.10¹⁹ см⁻³ (Ві-0.3ат% Sn) аномалия исчезает и термоэдс имеет положительное значение во всем температурном интервале (1,5-300К), хотя кривая $\alpha(T)$ носит немонотонный характер, сохраняя особенности кривых 2, 3, 4, содержащих смену знака α (рис. 5). В области высоких температур смена знака термоэдс на $\alpha(T)$ линейно зависит от концентрации (вставка на рис. 6) и является закономерной, отражающей факт роста концентрации дырок при легировании висмута акцепторной примесью Sn [16, 17, 19].

Наиболее необычным является впервые наблюдаемый нами эффект тройной смены знака термоэдс 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 80–100К. При этом необходимо подчеркнуть, что в нитях данных сплавов в явлениях переноса участвуют только дырки (легкие в *L* и тяжелые в *T*), 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 Σ , общая термоэдс определяется выражением:

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

где α_L , $\alpha_{T,\Sigma}$, σ_L , $\sigma_{T,\Sigma}$ – парциальные значения термоэдс и удельной электропроводности легких и тяжелых дырок. Проводимостью тяжелых *T* или Σ дырок по сравнению с проводимостью легких *L*-дырок в первом приближении можно пренеб-

Основные параметры дырочной поверхности Ферми в *T* и дырочной поверхности Ферми в *L* у исследованных нитей Bi-Sn со стандартной ориентацией (10<u>1</u>1) вдоль оси нити в параллельном магнитном поле (*B* || *I*)

Состав	<i>d</i> , мкм	$R_{300}/R_{4,2}$	η_{Sn}	дырки в Т					дырки в L			
				$\Delta_1(B^{-1}), 10^{-5}$ Oe ⁻¹	f_1^T, \mathbf{T}	m_c^T/m_0	ε_F^T , мэВ	p^{T} , 10^{17} cm ⁻³	$\Delta_2(B^{-1}),$ 10 ⁻⁵ Oe ⁻¹	$f_2^{L_{2,3}}, { m T}$	m_c^L/m_0	p^L , 10^{17} cm^{-3}
Bi-0,05at%Sn	0,6	4,7	0,85	0,055	181,8	0,195	100	116	1,8	5,5	0,033	7,47
Bi-0,07at%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-0,1at%Sn	1,5	8,8	0,6	0,042	240	0,299	117	160	0,85	11,6	0,054	23,1
Bi-0,2at%Sn	0,2	6,4	0,4	0,041	243	0,311	122	178	0,42	23,8		67,4
Bi-0,3at%Sn	1,7	7	0,33	0,036	277	0,336	134	210	0,35	28,5	0,0687	88,3

 $\Delta_1(B^{-1})$ – период осцилляций ШдГ от близкого к максимальному сечению S_{max}^T дырочной ПФ в $T(B \parallel I)$; f_1^T – частота осцилляций ШдГ от близкого к максимальному сечению S_{max}^T дырочной ПФ в $T(B \parallel I)$; $\Delta_2(B^{-1})$ – период осцилляций ШдГ от двух эквивалентных средних сечений $S_{2,3}^L$ дырочных ПФ в L; $f_2^{L_{2,3}}$ – частота осцилляций ШдГ от двух эквивалентных средних сечений $S_{2,3}^L$ дырочных ПФ в L; $f_2^{-L_{3,2}}$ – частота осцилляций ШдГ от двух эквивалентных средних сечений $S_{2,3}^L$ дырочных ПФ в L; m_c^T – близкая к максимальной циклотронная масса дырок в T; m_c^L – циклотронная масса носителей заряда в L, соответствующая средним сечения $S_{2,3}^L$ ПФ; ε_F^T – энергия Ферми дырок в T, рассчитанная в двухзонном приближении при $\varepsilon_g^T = 200$ мэВ; p^T – концентрация носителей дырок в L; η_{Sn} – коэффициент эффективности олова.

