

УДК 537.312 : 538.975

© 1991

ПРОДОЛЬНОЕ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ОСЦИЛЛЯЦИИ ШУБНИКОВА—ДЕ ГААЗА У НИТЕВИДНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

$$\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x (0 \leq x \leq 0.3 \text{ ат.}\%)$$

Д. В. Гицу, В. А. Долма, Ф. М. Мунтяну, Я. Г. Пономарев

Выявлены основные закономерности проявления классического размерного эффекта в продольном магнитном поле ($H \leq 120$ кЭ, $T=4.2$ К) в нитевидных кристаллах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$ ат.%) при варьировании параметров энергетического спектра Bi и актуальности различных экстремумов. У нитей Bi-Sn проведено систематическое исследование осцилляций Шубникова-де Гааза от носителей в L и T точках приведенной зоны Бриллюэна и определена концентрация дырок в зонах при различных уровнях легирования. Установлено, что в нитях Bi и Bi-Sn с диаметром $d < 1.5$ мкм имеет место монотонное падение амплитуды шубниковских осцилляций от носителей в L с уменьшением d , что связано с ростом числа рассеивающихся поверхностью носителей. Показано, что коэффициент эффективности олова в нитевидных монокристаллах Bi-Sn η_{Sn}^d составляет $0.70 \div 0.94$, что в $3 \div 4$ раза превышает значение $\eta_{\text{Sn}}^{\infty}$ в массивных монокристаллах. Делается вывод о том, что низкая эффективность Sn в массивных кристаллах Bi-Sn связана в основном с технологическими факторами.

Введение Sn в Bi смещает уровень Ферми вниз и приводит к изменению числа и характера актуальных энергетических экстремумов. Исследованию массивных кристаллов висмута, легированного акцепторными примесями (Sn , Pb), посвящено большое число экспериментальных работ [1-21], в которых получены достаточно полные данные о параметрах поверхности Ферми, о типе и концентрации носителей, об эффективных массах, подвижностях и временах релаксации электронов и дырок и т. д. Однако, несмотря на многочисленные исследования легированного висмута, до настоящего времени остается до конца не выясненным ряд вопросов, связанных, в частности, с нецелочисленной эффективностью примесей и существованием примесных состояний в сплавах висмута.

Эффективность примеси оценивается так называемым коэффициентом эффективности (отдачи) η , равным отношению избыточной концентрации носителей заряда, созданной примесными атомами, к общей концентрации примесных атомов.

При исследовании гальваномагнитных и осцилляционных эффектов у висмута, легированного элементами IV и VI групп [1-3, 7, 8, 11], было обнаружено, что элементы одной и той же группы имеют разную эффективность воздействия на электрические свойства висмута. Например, Te и Sn значительно сильнее действуют на сопротивление висмута, чем Se и Pb . В [2-4, 6-8, 11] было показано, что введение одного примесного атома Se , Sn или Pb изменяет концентрацию носителей существенно меньше, чем на единицу. Авторами [3, 6, 8, 11] было найдено, что среднее значение коэффициента эффективности донорных (Te , Se) и акцепторных (Sn , Pb) примесей в Bi в интервале температур $77-300$ К составляет примерно 0.7, 0.18, 0.2, 0.06 соответственно для Te , Se , Sn и Pb . По данным [4, 7], при 4.2 К коэффициент отдачи Te , Se и Pb составляет примерно 0.7, 0.035, 0.02 соответственно.

Следует отметить, что наряду с исследованиями, подтверждающими нецелочисленную эффективность примесей в Bi , имеется ряд работ [12, 13], в которых при 4.2 К для Te и Sn получено значение $\gamma=1$.

Анализ литературных данных показывает, что значения коэффициентов отдачи малоэффективных примесей (Se , Sn , Pb) сильно отличаются от автора к автору. В этом отношении примечательны результаты, полученные в работе [19], в которой установлено, что для выращенных методом зонной перекристаллизации сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x$ ($x \leq 0.1$ ат.%) характерно значительное отклонение величины γ от среднего значения как в пределах одного слитка, так и в монокристаллах из различных партий.

Эти данные свидетельствуют о том, что низкая эффективность некоторых примесей в Bi , по-видимому, отчасти может быть обусловлена технологическими факторами. В пользу данного предположения говорят и полученные в [22-26] экспериментальные результаты, убедительно указывающие на то, что, помимо ионизированных атомов примеси, в кристаллах висмута, легированного оловом, присутствуют включения из чистого Sn . Последнее является следствием сегрегации примеси в процессе роста кристаллов [23-25]. В висмуте, легированном свинцом, авторами [26] обнаружены сверхпроводящие при $T \approx 8.5$ К включения ϵ -фазы $\text{Bi}-\text{Pb}$.

Следует отметить, что в проводимых до сих пор исследованиях не уделялось достаточного внимания влиянию технологического фактора на коэффициент эффективности примесей в Bi , хотя имеющиеся литературные данные указывают, что такая зависимость, по-видимому, существует. В этом плане особый интерес представляют исследования кинетических характеристик нитевидных монокристаллов сплавов висмута, полученных в технологических режимах, существенно отличающихся от режимов, характерных для применяемого обычно метода горизонтальной зонной перекристаллизации. В сравнении с «классическими» способами роста кристаллов получение тонких нитей вытягиванием из расплава по способу Улитовского характеризуется чрезвычайно высокими скоростями кристаллизации (1-10 м/с), что в свою очередь должно сказаться на распределении примесей в нитевидных монокристаллах.

Исследование явлений переноса в тонких нитях Bi , легированного элементами IV и VI групп, представляет и самостоятельный интерес, поскольку позволяет, с одной стороны, выяснить специфику поведения примесей в размерно-ограниченных объектах, а с другой — получить информацию об особенностях проявления классических и квантовых размерных эффектов при варьировании параметров энергетического спектра висмута.

Гальваномагнитные размерные эффекты (ГМРЭ) у образцов ограниченных размеров проявляются в условиях соизмеримости толщины d и ларморовского радиуса орбиты электрона в магнитном поле $r_H = P_F^{\frac{1}{2}} c / eH$, где $P_F^{\frac{1}{2}}$ — составляющая фермиевского импульса, перпендикулярная вектору напряженности магнитного поля \mathbf{H} , c — скорость света, e — заряд электрона. При этом длина свободного пробега носителей заряда l должна превосходить значения d и r_H . Особый интерес представляет изучение изменения сопротивления ρ нитевидных образцов в продольном магнитном поле, так как при такой геометрии измерений на кривых $\rho(H)$ возможно появление явно выраженных особенностей, непосредственно связанных с параметрами энергетического спектра носителей.

