

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 537.9, 537.633.2,
538.915, 621.316.825,
537.312.8, 537.322.1

Федотов
Александр Сергеевич

**ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ
В Bi И РАЗБАВЛЕННЫХ СПЛАВАХ Bi-Sn**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

по специальности

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Минск, 2019

Работа выполнена в **Белорусском государственном университете**.

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ -

Мазаник Александр Васильевич,
кандидат физико-математических наук, доцент,
заведующий кафедрой энергофизики
Белорусского государственного университета.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

Демьянов Сергей Евгеньевич,
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник,
заведующий Отделом криогенных исследований
ГНПО «Научно-практический центр
НАН Беларуси по материаловедению»;

Бумай Юрий Александрович,
кандидат физико-математических наук, доцент,
доцент кафедры экспериментальной и
теоретической физики
Белорусского национального технического
университета.

ОППОНИРУЮЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ –

**УО «Белорусский государственный
университет информатики
и радиоэлектроники».**

Защита состоится **07 июня 2019** года в **14.00** на заседании совета по защите диссертаций Д 02.01.16 при Белорусском государственном университете по адресу: *Минск, ул. Ленинградская 8 (корпус юридического факультета), ауд. 407.* Телефон ученого секретаря 209-57-09.

Почтовый адрес: пр-т Независимости 4, Минск, 220030.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан «4» мая 2019 года.

И. о. ученого секретаря совета
по защите диссертаций
доктор физ.-мат. наук профессор

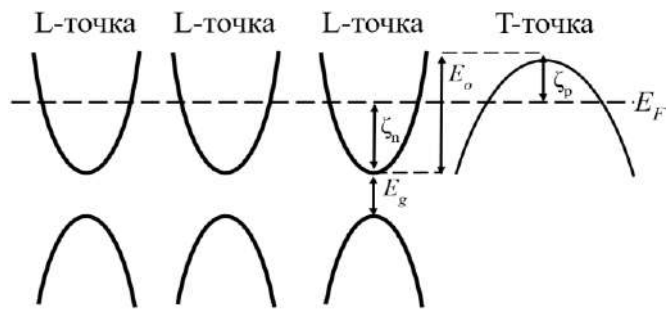
П.И. Гайдук

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия быстро развиваются электронные устройства на основе полуметаллов и узкощелевых полупроводников, сочетающих высокую подвижность носителей заряда (до $10^5 - 10^7 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$) и малую энергию электронных переходов ($10^1 - 10^2 \text{ мэВ}$). Эти особенности открывают широкие возможности для разработки эффективных термоэлектрических преобразователей, излучателей терагерцового диапазона, детекторов электромагнитного излучения в инфракрасном диапазоне, кроме того, пленки висмута используются при реализации 3-омега метода измерения теплопроводности. Недавние достижения в исследовании полуметаллов указали на необходимость понимания влияния на электронные свойства указанных материалов таких факторов как степень структурного совершенства, уровень и тип легирования и иных. Имеющиеся знания нуждаются в углублении, особенно для материалов на основе висмута. Это связано с отсутствием полной ясности относительно влияния дефектов и примесей, а также температуры на электронный спектр, концентрации и подвижности носителей, которые и определяют возможности эффективного применения висмута и его сплавов в электронных приборах.

Висмут – полуметалл с существенно анизотропной поверхностью Ферми. С научной точки зрения висмут представляет интерес благодаря своей специфической зонной структуре: непараболический закон дисперсии электронов, перекрытие электронных и дырочных зон (рисунок 1), наличие нескольких сортов носителей заряда и высокая подвижность электронов в широком диапазоне температур. Висмут, по сравнению с металлами, обладает низкой теплопроводностью ($8 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ при н.у.), что в сочетании с достаточно высокими значениями коэффициента Зеебека (около $8 \cdot 10^{-5} \text{ В}/\text{К}$ при комнатной температуре), малым удельным электросопротивлением (порядка $1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$), сильно зависящим от индукции магнитного поля, делает его подходящим материалом для термоэлектрических приложений, а также магниторезистивных покрытий и датчиков магнитного поля.

