

УДК 537.32; 538.935

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕРМОЭДС СИСТЕМЫ ИНДИЙ—КАДМИЙ ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ТОПОЛОГИЧЕСКОМ ПЕРЕХОДЕ ВБЛИЗИ ТОЧЕК $T$ ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА

Ю. Н. Цзян, О. Г. Шевченко, И. Я. Волынский, С. А. Воронцов

Исследовано поведение термоэдс индия при низких температурах в зависимости от концентрации малых легирующих добавок (в пределах 1 ат.%) кадмия. Результаты измерений анализируются в рамках модельного расчета фрагмента ферми-поверхности индия вблизи точки  $T$  зоны Бриллюэна, где возможен электронный топологический переход при понижении электронной концентрации.

Известно, что введение примесей в индий приводит к особенностям ряда электронных свойств, обусловленным возникновением предсказанных Лифшицем [1] электронных топологических переходов (ЭТП). В представляемой работе уточняется характер ЭТП в индии, вызванного таким изменением электронной концентрации, которое не сопровождается деформацией исходного энергетического спектра матрицы. Последнее обстоятельство, согласно теоретическим оценкам, соответствует ситуации, при которой изменение электронной концентрации достигается введением в индий небольших количеств примеси кадмия (до 1 ат.%). В этих условиях появляется возможность корректного сопоставления особенностей на концентрационной зависимости термоэдс бинарных сплавов индий—кадмий с положением ЭТП на энергетической шкале, что и сделано в данной работе.

### 1. Экспериментальная методика и результаты измерений

В работе измерялась абсолютная термоэдс твердых растворов кадмия в индии в интервале концентраций примеси  $c$  до 3 ат.%. Использовался дифференциальный метод измерения термоэдс с применением малых разностей температур  $\Delta T$  на концах рабочей области образца:  $\Delta T/\bar{T} \sim 10^{-2} \div 10^{-3}\%$  ( $\bar{T}$  — средняя температура образца). Образцы размещались в вакуумированной камере, их холодные (припаянные к термоблоку) концы термоэтирировались ПИД регулятором температуры. На свободных концах образцов монтировались нагреватели.

С целью исключения ложных термоэдс в качестве измерительных использовались проводники из  $Nb_3Sn$  с  $T_k \approx 17$  К. Расстояние между измерительными контактами 5—6 мм. В качестве датчиков температуры, устанавливавшихся в местах измерительных контактов с помощью цапон-лака либо серебряной пасты, служили  $p-n$  переходы на кристаллах германия размерами  $0.2 \times 1.2 \times 1.2$  мм из микросхем типа ОС129НТ1В. Полезный сигнал термоэдс ( $\sim 10^{-7} \div 10^{-9}$  В) измерялся нуль-детектором на базе сверхпроводящего модулятора [2] с разрешением 0.01—1%. Однако суммарная погрешность измерения дифференциальной термоэдс определялась точностью измерения градиента температуры, которая составляла

около 5 % (погрешность измерения вспомогательных величин — чувствительности датчиков, средней температуры образца, токов через датчики — не превышала 0.1 %).

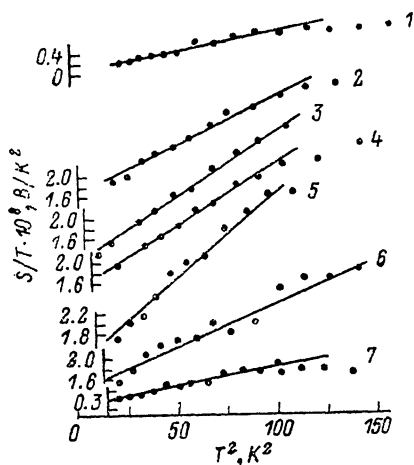


Рис. 1. Температурная зависимость термоэдс сплавов индий—кадмий в представлении  $S/T = f(T^2)$ .

Концентрация кадмия в сплаве (ат. %): 1 — 1.0, 2 — 0.8, 3 — 0.5, 4 — 0.38, 5 — 0.3, 6 — 0.2, 7 — 0.1.