Продольное магнитосопротивление (МС) проволоки $\rho^d(H)$ рассматривалось Чемберсом [27] и Макдональдом [28]. Считая рассеяние на поверхности чисто диффузным, Макдональдом было получено выражение [28]

$$\sigma^d / \sigma^\infty = (1 - 4r_H / d)^2 + (8r_H / d - 16r_H^2 / d^2) r_H / l \approx 1 - 8r_H / d, \quad (1)$$

где σ^d , σ^∞ — проводимости проволоки и массивного образца соответственно. Для больших H (1) можно представить в виде

$$\rho^d / \rho^\infty \approx 1 + 8P_F^{\frac{1}{2}} c / eH. \quad (2)$$

Используя кинетический метод, Чемберс сделал более строгий анализ сопротивления проволоки в продольном магнитном поле при диффузном отражении носителей от поверхности. Полученные им выражения для сильных магнитных полей хорошо согласуются с формулой (2).

В [29] получены выражения для продольного МС проволоки из анализа характерных траекторий электронов в параллельном магнитном поле и изменении вклада в проводимость различных групп электронов с увеличением поля. Для области слабых магнитных полей ($r_H \gg d$) получено выражение

$$\rho^d(H) \sim \rho^d(0) (1 + \alpha d / r_H^2)^{-1}, \quad \alpha \sim 1. \quad (3)$$

В случае сильных магнитных полей, где $r_H \ll d$

$$\rho^d(H) \sim \rho^\infty(0) (1 + \alpha r_H / d). \quad (4)$$

Основные выводы проведенных в [27-29] расчетов сводятся к следующему: начальное (при $H=0$) сопротивление проволоки превышает сопротивление массивного кристалла вследствие ограничения длины свободного пробега. С ростом магнитного поля сопротивление уменьшается в результате того, что при искривлении траекторий электронов убывает вклад поверхностного рассеяния (электроны «избегают» встречи с поверхностью). В достаточно сильном магнитном поле ($r_H \ll d$) поверхностное рассеяние в значительной мере исключается и сопротивление нитевидного кристалла должно приближаться к объемному.

Полученные в [27-29] выражения хорошо объясняют поведение продольного МС у проволок щелочных металлов, у которых объемное МС практически отсутствует. Если объемное МС не равно нулю, анализ размерных эффектов при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{j}$ (\mathbf{j} — плотность тока) затруднен ввиду суперпозиции этих двух эффектов. Следует отметить, что в литературе отсутствуют работы, посвященные теоретическому рассмотрению продольного МС нитевидных кристаллов с анизотропным энергетическим спектром, в которых объемное МС при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{j}$ достаточно велико.

Настоящая работа посвящена изучению продольного МС и осцилляций ШдГ у тонких нитей $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$ ат.%) с $0.1 < d < 100$ мкм при 4.2 К с целью выявления особенностей проявления классических размерных эффектов в магнитном поле при изменении параметров энергетического спектра носителей заряда в висмуте, а также для получения информации об эффективности акцепторных примесей в нитевидных монокристаллах сплавов висмута.

1. Методика эксперимента

Тонкие монокристаллические нити сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.30$ ат.%) в стеклянной изоляции получались литьем из жидкой фазы по методу Улитовского [30]. Диаметр жилы изменялся от 0.1 до 100 мкм.

Для получения тонких нитей висмута, легированного оловом, были синтезированы по обычной методике [8, 11] сплавы с концентрацией примеси 0.025, 0.05, 0.10 и 0.30 ат.%. Нити $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ с меньшими концентрациями олова получались «разбавлением» висмутом сплавов, содержащих 0.025 и 0.05 ат.% Sn.

Монокристаллическость нитей проверялась по лауэграммам, а их ориентация была установлена по рентгенограммам вращения. Практически все исследованные цилиндрические монокристаллы имели следующую ориентацию: биссекторная ось C_1 отклонена на 20° от оси нити, а тригональная ось C_3 — на 70° ; одна из бинарных осей C_2 перпендикулярна оси цилиндра.

При такой кристаллографической ориентации нитей направление вытянутости одного из электронных эллипсоидов (a -эллипсоид) образует небольшой угол ($\sim 20^\circ$) с осью нити, а его сечение S_a плоскостью, перпендикулярной оси нити, близко к минимальному. Остальные два электрон-

ных эллипсоида (b -эллипсоиды) расположены симметрично относительно оси образца, а их сечения плоскостью, перпендикулярной оси нити, $S_b \approx \approx 2S_a$ [31].

Методика приготовления образцов к измерениям описана в [31]. Продольное МС нитей измерялось в поле сверхпроводящего соленоида ($H \leq 50$ кЭ) при гелиевых температурах на установке, позволяющей проводить автоматическую запись кривых $\rho(H)$, $d\rho(H)/dH$ и $d^2\rho(H)/dH^2$. При записи магнитолевых зависимостей первой и второй производных МС по магнитному полю использовалась стандартная модуляционная техника. Часть измерений выполнена в стационарных магнитных полях до 120 кЭ в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша).

Для определения периодов осцилляций ШдГ проводился их фурье-анализ на ЭВМ.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

У полученных нитевидных монокристаллов в первую очередь измерялись электрические характеристики при комнатной температуре. В табл. 1. помещены значения удельного сопротивления нитей $Bi_{1-x}Sn_x$ различного состава при 300 К. Там же для сравнения приведено удельное сопротивление массивных кристаллов аналогичного состава и ориентации, полученных и исследованных в [2, 11].

Как видно из табл. 1, даже при 300 К удельное сопротивление ρ сплавов $Bi_{1-x}Sn_x$ проявляет существенную зависимость от концентрации олова в сплаве, причем ρ нитевидных монокристаллов большинства составов существенно превышает значения ρ_{300}^{∞} массивных кристаллов. Поскольку это различие в удельном сопротивлении отражает неодинаковую эффективность действия примеси олова в нитевидных и массивных образцах, мы вернемся к этому вопросу ниже.

2.1. Изменение сопротивления нитей $Bi_{1-x}Sn_x$ в продольном магнитном поле

На рис. 1, 2 представлены зависимости $\rho(H)$ нитей чистого висмута и сплавов $Bi_{1-x}Sn_x$. На монотонной части кривых $\rho(H)$ большинства образцов хорошо видны осцилляции ШдГ от различных групп носителей. Основные параметры образцов и приведенных на рис. 1 зависимостей $\rho(H)$ помещены в табл. 2. Для нитей чистого Bi с $d < 2$ мкм характерно увеличение продольного МС до H^{\max} , определяемого соотношением $d \cdot H^{\max} = = 1.1$ мкм·кЭ. В полях $H > H^{\max}$ сопротивление нитей уменьшается и при $H \approx 50$ кЭ составляет 25—40 % от своего значения в нулевом магнитном поле. В [31] показано, что поле H^{\max} у нитей Bi с $d < 2$ мкм практически совпадает с усредненным значением полей отсечки $H_{отс} = 2cP_F / led$ ($H_{отс}$ — поле, в котором диаметр орбиты носителей равен диаметру цилиндра) для электронов a - и b -эллипсоидов.