Свойства монокристаллического висмута на сегодняшний день изучены достаточно хорошо, что обусловлено интересом к таким его свойствам как



E_0 – перекрытие электронной зоны с зоной тяжелых дырок, E_g – ширина запрещенной зоны в L-точке, E_F – уровень Ферми.

Рисунок 1. – Приведенная зона Бриллюэна висмута с изображенными дырочными и электронными карманами в точках T и L

значения удельного сопротивления и постоянной Холла, превышающие таковые для всех металлов из-за низкой концентрации носителей заряда (примерно 10^{-5} электрон/атом) и малой эффективной массы электронов и дырок (около $10^{-2} m_e$, m_e – масса свободного электрона). Получение монокристаллов висмута и его сплавов достаточно дорого, поэтому более подходящими для потенциального использования висмута и его сплавов представляются поликристаллические пленки вследствие дешевизны, относительной простоты изготовления, возможности создания на их основе наноструктур, а также синтеза полупроводниковых соединений. Именно поэтому висмут по-прежнему привлекает внимание специалистов из различных областей физики твердого тела, и до сих пор остаются актуальными исследования поликристаллических пленок и выявление роли рассеяния носителей заряда на поверхности, границах кристаллитов, примесях и других дефектах в формировании их электронных свойств.

На сегодняшний день, несмотря на множество усилий, посвященных исследованию электрических и гальваномагнитных свойств висмута (в том числе, поликристаллов), существует потребность в лучшем понимании влияния на них различных факторов. Так, влияние введения олова до сих пор было изучено в основном эмпирически для температур существенно выше гелиевых, а физические объяснения имеют, преимущественно, качественный характер. Такое легирование должно увеличивать роль дырок в электротранспорте¹, превращая висмут в материал *p*-типа. Влияние кристаллографической ориентации зерен и их размеров на низкотемпературные гальваномагнитные свойства висмута и его сплавов также изучено недостаточно подробно. Вышеперечисленным и определяется **актуальность** данной работы.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами

Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2016-2020 гг., утвержденным постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12.03.2015 №190 (в частности, разделу 6 «Электроника и фотоника»).

Работа выполнялась в рамках следующих проектов:

- «Экологичные высокоэффективные фотовольтаические элементы и фотодетекторы на основе наноструктурированных оксидных и сульфидных

¹ Heremans, J. Temperature dependence of excess carrier density and thermopower in tin-doped bismuth. Pseudo-parabolic model / J. Heremans, O.P. Hansen // J. Phys. C Solid State Phys. – 1983. – V. 16, № 23. – P. 4623-4636.

соединений висмута и меди», задание 1.2.02 ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника», 2016–2020 гг.; номер государственной регистрации 20162088;

- «Структура и магниторезистивные свойства пленок висмута», проект Ф16М-067 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, 2016–2018 гг., номер государственной регистрации 20162919.

Цель и задачи исследования

Цель работы состояла в установлении влияния состава и структуры пленок поликристаллического висмута и сплавов $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$ на их термоэлектрические и гальваномагнитные свойства, а также влияния температуры и слабого легирования оловом на изменение зонной структуры висмута (спектр электронных состояний, подвижности и концентрации носителей заряда).