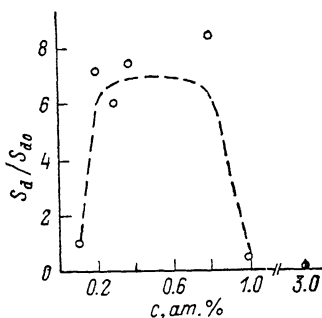


Рис. 2. Концентрационная зависимость линейного по температуре вклада в термоэдс сплавов индий—кадмий в единицах  $S_d(c)/S_{d0}$  ( $S_{d0} = \pi^2 k^2 T / 3eE_0$ ) при 4.2—10 К.

Образцы готовились на основе индия чистоты 99.999 % (относительное остаточное сопротивление  $RRR = R_{300}/R_{4.2} = 2 \cdot 10^4$ ) и кадмия чистоты 99.999 % по технологии, аналогичной описанной в [3]. Образцы представляли собой твердые растворы с довольно однородным распределением примеси, о чем можно было судить по малой ширине  $(1 \div 3) \cdot 10^{-3}$  К сверхпроводящего перехода и пропорциональности между концентрацией примеси и величиной  $RRR^{-1}$  (причины, по которым ЭТИ с достаточной точностью не искажает линейную зависимость  $RRR^{-1}(c)$ , будут обсуждены ниже).

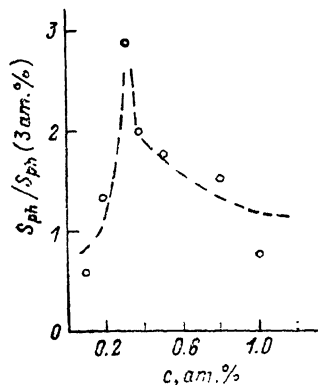


Рис. 3. Концентрационная зависимость кубического по температуре вклада в термоэдс сплавов индий—кадмий в единицах  $S_{ph}(c)/S_{ph}(3 \text{ ат. \%})$  при 4.2—10 К.

рительно описываются функцией  $S = AT + BT^3 = S_d + S_{ph}$ . Интервал температур, где такое поведение термоэдс характерно для всех образцов одновременно, использовался при анализе концентрационной зависимости термоэдс исследованных сплавов. Величины коэффициентов  $A$  и  $B$  получены путем машинного усреднения ряда повторных измерений для данного образца и измерений для нескольких образцов с заданной концентрацией примеси (число точек усреднения для каждой концентрации составляло от 4 до 9).

На рис. 2 точками отмечены значения величины, пропорциональной коэффициенту  $A$  в линейном члене выражения для  $S$ , а на рис. 3 — величины, пропорциональной коэффициенту  $B$  при кубическом члене, в зависимости от содержания кадмия. Видно, что как кубический, так и линейный по температуре вклады обнаруживают максимум, причем разного характера: первый — в виде довольно острого пика, второй — пологий. Особенность на концентрационной зависимости электропроводности не наблюдается: при 4.2 К удельное сопротивление исследованных образцов, как уже отмечалось, линейно по концентрации с точностью до 1—2 %.

## 2. Обсуждение результатов

Как известно, положительность термоэдс металла может быть обусловлена несколькими причинами: анизотропией ферми-поверхности, отрицательностью величины  $[\partial \ln l(E)/\partial E]_{E=\mu}$  ( $l(E)$  — зависящая от энергии  $E$  средняя длина свободного пробега,  $\mu$  — химпотенциал) и процессами переброса [5]. Поскольку последние два фактора наиболее существенны лишь в области интенсивного электрон-фононного взаимодействия, то в исследованной области температур и для тех образцов сплавов, которые мы изучали, можно считать, что положительность полной термоэдс в индии (при  $T > 6$  К) и в его слабых растворах обусловлена преимущественным вкладом фактора анизотропии ферми-поверхности. Такая точка зрения коррелирует с положительностью коэффициента Холла в слабых магнитных полях для поликристаллов этого металла [6]. Это дает основание при анализе поведения термоэдс изученных сплавов в исследованных условиях пренебречь процессами переброса и рассмотреть наряду с диффузией электронов только процессы увлечения (поскольку рассеяние фононов на микроскопических дефектах кристаллической решетки малоэффективно из-за действия рэлеевского фактора [7], эффекты увлечения должны существовать и в «грязном пределе» при разумных концентрациях примеси в металле, как это и наблюдается в большинстве известных экспериментов).