Наличие отрицательного МС, а также выполнение зависимости $H^{\max} \sim \sim d^{-1}$ [31] свидетельствуют о том, что в тонких нитях висмута реализуется ГМРЭ [27—29]. Качественное отличие кривых $\rho(H)$ у нитей Bi в области полей от 0 до H^{\max} от зависимостей, описываемых выражениями (1), (3), связано с анизотропией энергетического спектра носителей заряда. Продольное МС нитей Bi и его сплавов складывается из объемного МС, приводящего к увеличению сопротивления в магнитном поле, и ГМРЭ, улучшающего проводимость нитей при $H \parallel j$. В полях $H > H^{\max}$ уменьшение сопротивления в продольном магнитном поле из-за того, что часть электронов избегает встречи с поверхностью, превалирует над увеличением его «объемной» части.

При добавлении в Bi до 0.005 ат. % Sn увеличивается область положительного МС, а также почти в 2 раза возрастает значение $H^{\text{макс}}$ в сравнительного МС, а также почти в 2 раза возрастает значение $H^{\text{макс}}$ в сравнительного МС,

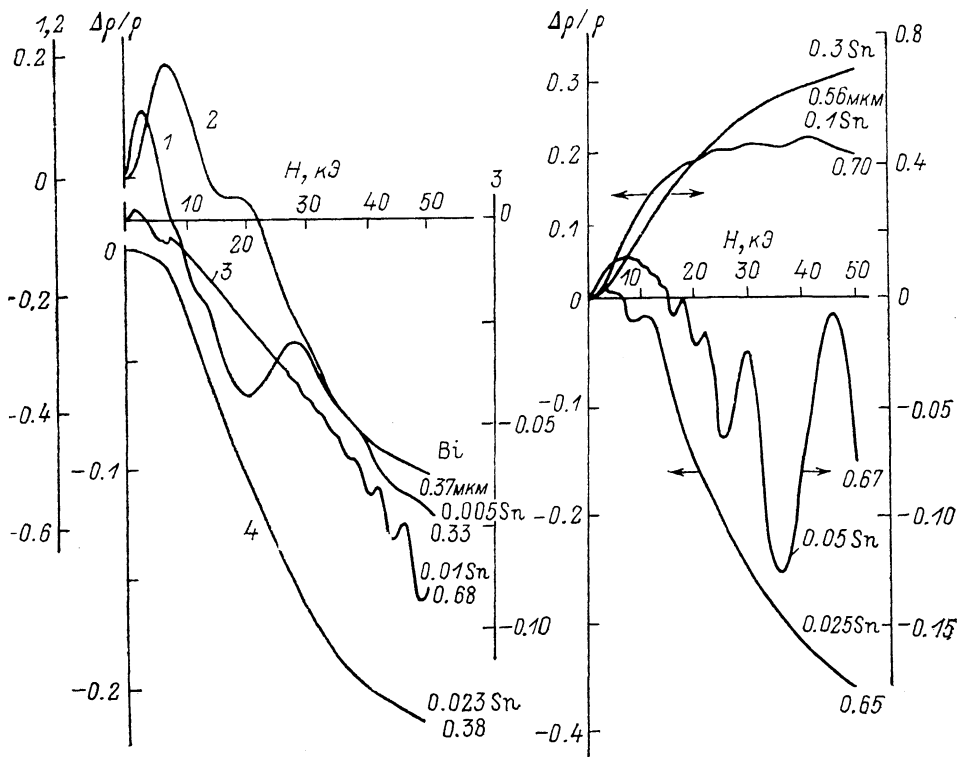


Рис. 1. Продольное МС у нитей $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ при $T=4.2$ К. Параметры образцов и зависимостей $\rho(H)$ помещены в табл. 2.

нии с нитями чистого Bi . У нитевидных же образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ с $0.005 < x < 0.023$ ат. % Sn наблюдается обратная тенденция: сужается область с положительным $\Delta\rho/\rho$, значительно уменьшается величина $H^{\text{макс}}$ и $(\Delta\rho/\rho)^{\text{макс}}$.

Для нитей $\text{Bi}-0.023$ ат. % Sn , у которых уровень Ферми находится в области запрещенных энергий в L (см. раздел 2.2) и вклад в проводимость вносят лишь T -дырки, характерно полное отсутствие на кривой $\rho(H)$ области с положительным МС. В образцах с $x \geq 0.025$ ат. % (рис. 1, б) уровень Ферми

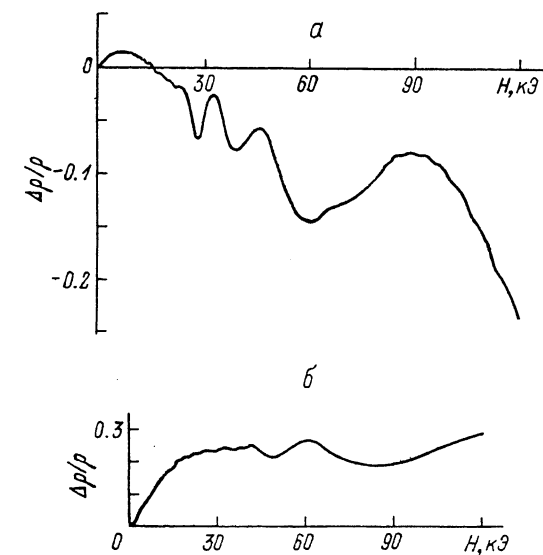


Рис. 2. Продольное МС в полях до 120 кЭ у нитевидных монокристаллов $\text{Bi}-0.05$ ат. % Sn с $d=0.58$ мкм (а) и $\text{Bi}-0.1$ ат. % Sn с $d=0.70$ мкм (б) при 4.2 К.

расположен ниже потолка валентной зоны в L и в переносе участвуют «легкие» дырки в L и «тяжелые» дырки в T . Характерно, что участие в проводимости L -дырок вновь приводит к появлению на кри-

Таблица 1

Удельное сопротивление нитевидных и массивных кристаллов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ при 300 К

Состав x , ат. %	$\rho_{300}, 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$		
	нитевидный монокристалл	массивный монокристалл [1]	массивный поликристалл [2]
Bi	1.14	1.14	1.20
0.005	1.20	—	—
0.01	1.23	1.18	—
0.023	1.35	—	—
0.025	2.00	1.31	1.32
0.05	2.10	1.42	1.43
0.10	2.68	1.63	1.67
0.30	3.03	2.26	2.47

вых $\rho(H)$ участка с положительным МС, а значения $(\Delta\rho/\rho)^{\text{макс}}$ и $H^{\text{макс}}$ возрастают с увеличением концентрации Sn (табл. 2).