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) изучить структуру пленок методами рентгенодифракционного анализа (РДА), атомно-силовой микроскопии (АСМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), включая картирование зерен методом дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ), рентгенофлуоресцентного анализа (РФА); 2) провести измерения электросопротивления, магнетосопротивления, коэффициента Холла, коэффициента Зеебека в широком диапазоне температур (4 – 300 К) и магнитных полей (до 8 Тл); 3) определить численные значения концентрации и подвижности носителей заряда в образцах чистого висмута в зависимости от температуры и связать их со структурой пленок; 4) разработать методику реализации метода количественного анализа спектров подвижности для обработки данных гальваномагнитных измерений; 5) рассчитать с помощью указанного метода температурные зависимости концентраций и подвижностей носителей разных сортов, установить температурную зависимость положения уровня Ферми в сплавах $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$ в диапазоне содержания олова ($0 \leq x \leq 0,08$ ат.%) и проанализировать ее с помощью техники разложения в ряд Зоммерфельда б) определить ключевые особенности изменения параметров зонной структуры висмута и сплавов на его основе (спектр электронных состояний, положение уровня Ферми, концентрации электронов и дырок) в зависимости от состава и температуры.

Объектом исследования являлись фольги висмута и разбавленных сплавов $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$, полученные сверхбыстрой кристаллизацией из расплава, а также пленки висмута, полученные электрохимическим осаждением с последующим отжигом.

Предмет исследования – влияние структуры, легирования оловом, температуры и магнитного поля на электрофизические свойства и электронную структуру пленок и фольг висмута и разбавленных сплавов $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$.

Выбор предмета и объекта исследования обусловлен необходимостью выявления ключевых особенностей изменения параметров зонной структуры висмута и сплавов на его основе в зависимости от структуры, состава и температуры.

Научная новизна

Показано, что коэффициент Зеебека поликристаллических пленок висмута с размером кристаллитов больше длины свободного пробега носителей заряда может быть корректно рассчитан с помощью предложенной в работе методики, основанной на решении системы уравнений для переноса тепла и заряда на области, транспортные коэффициенты элементов которой учитывают ориентацию кристаллитов в образце.

Установлены причины качественного различия температурных зависимостей сопротивления пленок висмута различных типов, заключающиеся в доминировании температурно-независимого рассеяния на границах зерен в полученных электрохимическим осаждением мелкозернистых пленках из-за сопоставимого с длиной свободного пробега размера кристаллитов, в то время как в отожженных электрохимически осажденных пленках и в фольгах, полученных сверхбыстрой кристаллизацией, доминирует температурно-зависимое рассеяние на фононах.

Продемонстрировано, что в сплавах $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$ ($0 < x < 0,08$ ат. %) коэффициент Холла переходит в область положительных значений при понижении температуры и при увеличении индукции магнитного поля, а относительное магнетосопротивление возрастает в полях с индукцией 8 Тл при превышении некоторого порогового значения температуры, что указывает на увеличение роли дырок в переносе заряда с уменьшением температуры при включении магнитного поля.

Установлены температурные зависимости концентраций и подвижностей носителей заряда различных сортов на основании разработанной методики количественного анализа спектров подвижности, рассчитано положение уровня Ферми для сплавов $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0,08$ ат.%) в диапазоне температур 10 – 300 К с помощью известных уравнений для связи концентраций носителей заряда и положения уровня Ферми. Показано увеличение роли дырок с ростом содержания олова, а также продемонстрировано вызываемое введением олова уменьшение перекрытия электронной зоны вблизи L-точки и зоны тяжелых дырок вблизи T-точки.

Положения, выносимые на защиту

1. Методика, основанная на численном решении уравнений теплопроводности и Пуассона с учетом экспериментальных данных о кристаллической текстуре, позволяющая оценить электропроводность и коэффициент Зеебека поликристаллов, имеющих размер кристаллита выше длины свободного пробега носителей заряда, а также методика количественного анализа спектров подвижности, реализующая оптимизацию в Фурье-пространстве и использование производных для определения среднеквадратичного отклонения в нелинейном методе наименьших квадратов, впервые позволившая установить зависимость спектра электронных состояний и доминирующих механизмов рассеяния для фольг $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0,08$ ат.%) от содержания олова и температуры.