Прежде чем обсудить экспериментальные данные по термоэдс, уточним характер ЭТП в индии, который может иметь место при понижении электронной концентрации введением примеси кадмия в пределах 1 ат.%. Необходимость в таком уточнении сохраняется, несмотря на существующие расчеты спектра индия вблизи характерных точек зоны Бриллюэна (ЗБ), поскольку такие расчеты выполнены лишь для одной из плоскостей, проходящих через соответствующую точку (см., например, [8]). Мы преследуем цель получить трехмерное представление об эволюции топологии фрагмента ферми-поверхности индия вблизи точки  $T$  в некотором интервале энергий, соответствующем изменению электронной концентрации менее чем на 0.5 %, с помощью ЭВМ. Насколько нам известно, подобные расчеты не проводились.

1) Расчет фрагмента электронного спектра индия вблизи точки  $T$ . Поверхность Ферми индия состоит из дырочной поверхности во второй и электронных  $\beta$ -колец в третьей приведенных ЗБ. Особой чувствительностью к изменению электронной концентрации обладают тонкие перешейки, соединяющие  $\beta$ -трубки вблизи точек вырождения  $T$  ЗБ.

В настоящее время имеется несколько моделей зонной структуры индия. Наибольший интерес представляют псевдопотенциальная модель [9] и эмпирическая модель [10], параметры для которых выбраны на основе экспериментальных данных о поверхности Ферми. В данной работе мы отдаем предпочтение модели [10], в которой сделан упор на правильное описание именно электронных  $\beta$ -колец вблизи тонких перешейков между «рукавами», и учитываем спин-орбитальное взаимодействие, следуя, как и в [10], формализму работы [11].

Три грани ЗБ пересекаются в точке  $T$ , и соответствующий волновой вектор (в единицах  $2\pi/a$ ) есть  $k_T = \{\beta, 0, \alpha\}$ , где  $\alpha = a/c$ ,  $\beta = 1 - \alpha^2/2$ . В при-

ближении пустой решетки здесь имеется четырехкратно вырожденный уровень, который, расщепляясь под воздействием кристаллического потенциала, образует четыре зоны, близкие по энергии. В псевдопотенциальной теории  $4 \times 4$  матрица гамильтониана без спина может быть записана, следуя [12], с той лишь разницей, что для тетрагонального индия  $v(0, 0, 2\alpha) \neq v(2, 0, 0)$ . Следовательно, имеются три компоненты Фурье псевдопотенциала:  $V_1 = v(1, 1, \alpha)$ ,  $V_2 = v(0, 0, 2\alpha)$ ,  $V_3 = v(2, 0, 0)$ . При учете спина матрица гамильтониана имеет размерность  $8 \times 8$ . Имеет смысл подробно остановиться на структуре этой матрицы ввиду нетривиальности решения соответствующего секулярного уравнения. Спин-орбитальная часть гамильтониана записывается аналогично [11] в блочно-диагональной форме

$$H_{so} = \frac{\lambda}{2} \begin{pmatrix} A_{so} & 0 \\ 0 & A_{so} \end{pmatrix}, \quad \text{где } A_{so} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{2} \\ 0 & 0 & -\sqrt{2} & -1 \end{vmatrix},$$