В нитях, содержащих 0.1—0.3 ат. % Sn, зависимости $\rho(H)$ (рис. 1, б) имеют такой же вид, как и в массивных кристаллах этих составов: близкий к квадратичному рост МС в начальной области магнитных полей сменяется его насыщением в сильных полях (рис. 2, б). По-видимому, большие концентрации L - и T -дырок и низкие значения их подвижностей и длин свободного пробега (из-за сильного рассеяния на атомах примеси) приводят к значительному ослаблению ГМРЭ в тонких нитях $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ с $x=0.1-0.3$ ат. %, вследствие чего объемное МС в них существенно доминирует во всей области магнитных полей.

Таблица 2

Основные параметры нитевидных монокристаллов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ и зависимостей $\rho(H)$ продольного магнитосопротивления при 4.2 К

Состав x , ат. %	d , мкм	$\frac{\rho_{300}}{\rho_{4.2}}$	$d \cdot H^{\text{макс}}$, мкм · кЭ	$(\frac{\Delta\rho}{\rho})^{\text{макс}}$	$(\frac{\Delta\rho}{\rho})^{\text{мин}}$	$\Delta(H^{-1}), 10^{-3} \text{ Э}^{-1}$		
						L -электроны	L -дырки	T -дырки
Bi	0.37	7.5	1.1	0.113	-0.500	3.95	—	0.600
0.005	0.33	0.82	2.2	0.189	-0.575	5.26	—	0.444
0.01	0.68	1.22	0.8	0.003	-0.093	13.70	—	0.226
0.023	0.38	2.27	0.0	0.0	-0.210	—	—	—
0.025	0.65	2.82	2.2	0.008	-0.358	—	9.1	—
0.05	0.67	6.29	4.9	0.020	-0.125	—	1.14	—
0.10	0.70	7.64	—	0.220	—	—	0.81	—
0.30	0.56	8.31	—	0.680	—	—	—	—

Из представленных на рис. 1 экспериментальных результатов следует, что рост МС нитей $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ в слабом продольном магнитном поле обусловлен наличием L -электронов или L -дырок, а величина максимума положительного МС зависит от их концентрации.

Отсутствие положительного МС у образцов, у которых уровень Ферми находится в области запрещенных энергий в точке L ($x \approx 0.023$ ат. %), непосредственно вытекает из результатов кинетической теории [20], согласно которой при $H \parallel j \parallel C_1$ продольное МС массивных кристаллов сплавов висмута равно нулю, если актуальными носителями являются лишь дырки в T . Для нитевидных образцов это означает, что объемное МС равно нулю, когда отсутствуют носители, локализованные в L -экстремумах.¹

¹ Следует отметить, что у нитевидных образцов ток j и магнитное поле H отклонены на $\sim 20^\circ$ от короткой оси дырочного эллипсоида, что в конечном счете может привести к появлению объемного МС, обусловленного дырками в T , однако его величина незначительна.

Поскольку теория ГМРЭ, развитая в [27-29], рассматривает именно такой случай, то можно заметить, что выражения (2)–(4) хорошо описывают качественный ход зависимости $\rho(H)$ для образца 4 на рис. 1, а. Таким образом, приведенные на рис. 1 экспериментальные результаты указывают на то, что рост сопротивления нитей Bi и его сплавов в полях $0 < H < H^{\text{макс}}$ обусловлен возрастанием объемного МС.

Следует подчеркнуть, что наличие отрицательного МС в продольных магнитных полях $H > H^{\text{макс}}$ у наиболее тонких цилиндрических монокристаллов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ с $0 \leq x \leq 0.05$ ат. % Sn (рис. 1, 3) обусловлено двумя механизмами. Первый — связан с проявлением ГМРЭ. Второй механизм следует связать с увеличением концентрации носителей в L в ультраквантовой области магнитных полей $H > H_{\text{к.п.}}^{\text{б.}}$ ($H_{\text{к.п.}}^{\text{б.}}$ — поле квантового предела для электронов

(дырок) b -эллипсоидов) из-за перетекания носителей из T - в L -экстремумы. Уменьшение сопротивления с магнитным полем вследствие T – L переходов у сплавов с электронной поверхностью Ферми в L обусловлено увеличением концентрации электронов в L и дырок в T [32, 33], в то время как

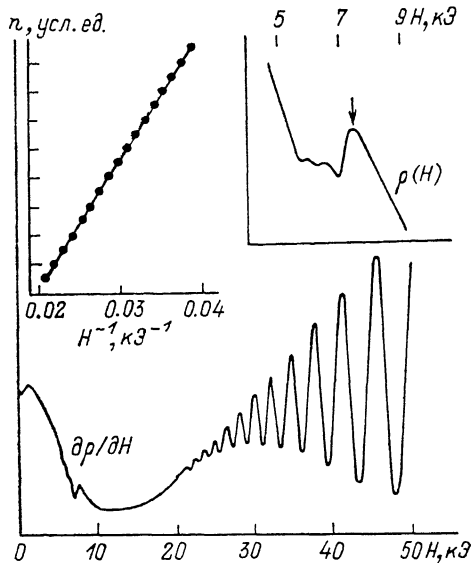


Рис. 3. Осцилляции продольного МС от L -электронов ($H \sim 5-8$ кЭ) и T -дырок ($H > 20$ кЭ) у нитевидного образца $\text{Bi}-0.01$ ат. % Sn с $d=0.68$ мкм при $T=4.2$ К. На вставках приведены зависимость от обратного магнитного поля условного квантового номера экстремумов осцилляций ШдГ от T -дырок и участок кривой $\rho(H)$, где наблюдаются шубниковские осцилляции от L -электронов.

у сплавов с дырочной поверхностью Ферми в L перетекание дырок из T - в L -экстремумы приводит к увеличению средней дырочной подвижности за счет большей подвижности L -дырок.

Выше отмечалось, что у нитей $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ с $0 < x \leq 0.005$ ат. % Sn наблюдается аномальная зависимость поля $H^{\text{макс}}$ от состава, а именно: с увеличением x произведение $d \cdot H^{\text{макс}}$ увеличивается. Поскольку в нитях $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ экстремальные фермиевские импульсы электронов уменьшаются с ростом x , то произведение $d \cdot H_{\text{отс}}^{\text{отс}} = 2\pi\hbar^2/e$ в сплавах с $0 < x < 0.023$ ат. % должно быть меньше, чем в нитях чистого Bi . Однако вместо ожидаемого уменьшения $H^{\text{макс}}$ определяемая из эксперимента величина $d \cdot H^{\text{макс}}$ у нитей, содержащих до ~ 0.005 ат. % Sn , больше, чем $d \cdot H^{\text{макс}}$ нитей чистого Bi (табл. 2). Последнее свидетельствует о том, что значение $H^{\text{макс}}$ в нитях висмута, легированного акцепторной примесью, определяется не только полем отсечки электронов $H_{\text{отс}}^{\text{отс}}$, но также и рассеянием носителей на ионизированных атомах примеси, приводящее к смещению величины $H^{\text{макс}}$ в сторону более сильных магнитных полей.