речь, так как подвижности $\mu_{T,\Sigma} << \mu_L$. Поэтому общая термоэдс для $\mathrm{Bi}_{1-x}\mathrm{Sn}_x$ сплавов определяется в основном парциальной термоэдс α_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 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 Σ зону, появляющуюся при смещении ε_F^T при легировании Sn. Дальнейшее увеличение концентрации примесных дырок в нитях сплавов $\text{Вi}_{1-x}\text{Sn}_x$ приводит к уменьшению аномалии и при больших уровнях легирования термоэдс имеет положительное значение, и аномалия исчезает.

В данном случае при электронном топологическом переходе Лифшица $\alpha \sim (Z)^{-1/2}$, где $Z = (\mu - \varepsilon_k)$ – параметр перехода согласно теории, аномалия термоэдс должна быть отрицательной, 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). Согласно экспериментальным данным, такой топологический переход со сменой знака термоэдс и ее отрицательным значением в области температур 200–50К соответствует концентрации дырок в *T* $p_c^T = 1,7\cdot 10^{19}$ см⁻³ (таблица).

Отметим, что аналогичный топологический переход со сменой знака термоэдс на $\alpha(T)$ наблюдался в массивных образцах сплавов Bi_{1-x}Sb_x легированных примесью Sn [20, 21]. Авторы трактовали эффект также с точки зрения электронного топологического перехода при возникновении Σ зоны при легировании полупроводниковых сплавов Bi_{1-x}Sb_x оловом.

Эффект ШдГ в нитях Ві, легированных Те

Аналогичные исследования были проведены в нитях Bi, сильнолегированных донорной примесью Te.

При растворении Те в висмуте в зависимости от концентрации можно выделить две области. В первой области имеются электроны в L и дырки в T, и концентрация электронов N_e превосходит концентрацию дырок N_h ($N_e > N_h$). Во второй

при более сильном легировании Те сплав становится однозонным.

В данной работе исследуются нити однозонных электронных сплавов Bi_{1-x}Te_x, то есть при легировании примесью Те более чем 0,03ат%. В работах [22, 23] было показано, что при сильном легировании висмута донорной примесью Те сплав становится однозонным и при дальнейшем легировании может появиться тяжелая Т-зона проводимости, которая находится высоко по шкале энергии от края электронной L-зоны, и ширина запрещенной зоны в точке Т-зоны Бриллюэна должна быть $\epsilon_{o}^{T} \approx (200 \text{ мэB} \pm 30)$. Появление новой Т-зоны проводимости с большой плотностью состояний должно привести к особенностям в термоэдс при электронном топологическом переходе Лифшица. В литературе существуют значительные разногласия при оценке щели в точке *Т* [22, 23].

В работе [14] исследовались осцилляционные эффекты (эффект ШдГ) в образцах Bi-Sn и оценивалось смещение уровня Ферми дырок в $T \varepsilon_T^h$ при легировании, но при этом не исследовалось изменение термоэдс при легировании, а в работе [22] изучены особенности поведения термоэдс в образцах, легированных Te, но не изучались осцилляционные эффекты, по которым можно было бы оценить смещение и положение ε_{FL}^e и установить область концентраций, при которых происходит электронный топологический переход.

В данной работе проведено комплексное исследование эффекта Шубникова де Газа в сильнолегированных теллуром монокристаллических нитях Ві в стеклянной оболочке (вплоть до предела растворимости) при одновременном изучении сопротивления и особенностей температурных и концентрационных зависимостей термоэдс. Под сильнолегированными донорной примесью нитями понимается тот факт, что проводимость осуществляется только одним типом носителей *L*-электронами. Концентрация носителей и положение уровня Ферми определялись из осцилляций Шубникова де Газа. Диапазон исследуемых диаметров 2–3 мкм, где размерные эффекты несущественны.

На рис. 7 приведены полевые зависимости продольного приведенного магнетосопротивления $R_B/R_0(B)$ ($B \parallel I$) при 4,2К нитей Вi-Te различного состава. В слабых магнитных полях B < 3 T магнетосопротивление возрастало по закону, близкому к квадратичному, а в сильных магнитных полях насыщается. Поэтому осцилляции ШдГ хорошо наблюдаются на магнетосопротивлении R(B).