$\lambda$  — параметр спин-орбитального взаимодействия. Полный гамильтониан представим в виде суммы

$$H_i = H' + H_{so}. \quad (1)$$

Бесспиновая часть гамильтониана в таком представлении имеет вид

$$H' = \begin{pmatrix} A & B \\ -B & A^* \end{pmatrix},$$

где

$$A = \begin{pmatrix} U + V_p + 2V_1 & iC & V_m + D & iC \\ -iC & U - V_p & iC & V_m - D \\ |V_m + D & -iC & U + V_p - 2V_1 & -iC \\ -iC & V_m - D & iC & U - V_p \end{pmatrix},$$

$$B = ak_x \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix},$$

$U = (T_1 + T_2 + T_3 + T_4)/4$ ,  $C = (T_4 - T_3)/4$ ,  $D = (T_1 + T_2 - T_3 - T_4)/4$ ,  $V_p = (V_2 + V_3)/2$ ,  $V_m = (V_2 - V_3)/2$ ;  $T_i$  — матричные элементы кинетической энергии, отсчитанной от точки  $T$ , которые можно записать в виде (ось  $x$  — вдоль  $TX$ , ось  $z \parallel [001]$ )

$$T_1 = E_0 - 2\beta k_x + 2ak_x, \quad T_2 = E_0 - 2\beta k_x - 2ak_x, \quad T_3 = E_0 + a^2 k_x + 2k_y, \quad T_4 = E_0 + a^2 k_x - 2k_y,$$

где

$$E_0 = E_T + k_x^2 + k_y^2 + k_z^2, \quad E_T = 1 + \alpha^4/4.$$

Заметим, что вследствие наличия центра инверсии в кристалле индия уровни энергии оказываются дважды вырожденными по спину (крамерсовское вырождение), и это вырождение не снимается при включении спин-орбитального взаимодействия. Таким образом,  $8 \times 8$  матрица гамильтониана (1) имеет четыре пары дважды вырожденных собственных значений. Нам неизвестно о существовании унитарного преобразования, приводящего (1) к блочно-диагональной форме с тем, чтобы, решая секулярное уравнение для одного блока  $4 \times 4$ , получить четыре невырожденных корня (т. е. по одному из каждой пары). Однако, как указывается в [13], собственные значения эрмитовой матрицы вида (1) не изменяются при перестановке строк и столбцов, так что секулярное уравнение будет иметь вид

$$|\Delta| = \begin{vmatrix} B & A + A_{so} \\ -A^* - A_{so}^* & B \end{vmatrix} = 0. \quad (2)$$

Определитель (2) является кососимметрическим и может быть представлен как  $|\Delta| = P^2$ , где  $P$  есть пфаффов агрегат или пфаффиан, а способ его построения можно найти, например, в [14]. Важно, что в данном случае  $P$  является уже полиномом четвертого порядка и содержит все корни по одному разу. Мы не приводим здесь выражения для  $P$ , поскольку оно весьма громоздко, однако численное исследование собственных значений  $E(k)$  на ЭВМ сложности уже не представляет. На рис. 4, 5 приведены

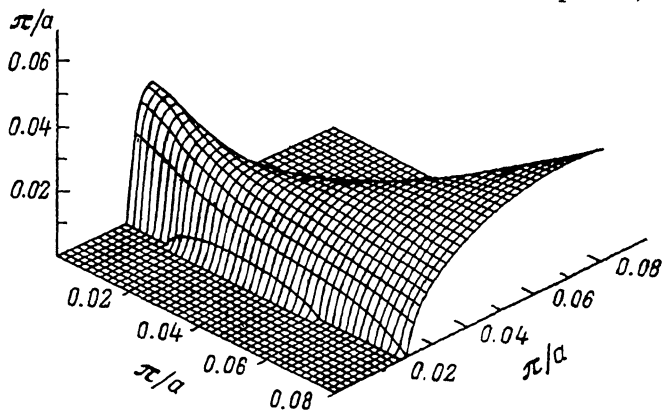


Рис. 4. Фрагмент ферми-поверхности индия в третьей зоне вблизи точки  $T$ .  $\beta$ -кольцо замкнуто.