2. Выявленная экспериментально и теоретически возможность управления знаком температурного коэффициента электросопротивления в фольгах Bi путем изменения определяющего вклада концентрации либо подвижности носителей заряда в температурную зависимость сопротивления, что достигается выбором размера кристаллических зерен относительно длины порядка свободного пробега электронов в монокристаллах (10^{-6} м при 300 К); экспериментально установленная возможность повышения модуля коэффициента Зеебека пленок и фольг висмута от $6 \cdot 10^1$ мкВ/К до $8 \cdot 10^1$ мкВ/К путем выбора метода синтеза для обеспечения доминирующей ориентации кристаллитов осью 3-го порядка в плоскости пленки, объясненная с помощью разработанной методики расчета коэффициента Зеебека поликристаллов.

3. Закономерности влияния содержания олова ($0 \leq x \leq 0,08$ ат.%) и температуры (10 – 300 К) на характеристики носителей заряда и положение уровня Ферми, включающие (i) возрастание вклада дырок с ростом содержания олова и возрастание вклада электронов с ростом температуры, подтвержденное сменой знака коэффициента Холла на отрицательный и ростом относительного магнетосопротивления с температурой, начиная с некоторого порогового значения; (ii) уменьшение перекрытия электронной и дырочной энергетических зон с ростом содержания олова вплоть до его исчезновения при $x = 0,08$ ат.% при комнатной температуре; (iii) сохранение вызванного введением Sn сдвига уровня Ферми относительно дна электронной зоны во всем температурном диапазоне 10 – 300 К, но ослабление сдвига уровня Ферми, вызванного введением олова, относительно потолка дырочной зоны с ростом температуры от 50 К и выше.

Личный вклад соискателя ученой степени

Результаты, выносимые на защиту, получены автором лично. Выполнено планирование экспериментов по установлению структуры и электрофизических свойств объектов исследования; проведен анализ всех полученных результатов, разработаны методики расчета электронных характеристик на основании результатов термоэлектрических и гальваномагнитных измерений, сформулированы выводы и выносимые на защиту положения. Научным руководителем осуществлялось общее руководство, консультирование по физическим аспектам постановки задач и обсуждение результатов исследования. Изготовление образцов методом сверхбыстрой кристаллизации из расплава осуществлялось Шепелевичем В.Г., электрохимическое осаждение проводилось Позняком С.К., Цыбульской Л.С., Перевозниковым С.С., электрофизические измерения выполнялись Свито И.А., характеризацию образцов методами СЭМ и дифракции обратно рассеянных электронов провела Гусакова С.В., Сиваков В. осуществлял общую консультацию по интерпретации результатов структурных исследований. Колтунович Т., Саад А., Жуковский П.В., Шендюков В.С., Вязгина А.Ю., Титовец Я.Д., Пашкевич А.А., Гуменник В.Э., Гаевская Т.В. принимали участие в исследованиях, результаты которых не вошли в данную диссертацию.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов

Полученные результаты докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях и симпозиумах: 6-ая Международная научная конференция «Материалы и структуры современной электроники» (Минск, 2014); «12th European Conference on Thermoelectrics» (Madrid, 2014); 9th International Conference «New Electrical & Electronic Technologies & Their Industrial Implementation» (Zakopane, 2015); 59th Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences «Open Readings 2016» (Vilnius, 2016); XVIII International Conference «Foundations & Advances in Nonlinear Science» (Минск, 2016); 60th, 61th International Conference for Students of Physics and Natural Sciences «Open Readings 2017», «Open Readings 2018» (Vilnius, 2017, 2018); VI Конгресс физиков Беларуси (Минск, 2017); VIII-ая Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 2018).

Результаты, полученные при выполнении диссертационной работы, внедрены в учебный процесс кафедр энергофизики и физики твердого тела физического факультета БГУ (2 акта о практическом использовании). Методика количественного анализа спектров подвижности нашла применение в научно-исследовательском процессе в области низкотемпературного материаловедения в Центре криогенных исследований НПЦ по материаловедению НАН РБ (1 акт о практическом использовании).