Рис. 7. Полевые зависимости приведенного продольного магнетосопротивления $R/R_0(B)$ ($B \parallel I$) нитей Ві-Те при T = 4,2К. На вставке: зависимости квантового номера п осцилляций ШдГ от обратного магнитного поля $n(B^{-1})$. I - Bi-0,04ат% Те, d = 3 мкм; 2 - Bi-0,08ат% Те, d = 2,5 мкм; 3 - Bi-0,1ат.% Те, d = 2 мкм; 4 - Bi-0,2ат.% Те, d = 3 мкм; 5 - Bi-0,3ат.% Те, d = 2 мкм; 6 - Bi-0,5ат.% Те, d = 2 мкм; 7 - Bi-1,5ат.% Те, d = 3 мкм.

При концентрациях примеси Te > 0,3ат% зависимости R(B) в области сильных магнитных полей становятся линейными по магнитному полю (кривые 5, 6, 7), и ШдГ осцилляции проявляются слабо. Поэтому для кривых 5, 6 ШдГ осцилляции записывались на производных dR/dB(B) (рис. 8), что позволило надежно определить период $\Delta(B^{-1})$ и циклотронные массы.

При данной ориентации магнитного поля в слабых магнитных полях доминирует частота, соответствующая экстремальному сечению L_1 электронного эллипсоида, близкому к минимальному, а в больших полях доминирующей становится частота от $L_{2,3}$ эллипсоидов, которая \approx в 2 раза больше, чем от малого сечения (рис. 9, вставка).

Изменение периодов ШдГ осцилляций $\Delta(B^{-1})$ для нитей с различной степенью легирования можно проследить по изменению наклона линейных зависимостей условного квантового номера *n*, ШдГ осцилляций от обратного поля $n(B^{-1})$ (рис. 7, вставка).

Четкое возрастание угла наклона $n(B^{-1})$ как для L_1 электронных эллипсоидов в слабых магнитных полях, так и для $L_{2,3}$ электронных эллипсоидов в сильных магнитных полях указывает на рост концентрации *L*-носителей и смещение энергии Ферми электронов по шкале энергии вверх при легировании нитей Ві донорной примесью Те.

На рис. 9 приведены зависимости периода ШдГ осцилляций от минимального L_1 сечения поверхности Ферми (ПФ) (кривая 1) и средних сечений ПФ $L_{2,3}$ электронных эллипсоидов от концентрации Те в ат%.

В области концентраций 0–0,05ат% Те период ШдГ осцилляций уменьшается \approx на порядок, в то



Рис. 8. Полевые зависимости производной продольного магнетосопротивления dR/dB(B) ($B \parallel I$) нитей Bi-Te при T = 4,2K. I - Bi-0,3ar.%Te, d = 2 мкм; 2 - Bi-0,5ar.%Te, d = 2 мкм.

время как в области 0,1–0,5ат% период уменьшается \approx в 2 раза.

Интересной особенностью изменения периодов ШдГ осцилляций от малого и средних сечений на магнетосопротивлении в продольном магнитном поле является постоянство анизотропии поверхности Ферми при легировании до 0,5ат% Те (рис. 9.). Это позволило рассчитать концентрацию носителей (электронов) сплавах Bi-Te с помощью выражения [24]:

$$N_L = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{e}{hc}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{\Delta_1 \Delta_2 \Delta_3}\right)^{1/2}.$$
 (9)

Используя концентрацию электронов в чистом Ві из соотношения

$$\frac{N_L^{\text{Bi}}}{N_L^{\text{Bi-Te}}} = \frac{\left(\Delta_1^{-1}\Delta_2^{-1}\Delta_3^{-1}\right)_{\text{Bi}}^{\frac{1}{2}}}{\left(\Delta_1^{-1}\Delta_2^{-1}\Delta_3^{-1}\right)_{\text{Bi-Te}}^{\frac{1}{2}}} = \left(\frac{\Delta_i^{-1}}{\Delta_i^{-1}}\right)_{(\text{Bi-Te})}^{\frac{3}{2}}, \quad (10)$$

рассчитывались концентрация носителей электронов для каждого исследуемого состава Bi-Te. Концентрация носителей заряда в нитях состава Bi-0,5at% Te составляла 2,1 · 10²⁰ см⁻³.