фрагменты поверхности Ферми  $\beta$ -кольца третьей зоны вблизи точки  $T$  при двух значениях уровня Ферми  $E_{01} = 0.170$  и  $E_{02} = 0.156$  эВ (за начало отсчета здесь выбрана энергия  $E_T$ ), полученных с использованием параметров модели работы [10]. Первый фрагмент отвечает случаю чистого индия, второй соответствует сплаву с 0.7 ат.% примеси кадмия.

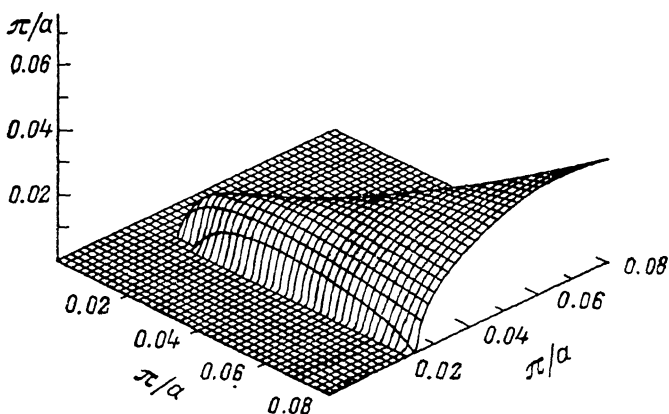


Рис. 5. Фрагмент ферми-поверхности сплава индий—кадмий в третьей зоне вблизи точки  $T$  при концентрации кадмия 0.7 ат.% (соответствует понижению электронной концентрации примерно на 0.3%).  $\beta$ -кольцо разомкнуто.

Соответствие между энергетической шкалой и концентрацией примеси кадмия непосредственно следует из закона заполнения уровня электронов в принятой модели почти свободных электронов, если введение примеси практически не изменяет положения дна зоны. Именно такая ситуация характерна для индия при добавлении кадмия в пределах 1 ат.% [8], что позволяет с достаточной точностью пользоваться соотношением  $E \sim (Z - c \cdot 10^{-2})^{2/3}$ , где  $c$  — в ат.%,  $Z=3$  — валентность чистого индия.

Рис. 4, 5 наглядно показывают, что имеется только один топологический переход, связанный с разрывом  $\beta$ -кольца на линии  $TX$ , происходящий при  $E_k \approx E_0 - 0.007$  эВ.

2) Термоэдс. Таким образом, сопровождающий разрыв  $\beta$ -колец в третьей зоне ЭТП в индия ожидается при понижении уровня заполнения относительно уровня Ферми чистого индия примерно на 0.007 эВ (80 К), что достигается введением 0.35—0.46 ат. % кадмия. Именно в области таких концентраций и наблюдаются у исследованных нами сплавов характерные особенности в поведении термоэдс (рис. 2, 3). Заметим, что в экспериментах по изучению  $T_k$  сплавов In—Cd получено большее значение критической концентрации для ЭТП:  $c_k \approx 1$  ат. % Cd [3]. Возможно, это вызвано тем, что использовалось небольшое, но конечное давление ( $p \leq 1.7 \cdot 10^3$  атм.). Действительно, согласно [8], для рассматриваемых сплавов  $d(E_0 - E_k)/dp \approx 3.2 \cdot 10^{-6}$  эВ/кг·см<sup>-2</sup>,  $d(E_0 - E_k)/dc \approx -10^{-2}$  эВ/ат. %, так что  $c_k(p) \approx c_k(0) + 0.32 \cdot 10^{-3} p$ , где  $p$  — в атм. При  $c_k(0) = (0.35 \div 0.46)$  ат. % и  $p = 1.7 \cdot 10^3$  атм.  $c_k(p) = (0.9 \div 1)$  ат. %, что близко к значению  $c_k$ , соответствующему, например, положению особенности на  $dT_k/dp(c)$  [3].

Как видно из рис. 3, вклад в термоэдс  $\sim T^3$ , который мы связываем с увлечением  $S_{ph}$ , не только не подавляется в пределах концентраций примеси до 1 ат. %, как и следовало ожидать, но и оказывается в интервале 4.2—10 К сравнимым по величине с диффузионным вкладом  $S_d$ , имея форму острого максимума.