В отличие от нитей чистого Bi , для которых $H_{\text{отс}}^{\text{отс}} \approx H^{\text{макс}}$ и из зависимости $H^{\text{макс}}$ от d^{-1} можно оценить $P_F^{\text{электр}}$ электронов [31], в случае нитевидных образцов $\text{Bi}-\text{Sn}$ вклад примесного рассеяния в величину $H^{\text{макс}}$ затрудняет корректное определение экстремального фермиевского импульса носителей в L из графика $H^{\text{макс}}$ (d^{-1}).

Как видно из рис. 1, 2, практически у всех образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ с $0 \leq x \leq 0.1$ ат. % в полях $H \geq H^{\text{макс}}$ на магнитопольевых зависимостях продольного МС появляются осцилляции ШдГ, которые хорошо видны на фоне монотонного хода $\rho(H)$. Для лучшего выявления осциллирующей части МС записывалась его производная по магнитному полю $d\rho(H)/dH$ (рис. 3).

На кривых $\rho(H)$ нитей Bi-Sn всех диаметров в начальной области магнитных полей доминируют шубниковские осцилляции от L -носителей, принадлежащие b -эллипсоидам. С увеличением содержания Sn в образцах с $x \leq 0.01$ ат. % период осцилляций ШдГ от L -электронов возрастает (табл. 2), что указывает на значительное уменьшение объема поверхности Ферми в L . При этом период шубниковских осцилляций от T -дырок уменьшается (табл. 2), что связано с увеличением концентрации T -дырок при смещении уровня Ферми вниз по энергии.

Как в случае нитей Bi , так и у цилиндрических монокристаллов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ величина поля квантового предела $H_{\text{к.п.}}^b$ практически совпадает с квазиклассической частотой осцилляций $\Delta_b^1(H^{-1})$ от носителей, принадлежащих b -эллипсоидам. Это обстоятельство указывает на близость к единице фактора спинового расщепления для b -сечений при H , параллельном оси нити.

У образцов $\text{Bi} - 0.023$ ат. % Sn на зависимостях $\rho(H)$ отсутствовали осцилляции ШдГ от носителей в L . Этот факт свидетельствует о том, что уровень Ферми в данном сплаве находится в области запрещенных энергий в L . Когда концентрация Sn в сплавах становится равной или больше 0.025 ат. %, уровень Ферми смещается ниже потолка валентной зоны в L и на зависимостях $\rho(H)$ появляются шубниковские осцилляции от «легких» L -дырок (рис. 1, б). С ростом концентрации Sn до 0.1 ат. % период осцилляций ШдГ от дырок в L значительно уменьшается (табл. 2), что свидетельствует о существенном возрастании объема поверхности Ферми «легких» дырок у образцов с максимальным содержанием примеси.

Шубниковские осцилляции от близкого к максимальному сечению дырок в T у нитей с концентрацией Sn до 0.01 ат. % регистрировались в полях до 50 кЭ (рис. 1, а, 3). Большое число осцилляционных пиков на кривых $d\rho(H)/dH$ у образцов с $x \leq 0.01$ ат. % (рис. 3) позволило с высокой точностью определить величину периода шубниковских осцилляций для дырок в T . Осцилляции ШдГ от T -дырок регистрируются в полях за квантовым пределом от L -электронов (см. вставку к рис. 2), но, как следует из зависимости $n(H^{-1})$, приведенной на вставке к рис. 2, частотная модуляция дырочных осцилляций из-за движения уровня Ферми в магнитном поле практически отсутствует. В легированных акцепторными примесями сплавах висмута, благодаря большой концентрации T -дырок и большой плотности состояний в T -экстремуме, влияние движения уровня Ферми в магнитном поле на частоту шубниковских осцилляций T -дырок Δ_T^{-1} пренебрежимо мало, даже в тех случаях, когда носители в L в исследуемых образцах находятся в ультраквантовом пределе. В [18, 19] показано, что в диапазоне фермиевских энергий в T $E_{FT} = 12 \div 80$ мэВ и концентраций T -дырок $P_T = 3 \cdot 10^{17} \div 8 \cdot 10^{18}$ см⁻³ влияние движения уровня Ферми в магнитном поле приводит к ошибкам в определении периода $\Delta_T(H^{-1})$ меньше, чем ~ 0.5 %. Последнее указывает на то, что определяемая у нитей $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ частота шубниковских осцилляций от дырок в T в пределах экспериментальной точности совпадает с квазиклассической частотой.

У нитей $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ с $x \geq 0.023$ ат. % зависимости $\rho(H)$ были исследованы в полях до 120 кЭ (рис. 2), так как шубниковские осцилляции от дырок в T у данных образцов проявляются при $H > 50$ кЭ.

Как видно из рис. 1, амплитуда осцилляций ШдГ от носителей в L у нитевидных кристаллов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ имеет немонотонный характер с ростом x . У сплавов с электронной поверхностью Ферми в L амплитуда осцилля-

ций падает с увеличением содержанием олова (рис. 1, а) вследствие уменьшения концентрации электронов, а также из-за резкого уменьшения времени релаксации τ , обусловленного возрастающим вкладом примесного рассеяния. Несмотря на уменьшение времени релаксации, при понижении уровня Ферми ниже потолка валентной зоны амплитуда появляющихся осцилляций ШдГ от «легких» дырок в L возрастает вплоть до $x = 0.05$ ат.%. Последнее связано с увеличением концентрации высокоподвижных L -дырок. Продолжающееся уменьшение времени релаксации