Примесной топологический переход в сильнолегированных донорной примесью Те нитях Bi

Температурные зависимости сопротивления R(T) у всех исследованных образцов носят металлический характер, как и в массивных образцах соответствующего состава.

В области низких температур (T < 15K) сопротивление остается практически постоянным и начинает заметно возрастать при T > 15K. Для полупроводников с вырожденной статистикой носителей заряда независящее от температуры удельное сопротивление соответствует рассея-



Рис. 9. Зависимости периода ШдГ осцилляций $\Delta_1(B^{-1})$ от минимального L_1 сечения поверхности Ферми (ПФ) (кривая I) и средних сечений ПФ $\Delta_2(B^{-1}) L_{2,3}$ электронных эллипсоидов (кривая 2) от концентрации Те в ат% в нитях Ві-Те. На вставке: проекция изоэнергетической поверхности Ферми в k – пространстве для нити ВіТе с (10<u>1</u>1) ориентацией на базисную плоскость C_1C_2 . Жирными линиями представлены экстремальные сечения ПФ плоскостью, перпендикулярной направлению магнитного поля при $B||C_1$ для L_1 и $L_{2,3}$ электронных эллипсоидов.

нию на ионизированных примесях и дефектах. В нитях с содержанием Te > 0,08ат% не наблюдалось существенной зависимости R(T) от диаметра нитей в области 0,5 мкм < d < 3 мкм, то есть размерные эффекты не проявляются.

Температурные зависимости термоэдс $\alpha(T)$ нитей $\operatorname{Bi}_{1-x}\operatorname{Te}_x$ измерялись на тех же образцах, что и сопротивление R(T) (рис. 10), и ШдГ осцилляции. На рис. 11 приведены температурные зависимости термоэдс нитей $\operatorname{Bi}_{1-x}\operatorname{Te}_x$ различных составов с существенно различающимися концентрациями и положениями уровня химического потенциала.



Рис. 11. Температурные зависимости термоэдс $\alpha(T)$ нитей Bi-Te: 1 - Bi-0,04at.% Te, d = 3 мкм; 2 - Bi-0,08at.% Te, d = 2,5 мкм; 3 - Bi-0,1at.% Te, d = 2 мкм; 4 - Bi-0,2at.% Te, d = 3 мкм; 5 - Bi-0,3at.% Te, d = 1,5 мкм; 6 - Bi-0,5at.% Te, d = 2 мкм; 7 - Bi-1,4at.% Te, d = 3 мкм.

При низких температурах (T < 5К) величина термоэдс определяется вкладом фононного увлечения, что было обнаружено ранее в массивных образцах и нитях чистого Ві и его сплавах с Те и Sn [25, 26]. В области высоких температур при



Рис. 10. Температурные зависимости приведенного сопротивления $R_{T}/R_{4,2}(T)$ нитей Bi-Te: 1 – Bi-0,04at.% Te, d = 3 мкм; 2 – Bi-0,08at.% Te, d = 2,5 мкм; 3 – Bi-0,1at.% Te, d = 2 мкм; 4 – Bi-0,2at.% Te, d = 3 мкм; 5 – Bi-0,5at.% Te, d = 2 мкм; 6 – Bi-1,5at.% Te, d = 3 мкм.

увеличении концентрации Те термоэдс уменьшается вплоть до смены знака с отрицательного на положительный. Отметим, что в данном случае проводимость осуществляется только одним типом носителей – L-электронами. В нитях Bi-0,3ат% Те термоэдс становится положительной, а в сплавах Bi-0,5ат% Те – вновь отрицательной величиной. В нитях с концентрацией Те 1,4–1,5ат% термоэдс отрицательна во всей области температур. Наиболее наглядно аномалия в термоэдс в нитях Bi-Te просматривается на концентрационных зависимостях термоэдс при температуре 200К (рис. 12).