Подобное поведение  $S_{ph}(c)$ , как будто, следует из результатов работы [15]. Согласно ей, при топологическом переходе типа образования (разрыва) перешейка на ферми-поверхности при приближении уровня Ферми к значению  $E_k$  в седловой точке величина  $S_{ph}$  вблизи  $E_k$  должна иметь особенность вида

$$S_{ph} = a + b/\ln|\varepsilon|, \quad (3)$$

где  $\varepsilon$  — относительное расстояние до перехода по энергии ( $\varepsilon = z/E_k$ ,  $z = E - E_k \ll E_k$ ). Хотя аналитический вид особенности (3) и вызывает некоторые сомнения, но само появление резкой особенности вполне логично: взаимодействие длинноволновых фононов с электронами ограничено требованием малости величины скорости электронов, что, видимо, и реализуется вблизи минимума зоны при утоньшении и разрыве соответствующих областей  $\beta$ -кольца.

На рис. 3 наряду с экспериментальными точками штриховой линией показан ход  $S_{ph}(c)/S_{ph}(3 \text{ ат. \%})$ , полученный с использованием формулы (3) в соответствии с установленным значением  $E_k = E_0 - 80$  К, которое достигается при  $c_k \approx 0.3$  ат. % (здесь  $z = 0$ ). Интервал концентраций примеси 0.1—1 ат. % соответствует интервалу  $|z|/E_k \ll 1$ , что позволяет использовать выражение (3) при  $T < |z| \ll E_k$  (очевидно, что в области  $|z| < T$  особенность должна размываться; с учетом этого обстоятельства кривая на рис. 3 в этой области разорвана). Вычисленный коэффициент  $b$  усреднен по экспериментальным данным отдельно для интервалов  $z < 0$  и  $z > 0$ , поскольку попытка описать поведение  $S_{ph}(c)$  с помощью одного подгоночного параметра в (3) не увенчалась успехом.

Линейный по  $T$  член  $S_d$ , который принято связывать с диффузионным вкладом в термоэдс, ведет себя совершенно иным образом, обнаруживая довольно широкое плато по концентрации примеси (рис. 2). Подобный характер поведения  $S_d(c)$  в области ЭТП предсказывается теорией для  $S_d/S_{d0}$  в «грязном пределе»  $T \leq \tau_{\beta}^{-1} < E_{\beta}$  [16] ( $E_{\beta}$  — энергия, соответствующая предельному значению импульса электрона на «рукаве»  $\beta$ -кольца чистого индия,  $E_{\beta} \approx E_k \approx 1.6 \cdot 10^3$  К, если  $E_k$  отсчитана от энергии в точке  $T$ ;  $S_{d0}$  — значение термоэдс для изотропного металла,  $S_{d0} = \pi^2 k^2 T / 3eE_0 \approx 2 \cdot 10^{-9} T$  В/К;  $\tau_{\beta}$  — электрон-примесное время релаксации на  $\beta$ -кольце).

Анализ наших экспериментальных данных для  $S_d(c)/S_{d0}$  (рис. 2) показывает, что амплитуда ( $S_d/S_{d0} \approx (E_{\beta} \tau_{\beta}(c_k))^{1/2} \approx 6.5$ ), ширина по энергии ( $\tau_{\beta}^{-1}(0.2 \text{ ат. \%}) \div \tau_{\beta}^{-1}(0.8 \text{ ат. \%}) \approx 35 \div 120$  К) и положение границ на энергетической шкале (где  $\tau_{\beta}^{-1} \approx |z|$ ) особенности коррелируют между собой, с теорией в «грязном пределе» и с положением особенности  $S_{ph}(c)$  при