Опубликование результатов диссертации

Основные результаты диссертации опубликованы в 15 научных работах, в том числе в 5 статьях (общим объемом 4,5 авторского листа) в научных журналах, отвечающих требованиям п.18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь, 1 статье в сборнике статей «Свиридовские чтения», 2 статьях в сборниках материалов научных конференций, 7 тезисах докладов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из перечня сокращений и условных обозначений, введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка и одного приложения. Полный объем диссертации составляет 118 страниц. Работа содержит 56 рисунков на 47 страницах, 2 таблицы на 2 страницах, одно приложение на 4 страницах. Библиографический список содержит 120 наименований, включая собственные публикации соискателя ученой степени.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 приведен аналитический обзор литературы по тематике диссертационной работы. Рассмотрены известные математические модели описания гальваномагнитных и термоэлектрических эффектов, описано современное состояние исследований в данной области. Отмечаются проблемы, не решенные к началу исследования: в частности, до сих пор отсутствует системное исследование возможности управления электрофизическими свойствами висмута посредством варьирования текстуры и размера зерен, не исследовано влияние легирования оловом на электронный спектр, концентрации и подвижности носителей заряда различных типов при температурах выше гелиевых.

В главе 2 представлены методы изготовления образцов, структурного анализа, измерения электрофизических зависимостей, а также обработки результатов измерений. Описаны основные особенности синтеза пленок и фольг методами сверхбыстрой закалки и электрохимического осаждения. Приведено описание экспериментальных установок для изучения структуры, морфологии и элементного состава образцов. Подробно рассмотрена процедура измерений электрофизических характеристик: электрического сопротивления, магнетосопротивления, коэффициента Зеебека и коэффициента Холла, а также указан способ оценки погрешности косвенных измерений. Описан алгоритм обработки данных гальваномагнитных измерений методом количественного анализа спектров подвижности.

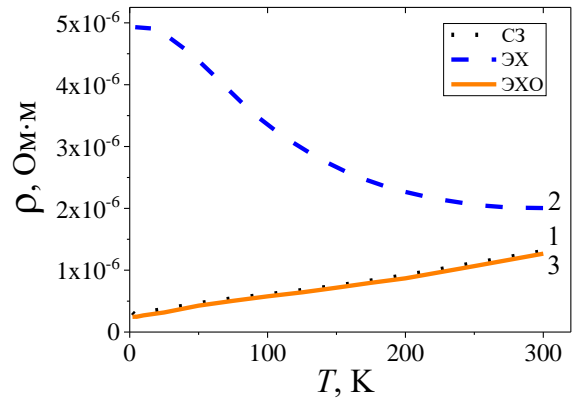
В главе 3 приведены результаты исследований структуры и электрофизических свойств фольг и плёнок висмута, полученных сверхбыстрой закалкой (СЗ) и электрохимическим осаждением до (ЭХ) и после отжига (ЭХО).

Методом рентгеновской дифракции установлена фазовая чистота синтезированных пленок. Из данных дифракции обратно рассеянных электронов определена кристаллическая текстура и размер зерен. Так, для СЗ-фольг текстуру (001) имеют 39 % зёрен, а текстуру (012) – 54 % зерен. Для ЭХ-пленок текстуру (001) имеют 36 % зёрен, а текстуру (012) – 57 %. ЭХО-пленки демонстрируют текстуру (410) и (202) в приблизительно равных долях. Размер зерен составляет около 10^1 мкм для СЗ-образцов, около 10^{-1} мкм для ЭХ-образцов и около $2 \cdot 10^1$ мкм для ЭХО-образцов.

Оцененная из микрофотографий СЭМ толщина пленок составляет 29 ± 3 мкм для образцов СЗ, 74 ± 4 мкм для ЭХ и 70 ± 5 мкм для ЭХО. Методом АСМ показано, что относительные отклонения от средней толщины для образцов каждой серии составляют не более 2 %, что говорит об удовлетворительной точности удельных электрофизических характеристик, рассчитанных в дальнейшем.