Рис. 12. Концентрационные зависимости термоэдс α нитей Bi-Te при 200К, где (а) электронная концентрация Te рассчитана из экспериментальных данных ШдГ осцилляций, согласно выражению (9), (б) концентрация Te выражена в ат%.

Из рис. 11 видно, что положительного значения термоэдс достигает в нитях с концентрацией $N = 1-1,2\cdot10^{20}$ см⁻³, после чего наступает выход из аномалии. Наблюдаемые особенности термоэдс в области больших концентраций Те свидетельствуют о том, что в сильнолегированных сплавах Вi-Te осуществляется примесной фазовый переход Лифшица 2 ½ рода [1].

При легировании Те уровень Ферми поднимается по шкале энергии вверх в зоне проводимости и при некотором критическом значении $E = E_{crit.}$ касается дна зоны проводимости в *T*, которая согласно [14] находится на 200 мэВ выше потолка валентной зоны в *T*.

В работах [3, 4, 22] указывалось, что при электронных топологических переходах знак аномалии термоэдс различен для электронов и дырок и зависит от характера изменений поверхности Ферми. В теории Лифшица для наблюдения аномалий термоэдс необходимо, чтобы электронная система находилась в вырожденном состоянии, а для носителей выше и ниже уровня Ферми был селективный канал рассеяния. Согласно [2, 3] селективное рассеяние осуществляется в возникающие при некотором критическом значении новые полости поверхности Ферми. В данном случае такую роль играет зона проводимости в точке Т, которая возникает при сильном легировании Те. Аномалия термоэдс в данном случае отрицательна, так как соответствует преимущественному рассеянию «горячих» носителей (электронов) выше уровня Ферми, что приводит к уменьшению термоэдс и даже смене знака с (-) на (+), хотя носители (дырки) в исследуемых сплавах Ві-Те отсутствуют.

Частичное снятие вырождения при комнатной температуре приводит к уменьшению аномалии. Селективность рассеяния снимается также при движении (смещении) уровня Ферми выше дна образовавшейся зоны проводимости в T (состав Bi-1,4ат%Te), что соответствует выходу из аномалии в области больших концентраций.

Из экспериментальных данных (рис. 12) определялось энергетическое положение дна зоны проводимости *T*-дырок относительно дна *L*-зоны проводимости, используя теоретические зависимости концентрации электронов N_L в зоне проводимости от энергии Ферми ε_F^L электронов в *L* у висмута (модель Мак-Люра) с параметрами, приведенными в работах *Я*.Г. Пономарева [14], было получено значение ε_F^L = 220±20 мэВ. Тогда, в предположении жесткости зон, энергетическая щель между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости в *T* будет составлять 180±20 мэВ.

Такое прямое изменение ε_g^T устраняет большую неоднозначность (100 < $\varepsilon_g^T < 740$ мэВ), которая имеется в литературе и подтверждает экспериментальные данные работы, выполненные на Bi-Sn и данные по гальваномагнитным измерениям сплавов Bi-Te [14, 27].

Основная неточность в определении ε_g^T связана с температурным размытием аномалии термоэдс при электронном топологическом переходе, которая наблюдалась в области высоких температур, и могла составлять ≈ 20 мэВ.

Сравнивая электронный топологический переход (ЭТП) в сплавах p-Bi_{1-x}Sn_x и n-Bi_{1-x}Te_x, можно наблюдать схожесть аномалий на температурных и концентрационных зависимостях термоэдс. При ЭТП в этих сплавах при сильном легировании термоэдс меняет знак на противоположный в сплаве *n*-Bi-Te, с отрицательного на положительный, и в сплаве *p*-Bi-Sn – с положительного на отрицательный. Для прямого наблюдения Т-зоны (осцилляций ШдГ), вероятно, потребуются более сильные магнитные поля при исследовании сплавов Ві-0,5ат% Те и с большей концентрацией Те, так как примесь частично подавляет амплитуду осцилляций ШдГ, и они могут проявиться на R(B) вблизи квантового предела, который для случая нитей сплава Bi-0.5ат% Те составляет ≈ 35 Т.