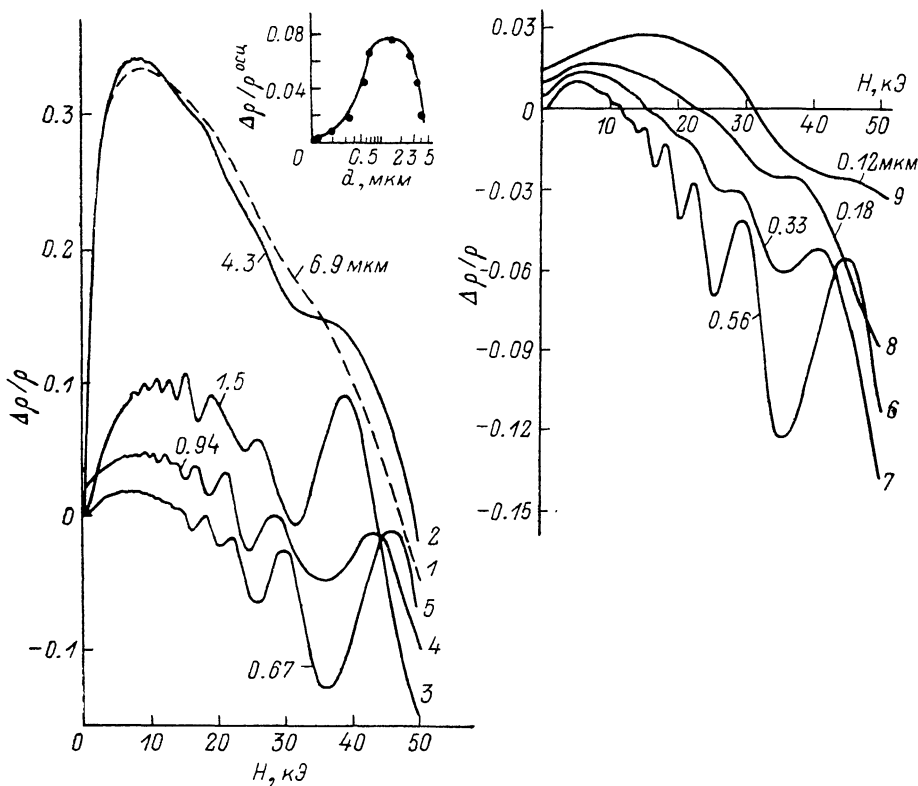


Рис. 4. Продольное МС у нитей Bi—0.05 ат.% Sn различной толщины при $T=4.2$ К. 4, 7, 8, 9 смещены вверх по ординате соответственно на 0.02; 0.005; 0.01 и 0.015. Масштаб по ординате для нити диаметром $d=0.12$ мкм увеличен в 3 раза. На вставке приведена толщинная зависимость амплитуды шубниковских осцилляций, построенная для максимума, связанного с выходом уровней Ландау $I+2^{-}(H \sim 40$ кЭ) L -дырок b -эллипсоидов.

приводит к тому, что у цилиндрических монокристаллов с $x > 0.05$ ат.% амплитуда шубниковских осцилляций от дырок в L начинает падать с ростом концентрации примеси. В связи с этим для исследования толщинной зависимости амплитуды осцилляций ШдГ от L -дырок были выбраны цилиндрические монокристаллы Bi—0.05 ат.% Sn, у которых наблюдаются максимальные значения осциллирующей части продольного МС (рис. 1, б).

На рис. 4 представлены зависимости $\rho(H)$ для нитевидных монокристаллов Bi—0.05 ат.% Sn различного диаметра. Осцилляционные кривые представляют в основном биения двух частот, соответствующие сечениям a - и b -эллипсоидов дырок в L . Во всех случаях доминировали осцилляции от дырок, принадлежащих эквивалентным b -эллипсоидам. Значения периодов осцилляций, определенные при помощи фурье-анализа, помещены в табл. 3. Из приведенных на рис. 4 зависимостей $\rho(H)$ видно, что амплитуда шубниковских осцилляций от L -дырок проявляет сильную зависимость от диаметра образцов, которая показана на вставке к рисунку. У нитей с $d \geq 7$ мкм амплитуда осцилляций МС мала и только с уменьшением диаметра до ~ 4 мкм шубниковские осцилляции начинают прояв-

дяться на монотонном ходе кривой $\rho(H)$. Максимальную амплитуду осцилляции МС достигают у образцов с $d \sim 1.2 \div 1.5$ мкм, а начиная с толщин ~ 0.7 мкм и меньше амплитуда осцилляций опять падает. У нитей с $d < 0.6$ мкм осцилляции МС от L -дырок a -эллипсоида отсутствуют. С уменьшением диаметра начало шубниковских осцилляций смещается в область более сильных магнитных полей и в самых тонких образцах с $d \sim 0.1$ мкм осцилляции проявляются только начиная с $H > 40$ кЭ. В случае нитей чистого Bi у образцов с $d \leq 1.5$ мкм амплитуда осцилляций ШдГ от L -электронов монотонно падает с уменьшением диаметра. Таким образом, результаты исследования продольного МС нитей Bi и сплавов $\text{Bi}-\text{Sn}$ [показывают, что как для L -электронов, так и для L -дырок характерно уменьшение амплитуды осцилляций ШдГ, когда диаметр цилиндрического монокристалла становится меньше ~ 1.5 мкм.

Таблица 3

Удельное сопротивление при 4.2 К
(в относительных единицах) и периоды осцилляций
ШдГ от дырок в L у нитевидных монокристаллов
 $\text{Bi} - 0.05 \text{ ат. \% Sn. } \rho_{300} = 2.10 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$

d , мкм	$\rho_{300}/\rho_{4.2}$	Δ (H^{-1}), 10^{-5} Э^{-1}	
		a -эллипсоид	b -эллипсоиды
12.5	3.29	—	—
6.9	4.36	—	—
4.3	4.71	—	1.60
1.5	5.97	2.58	1.40
0.94	6.17	2.32	1.20
0.67	6.29	2.17	1.08
0.56	6.28	—	1.10
0.37	5.61	—	1.08
0.33	5.52	—	1.10
0.23	5.44	—	1.16
0.18	5.11	—	1.30
0.12	3.52	—	—

Поскольку шубниковские осцилляции определяются только электронами, не претерпевающими рассеяния на границе образца, то падение амплитуды осцилляций следует связать с тем, что с уменьшением диаметра растет число рассеивающихся поверхностью носителей, для которых нарушается условие $\omega_c \tau \gg 1$ (ω_c — циклотронная частота).

Что касается уменьшения амплитуды осцилляций МС в «толстых» нитях $\text{Bi} - 0.05 \text{ ат. \% Sn}$, то оно, по-видимому, связано с ухудшением объемных свойств образцов с $d > 1.5$ мкм. Как показали проведенные в [34, 35] физико-химические исследования тонких нитей сплавов на основе Bi , совершенство кристаллической структуры нитевидных кристаллов существенно возрастает по мере уменьшения толщины образцов.