$\tau_{\beta 0} \approx 0.3\tau_p$  ( $\tau_p$  — время релаксации, оцененное по сопротивлению;  $\tau_{\beta 0}^1 = \tau_{\beta}^{-1}$  (0.35 ат. %), где  $z=0$ ). За пределами указанных концентраций, уже при  $c=0.1$  и 1 ат. %,  $\tau_{\beta}^{-1} < |z|$ , т. е. условия для проявления особенности нарушаются. Очевидное согласие эксперимента и теории для  $S_d$  следует, однако, считать скорее качественным, поскольку закон изменения  $S_d$  при  $|z| > \tau_{\beta}^{-1}$  не соответствует предсказанному теорией, являясь в действительности более резким, чем  $\sim z^{1/2}$  (слева) или  $\sim z^{-3/2}$  (справа от особенности). Это обстоятельство, а также симметричность фронтов особенности указывают, возможно, на более сложное поведение линейного по температуре вклада в термоэдс изученных сплавов, чем то, какое следует из отождествления этого вклада с диффузионной частью термоэдс в рамках простой теории.

В работе [16] оценивается также величина особенности, которая могла бы проявиться в проводимости  $\sigma$  исследованных сплавов при ЭТП рассматриваемого типа (разрыв перемычки). Она должна быть порядка  $\Delta\sigma/\sigma_{\beta} \approx (E_{\beta}\tau_{\beta})^{-1/2} \approx 15\%$ . Поскольку площадь ферми-поверхности в третьей зоне индия составляет примерно 10 % от площади всей ферми-сферы, то  $\sigma_{\beta} \approx 0.1\sigma$  и  $\Delta\sigma$  составит не более 2 % от полной проводимости. Эта величина лежит в пределах нашей точности измерения сопротивления образцов. С поправкой на такую погрешность и следует понимать утверждение о практически линейной зависимости  $\rho_{4.2}/\rho_{300}$  исследованных образцов сплавов In—Cd от концентрации кадмия.

В заключение выражаем благодарность Б. Г. Лазареву за интерес к работе, Б. Н. Александрову за предоставление ряда образцов, А. И. Копелиовичу и В. И. Макарову за полезные обсуждения.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Лифшиц И. М. // ЖЭТФ. 1960. Т. 38. № 5. С. 1569—1576.
- [2] Цзян Ю. Н. / ПТЭ. 1985. № 1. С. 202—204.
- [3] Вольнский И. Я., Макаров В. И., Ганн В. В. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. № 3 (9). С. 1019—1033.
- [4] Caplin A. D., Chiang C. K., Tracy J., Schroeder P. A. // Phys. St. Sol. (a). 1974. V. 26. N 2. P. 497—506.
- [5] Блатт Ф. Дж., Шредер П. А., Фойлз К. Л., Грейг Д. Термоэлектродвижущая сила металлов. М.: Металлургия, 1980. 248 с.
- [6] Lück R. // Phys. St. Sol. 1966. V. 18. N 1. P. 49—57.
- [7] Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 527 с.
- [8] Kaehn H. D., Higgins R. J. // Phys. Rev. 1974. V. B9. N 3. P. 918—931.
- [9] Holtham P. M. // J. Phys. F. 1976. V. 6. N 7. P. 1457—1479.
- [10] Hughes A. J., Shepherd J. P. G. // J. Phys. C. 1969. V. 2. N 2. P. 661—672.
- [11] Anderson J. R., Gold A. V. // Phys. Rev. 1965. V. 139. N 5A. P. 1459—1481.
- [12] Harrison W. A. // Phys. Rev. 1960. V. 118. N 5. P. 1182—1189.
- [13] Watts B. R. // J. Phys. C. 1973. V. 6. N 24. P. 3605—3607.
- [14] Мишина А. П., Проскуряков Н. В. Высшая алгебра. М.: Наука, 1965. 300 с.
- [15] Суслов И. М. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. № 1. С. 26—28.
- [16] Варламов А. А., Панцулая А. В. // ЖЭТФ. 1985. Т. 89. № 6 (12). С. 2188—2196.

Физико-технический институт  
низких температур АН УССР  
Харьков

Поступило в Редакцию  
13 июня 1988 г.  
В окончательной редакции  
28 ноября 1988 г.