выводы

Экспериментально обнаружены аномалии диффузионной термоэдс в нитях сильнолегированного висмута акцепторной (Sn) и донорной (Те) примесями, соответствующие электронным топологическим переходам типа образования новой полости ПФ. Методом изучения ШдГ осцилляций рассчитаны основные параметры ПФ при легировании нитей Ві, что позволило рассчитать энергетическое и концентрационное положения Σ валентной зоны, возникающей при легировании Sn и Т-зоны проводимости при легировании Те, которые составляли 120 и 200 мэВ соответственно относительно потолка валентной зоны в Т. Показано, что экспериментальные данные хорошо согласуются с существующими теоретическими моделями и расчетами.

Работа выполнена при поддержке институционального проекта № 15.817.02.09А «Функциональные нано- и микроструктуры на базе неорганических и органических полупроводников для микроэлектроники. Преобразователи энергии».

ЛИТЕРАТУРА

- Лифшиц Н.М. Об аномалиях электронных характеристик металла в области больших давлений. ЖЭТФ. 1960, 38(5), 1569–1576.
- Varlaamov A.A., Egorov V.S., Pantsulaya A.V. Kinetic Properties of Metals Near Electronic Topological Transition (2 ¹/₂ Order Transition). *Adv Phys.* 1989, 38(5), 469–564.

- Абрикосов А.А., Панцулая А.В. Об особенностях термоэдс при топологическом переходе Лифшица. *ФТТ*. 1986, 28(6,7), 2140–2144.
- Брандт Н.Б., Егоров В.С., Лавренюк М.Ю., Минина Н.Я., Савин А.М. Особенности термоэдс и сопротивления при электронных топологических переходах в висмуте и его сплавах. ЖЭТФ. 1985, 89(6), 2257–2268.
- Гайдуков Ю.П., Данилова Н.П., Щербина Самойлова М.Б. Электронный переход 2½ рода в висмуте при простом растяжении. ЖЭТФ. 1979, 77(5), 2125–2141.
- Armitage N.P., Riccardo Tediosi, Lévy F., Giannini E., Forro L., and D. van der Marel. Infrared Conductivity of Elemental Bismuth under Pressure: Evidence for an Avoided Lifshitz-Type Semimetal-Semiconductor Transition. *Phys Rev Lett.* 2010, **104**, 237401.
- Варламов А.А., Панцулая А.В. Об аномалии кинетических свойств металлов вблизи топологического перехода Лифшица. ЖЭТФ. 1985, 89(6), 2188–2196.
- Brandt N.B., Gitsu D.V., Nikolaeva A.A., and Ponomarev Ya.G. Investigation of Size Effects in thin Cylindrical Bismuth Single Crystals in a Magnetic Field. Sov Phys JETP. 1977, 45(6), 1226.
- Gitsu D., Konopko L., and Nikolaeva A. Pressuredependent Thermopower of Individual Bi Nanowires. *Appl Phys Lett.* 2005, 86, 10210.
- Nikolaeva A., Huber T.E., Gitsu D., and Konopko L. Diameter Dependent Thermopower of Bismuth Nanowires. *Phys Rev. B.* 2008, **77**, 035422.
- Гицу Д.В., Голбан И.М., Канцер В.Г., Мунтяну Ф.М. Явления переноса в висмуте и его сплавах. Кишинев: Штиинца, 1983. 226 с.
- Nikolaeva A.A., Konopko L.A., Gitsu D.V., Huber T.E., Para G.I., Tsurkan A. Effect of Magnetic Field, Elastic Stretch and Dimensions on Thermoelectric Properties of Bismuth Nanowires. *J of Thermoelectricity*. 2008, 2, 21–36.
- Эдельман В.С., Хайкин Н.С. Исследование поверхности Ферми висмута методом циклотронного резонанса. ЖЭТФ. 1965, 49(7), 107–116.
- Брандт Н.Б., Мюллер Р., Пономарев Я.Г. Исследование закона дисперсии носителей в висмуте, легированном примесями акцепторного типа. *ЖЭТФ*. 1976, **71**(6), 2268–2277.
- 15. Эдельман В.С. Свойства электронов в висмуте. *УФН*. 1977, **123**(2), 257–287.
- Uher C., Opsal J.L. Superconductivity in Lightly Doped Crystalline Bismuth. *Phys Rev Lett.* 1978, 40, 1518–1520.
- Heremans J., Hansen O.P. Temperature Dependence of Excess Carrier Density and Thermopower in Tindoped Bismuth. Pseudo-parabolic Model. J Phys C Solid State Phys. 1983, 16, 4623–4636.
- Garabazhiu V.F. On the Theory of the Impurity Structural Transitions in Weakly Degenerated Systems. *Phys Lett A*. 1985, **112**(1–2), 38–39.