2.3. О коэффициенте эффективности олова в нитевидных монокристаллах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$

Для определения коэффициента эффективности олова в тонких нитях $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ необходимо рассчитать концентрацию носителей в цилиндрических монокристаллах. Концентрация дырок в T -экстремуме приведенной зоны Бриллюэна P_T и их фермиевская энергия E_{FT} рассчитывались в двухзонном приближении (ЭНП модель) при помощи следующих выражений

$$P_T = \frac{(8m_1^2(0) m_2(0))^{1/2}}{8\pi^2 \hbar^3} \left[E_{FT} \left(1 + \frac{E_{FT}}{E_{gT}} \right) \right]^{3/2}, \quad (5)$$

$$E_{FT} = -\frac{E_{gT}}{2} + \sqrt{\left(\frac{E_{gT}}{2} \right)^2 + \frac{S_{T \text{ min}} E_{gT}}{2\pi n_{cT}(0)}}, \quad (6)$$

где $m_1(0)$, $m_3(0)$ — компоненты тензора эффективных масс дырок у потолка валентной зоны в T ; E_{gT} — энергетическая щель в T ; $S_{T\min}$ — минимальное сечение дырочной поверхности Ферми в T ; $m_{cT}(0)$ — циклотронная масса у потолка валентной зоны в T . Выражения (5), (6) использовались авторами [18] для определения концентрации дырок в T -экстремуме у массивных монокристаллов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x$ с $x \leq 0.1$ ат. %.

Основные параметры электронной и дырочной поверхностей Ферми в L , дырочной поверхности Ферми в T и значения η_{Sn} у исследованных нитевидных монокристаллов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ при 4.2 К сведены в табл. 4.

Таблица 4

Основные параметры электронной и дырочной поверхностей Ферми в L , дырочной поверхности Ферми в T и коэффициенты эффективности олова у исследованных нитевидных монокристаллов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ при 4.2 К

Состав x , ат. %	d , мкм	$\Delta_L^{-1(b)}$, кЭ	$(\Delta_T^{-1})^d$, кЭ	$\Delta_{T\min}^{-1}$, кЭ	E_{FT} , мэВ	$P_T \cdot 10^{17}$, см ⁻³	$P_L \cdot 10^{17}$, см ⁻³	η_{Sn}^d
0.005	0.33	19.0	225	90	16.8	5.1	—	0.15
0.01	0.68	7.3	442	177	31.1	15.2	—	0.44
0.023	0.38	—	820	328	52.7	35.3	—	0.50
0.025	0.65	11.0	971	388	60.5	45.5	0.8	0.62
0.05	0.67	87.7	1830	732	99.2	117.5	17.0	0.94
0.10	0.70	123.5	—	—	120	173	28	0.70

Примечание. $\Delta_L^{-1(b)}$ — частота осцилляций ШДГ от носителей в L , принадлежащих b -эллипсоидам ($\angle \text{H}, C_1 = 20^\circ$); $(\Delta_T^{-1})^d$ — частота шубниковских осцилляций от дырок в T при $\text{H} \parallel$ оси нити ($\angle \text{H}, C_2 = 70^\circ$); $\Delta_{T\min}^{-1}$ — частота осцилляций от минимального сечения $S_{T\min}$ дырочной поверхности Ферми в T ($\text{H} \parallel C_2$); E_{FT} — энергия Ферми дырок в T , рассчитанная в двухзонном приближении при $E_{gT} = 200$ мэВ; P_T, P_L — концентрация дырок в T и L экстремумах.

Поскольку у нитей, содержащих 0.1 ат. % Sn, осцилляции ШДГ от T -дырок не проявляются вплоть до $H = 120$ кЭ (рис. 2), величина $|E_{FT}|$ у образцов данного состава определялась из зависимости квазиклассической частоты Δ_b^{-1} от малого сечения S_b ($\text{H} \parallel C_2$) дырочных b -эллипсоидов в L от энергии Ферми E_{FT} дырок в T , полученной авторами [18] для массивных сплавов Bi-Sn и Bi-Pb . При этом учитывалось, что частота шубниковских осцилляций от b -эллипсоидов в L при $\text{H} \parallel C_2$ меньше в 1.93 раза Δ_b^{-1} , измеряемой у нитей в продольном магнитном поле.

Концентрация L -дырок рассчитывалась из шубниковских осцилляций в пренебрежении незеркальности дырочного и электронного спектров в L . Допускаемая при этом неточность незначительно сказывается на величине коэффициента эффективности олова η_{Sn} , поскольку последний определяется в основном концентрацией примесных дырок в T -экстремуме.

Как следует из табл. 4, коэффициент эффективности олова в тонких нитях $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ с $x \sim 0.025 \div 0.1$ ат. % близок к единице и лежит в интервале $0.62 \div 0.94$. Значение η_{Sn} у цилиндрических монокристаллов, полученных из сплавов с $x \sim 0.005 \div 0.023$ ат. %, существенно меньше единицы, а его величина составляет $0.15 \div 0.50$. Напомним, что для большинства массивных монокристаллов Bi-Sn при 4.2 К $\eta_{\text{Sn}} \approx 0.25$ [19]. Низкие значения коэффициента эффективности Sn в нитях, полученных из слаболегированных сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$, объясняются следующим обстоятельством. Благодаря высоким температурам (1100 °С), при которых производится вытягивание тонких нитей, содержащееся в расплавленной капле олово интенсивно связывается кислородом, если не принимать мер, препятствующих проникновению O_2 в ампулу, из которой происходит литье микропровода. Для предотвращения попадания воздуха и защиты от окисления материала микрованны, литье микропровода производилось только после создания инертной атмосферы (обдувом) аргона вокруг микрованны как внутри трубки, так и снаружи. Поскольку в химически чистом аргоне содержится в виде примеси незначительное количество кислорода, то, с учетом малой массы расплава (~ 1.5 г.), даже этого количества доста-

точно для частичного окисления олова в микрованне. Естественно, что при этом наиболее «уязвимы» сплавы, содержащие малые количества примеси олова. В связи с этим из полученных у тонких нитей $Bi_{1-x}Sn_x$ величин коэффициента эффективности S_n наиболее достоверными следует считать значения $0.70 \div 0.94$, характерные для нитей с большим содержанием примеси ($x \sim 0.05 \div 0.10$ ат. % Sn).

Таким образом, полученные в настоящей работе экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что коэффициент эффективности олова в тонких нитях $Bi_{1-x}Sn_x$, полученных методом Улитовского, в $3 \div 4$ раза превышает значение η_{Sn} в массивных монокристаллах, выращенных методом зонной перекристаллизации. Именно этим обстоятельством и объясняется отличие удельного сопротивления нитевидных монокристаллов $Bi_{1-x}Sn_x$ при комнатной температуре от ρ_{300}^{∞} массивных кристаллов одинакового состава при $x \geq 0.025$ ат. % (табл. 1), которое отмечалось в начале § 2. Следовательно, значительное отклонение коэффициента эффективности олова от единицы, характерное для большинства массивных монокристаллов $Bi-Sn$, следует связать в значительной степени с влиянием технологических факторов. Основной причиной, приводящей к тому, что не все примесные атомы олова в массивных монокристаллах $Bi-Sn$ находятся в ионизированном состоянии, является, по-видимому, сегрегация олова в полуметаллической матрице, что было однозначно установлено авторами [22-26].

Более высокую эффективность Sn в тонких нитях $Bi-Sn$ по сравнению с η_{Sn}^{∞} в массивных кристаллах можно объяснить исходя из следующих предположений, учитывающих технологические особенности получения нитевидных монокристаллов. При литье микропровода из жидкой фазы по способу Улитовского в движущийся с большой скоростью капилляр увлекается расплав с концентрацией примеси, соответствующей содержанию Sn в микрованне, т. е. в исходном сплаве. Благодаря чрезвычайно высоким скоростям кристаллизации жилы микропровода примесь не успевает перераспределиться, что предопределяет, во-первых, равномерное распределение легирующей примеси в объеме микропровода, во-вторых, исключает возможность формирования в нем кластерных образований примеси.

Хотя отличие коэффициента отдачи олова в нитевидных и массивных монокристаллах обусловлено в основном технологическими факторами, по-видимому, не последнюю роль при этом играет и специфика поведения примеси в размерно-ограниченных системах, которая остается еще до конца невыясненной. Тем не менее полученные в настоящей работе результаты указывают на то, что вопрос о нецелочисленной эффективности олова в массивных кристаллах $Bi-Sn$, который до сих пор связывался со спецификой поведения данной примеси в висмуте, требует дополнительного изучения. Возможно, что по крайней мере при гелиевых температурах количество примесных атомов, находящихся в ионизированном состоянии, в большей степени, чем было принято считать, зависит от особенностей технологии получения монокристаллов.

Авторы выражают глубокую благодарность Н. Е. Алексеевскому и Н. Б. Брандту за содействие в проведении измерений и за интерес к работе.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Thompson N. // Proc. Roy. Soc. A. 1936. V. 155. N 88 (4). P. 111-123.
- [2] Иванов Г. А., Регель А. Р. // ЖТФ. 1955. Т. 25. Вып. 1. С. 39-65.
- [3] Мокиевский Л. И., Иванов Г. А. // ЖТФ. 1957. Т. 27. Вып. 8. С. 1695-1706.
- [4] Брандт Н. Б., Разумеевко М. В. // ЖЭТФ. 1960. Т. 39. Вып. 2 (8). С. 276-284.
- [5] Morimoto T. // J. Phys. Soc. Japan. 1964. V. 19. P. 241-242.
- [6] Иванов Г. А., Чистяков Б. И. // Учен. зап. ЛГПИ им. А. И. Герцена. 1965. Т. 265. С. 214-223.
- [7] Брандт Н. Б., Любутина Л. Г. // ЖЭТФ. 1967. Т. 52. Вып. 3. С. 686-698.
- [8] Федорко А. С. Некоторые особенности влияния примесей IV, V и VI групп на явления переноса в висмуте: Автореф. канд. дис. Новосибирск, 1968. 14 с.

- [9] Bodiul P. P., Gitsu D. V., Fedorko A. S. // Phys. Stat. Sol. 1969. V. 33. P. K21—K24.
- [10] Bodiul P. P., Fedorko A. S., Gitsu D. V. // Phys. Stat. Sol. 1970. V. 1A. N 2. P. K77—K80.
- [11] Бодюл П. П. Анизотропия явлений переноса в сплавах висмута с акцепторными примесями и ее взаимосвязь со структурой зон вблизи уровня Ферми: Автореф. канд. дис. Новосибирск, 1970. 15 с.
- [12] Noothoven van Goor J. M., Trum H. M. // J. Phys. Chem. Sol. 1968. V. 29. P. 341—345.
- [13] Noothoven van Goor J. M. // Phil. Res. Rep. Suppl. 1971. N 4. P. 91.
- [14] Bate R. T., Einspruch N. G., May P. J. // Phys. Rev. 1969. V. 186. N 3. P. 599—608.
- [15] Malgrange J. L. // Phys. Stat. Sol. 1969. V. 35. P. 405—420.
- [16] Giura M., Marcon R. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. N 4. P. 1528—1532.
- [17] Giura M., Marcon R., Presutti E., Scaciatelli E. // J. Phys. C. Sol. St. Phys. 1972. V. 5. P. 2405—2418.
- [18] Брандт Н. Б., Мюллер Р., Пономарев Я. Г. // ЖЭТФ. 1976. Т. 71. Вып. 6 (12). С. 2268—2277.
- [19] Мюллер Р. Исследование закона дисперсии носителей тока в висмуте: Автореф. канд. дис. Москва, 1979. 14 с.
- [20] Гицу Д. В., Голбан И. М., Канцер В. Г., Мунтяну Ф. М. Явления переноса в висмуте и его сплавах. Кишинев: Штиинца, 1983. 266 с.
- [21] Heremans J., Hansen O. P. // J. Phys. C. Sol. St. Phys. 1983. V. 16. P. 4623—4636.
- [22] Uher C., Opsal J. L. // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. N 23. P. 1518—1521.
- [23] Heremans J., Voxus J., Issi J. P. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. N 7. P. 3476—3481.
- [24] Furukava A., Oda Y., Nagano H. // J. Phys. Soc. Jpn. 1983. V. 52. N 10. P. 3579—3584.
- [25] Elzinga M. B., Uher C. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 1. P. 88—97.
- [26] Егоров Ф. А., Мурзин С. С. // ФТТ. 1987. Т. 29. Вып. 7. С. 2140—2144.
- [27] Chambers R. G. // Proc. Roy. Soc. 1950. V. 202 A. P. 378—394.
- [28] Mac-Donald D. K., Sarginson K. // Proc. Roy. Soc. 1950. V. 203 A. P. 223—240.
- [29] Азбель М. Я. // ЖЭТФ. 1963. Т. 44. С. 1262—1270.
- [30] Брандт Н. Б., Гицу Д. В., Иойшер А. М. и др. // ПТЭ. 1976. Т. 3. С. 256—259.
- [31] Брандт Н. Б., Гицу Д. В., Долма В. А., Пономарев Я. Г. // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. Вып. 3. С. 913—931.
- [32] Брандт Н. Б., Чудинов С. М. Электронная структура металлов. М.: Изд-во МГУ, 1973. 332 с.
- [33] Эдельман В. С. // УФН. 1977. Т. 123. С. 257—287.
- [34] Грабко Д. З., Долма В. А., Дынту М. П. // Актуальные вопросы электронно-микроскопических исследований в Молдавии (Материалы Республиканской конф. по электронной микроскопии. Кишинев, 1978). Кишинев: Штиинца, 1978. С. 90—91.
- [35] Грабко Д. З., Боярская Ю. С., Дынту М. П. Механические свойства полуметаллов типа висмута. Кишинев: Штиинца, 1982. 134 с.

Институт прикладной физики
Кишинев

Поступило в Редакцию
28 сентября 1990 г.