- Misu A., Chien T.C., Dresselhaus M.S., Heremans J. Magnetoreflection Studies of Tin-doped Bismuth. *Phys Rev B*. 1982, **25**(10), 6155–6167.
- Редько Н.А., Белицкий В.И., Косарев В.В., Родионов Н.А., Польшин В.И. Зоны тяжелых дырок и знак термоэдс в сплавах Bi-Sb. *ФТТ*. 1986, 28(12), 3746–3748.
- Редько Н.А., Родионов Н.А. Топологические фазовые переходы в сплавах Bi1-xSbx и положение тяжелой зоны дырок от состава. Письма в ЖЭТФ. 1985, 42(6), 246–249.
- Бойко М.П., Редько Н.А., Родионов Н.А., Польшин В.И. Примесной фазовый переход Лифшица в висмуте. *Письма в ЖЭТФ*. 1986, **43**(1), 41–43.
- 23. Golin S. Band Structure of Bismuth. Pseudopotential Approach. *Phys Rev.* 1968, **166**, N3, 643–651.
- 24. Брандт Н.Б., Чудинов С.М. Экспериментальные методы исследования энергетических спектров электронов и фононов в металлах. М: МГУ, 1983. 405 с.
- 25. Кузнецов М.Е., Шалыт С.С. Фононное увлечение в висмуте. *Письма в ЖЭТФ*. 1976, **6**(7), 745–748.
- Gitsu D.V., Huber T.E., Konopko L.A., Nikolaeva A.A., Bondarchuk N.F. Thermoelectric Properties of Bi and Sb Microwires at Helium Temperatures. J *Thermoelectricity*. 2007, 2, 54–60.
- 27. Yu-Ming Lin, Dresselhaus M.S. Determination of Carrier Density in Te-doped Bi Nanowires. *Appl Phys Lett.* 2003, **83**(17), 3567–3569.

Поступила 09.02.15 После доработки 19.05.15

Summary

This paper reports results of an experimental study of electronic topological transitions in bismuth wires in a glass cover doped with acceptor (Sn) and donor (Te) impurities. Measurements of the temperature dependence of the thermoelectric power and resistance were carried out in the temperature range 1.5-300K and magnetic fields up to 14T. The position of the Fermi level ε_F and the concentration of charge carriers at doping were estimated from the Shubnikov de Haas (SdH) oscillations which were clearly visible, from both L-electrons, L and T-holes in all crystallographic directions. We demonstrate anomalies in the temperature dependences of the thermopower in Bi wires doped by acceptor (Sn) and donor (Te) impurities in the form of a triple (doping Sn) and double (doping Te) change in the sign of the thermopower. The effect is interpreted in terms of the manifestation of impurity Lifshitz topological transitions. SdH oscillations method has been used to determine the energy position of the Σ -band by doping Bi wires with the acceptor impurity Sn and T bands conduction at doping with Te. It is shown that the appearance of the Σ and T bands in Bi wires doped by the acceptor and donor impurities is responsible for the singularity in the thermo-electric powder, which is in reasonable agreement with theoretical models and predictions.

Keywords: electronic topological transitions, thermopower, Shubnikov de Haas oscillations, Bi wires impurities.