Экспериментально измеренные температурные зависимости сопротивления демонстрируют качественно различный характер для образцов, полученных различными способами, как показано на рисунке 2. Для ЭХ образцов сопротивление падает с ростом температуры, в то время как для СЗ и ЭХО образцов наблюдается рост сопротивления с температурой.

Экспериментально установлено, что при 4 К относительное магнетосопротивление γ в магнитном поле $B = 8$ Тл составляет около $5 \cdot 10^3$ для ЭХО пленок, тогда как для СЗ фольг $\gamma \approx 1,5 \cdot 10^3$, а для ЭХ пленок $\gamma \approx 12$. В диапазоне температур 4 – 300 К и магнитных полей до 8 Тл коэффициент Холла R_H имеет отрицательный знак, что указывает на доминирующую роль электронов в процессах переноса заряда в висмуте и коррелирует с отрицательным знаком коэффициента Зеебека S для всех изученных типов образцов.



1 – образец СЗ; 2 – образец ЭХ;
3 – образец ЭХО

Рисунок 2. – Температурные зависимости удельного сопротивления

На основании измеренных температурных и магнетопольевых зависимостей электрического сопротивления, коэффициента Холла и коэффициента Зеебека рассчитаны температурные зависимости подвижностей и концентраций носителей заряда. Анализ поведения подвижностей показывает, что в ЭХ-образцах ее абсолютные значения падают при повышении температуры с 25 до 300 К лишь в 2 – 3 раза, тогда как в СЗ- и ЭХО-образцах подвижность уменьшается на порядок. Показано, что подвижность носителей в ЭХ-образцах близка к обратному значению от суммы обратной подвижности в ЭХО-образцах и обратной подвижности, ограниченной температурно-независимым механизмом рассеяния со средней длиной пробега, соответствующей среднему диаметру зерна. Это указывает на существенный вклад рассеяния на границах зерен в электронный транспорт в ЭХ-пленках.

Поскольку в ЭХ-образцах подвижность падает с температурой медленно (эффективность рассеяния на границах зерен слабо зависит от температуры), определяющей для проводимости является температурная зависимость концентрации носителей заряда. В образцах же, полученных методами СЗ и ЭХО, подвижность с ростом температуры уменьшается быстро, а концентрация возрастает так же, как и в ЭХ пленках. Таким образом, для СЗ- и ЭХО-образцов определяющей для температурной зависимости сопротивления является температурная зависимость подвижности.

Разработана методика расчета коэффициента Зеебека поликристаллических пленок, основанная на решении системы уравнений для совместного переноса тепла и электрического заряда

$$\begin{cases} \vec{j} = -\sigma(\vec{\nabla}V + S\vec{\nabla}T) \\ \rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k\vec{\nabla}T + ST \cdot \vec{j}) + \vec{j} \cdot \vec{\nabla}V \end{cases} \quad (1)$$

где \vec{j} – плотность электрического тока, σ – проводимость, V – потенциал, T – температура, ρ – плотность, C – удельная теплоемкость, t – время, k – коэффициент теплопроводности, S – коэффициент Зеебека. Для определения макроскопического коэффициента Зеебека на области с распределенными значениями транспортных коэффициентов предложена постановка задачи с граничными условиями:

$$\begin{cases} T = T_0, x = 0, (y, z) \in \Gamma \\ T = T_0 + T_\Delta, x = x_{\max}, (y, z) \in \Gamma \\ -\vec{n} \cdot (-k\vec{\nabla}T) = 0, 0 < x < x_{\max}, (y, z) \in \Gamma \\ \vec{n} \cdot \vec{j} = 0, (x, y, z) \in \Gamma \end{cases} \quad (2)$$

где Γ – граница расчетной области;

\vec{n} – нормаль к внешней границе расчетной области;

T_0 – комнатная температура;

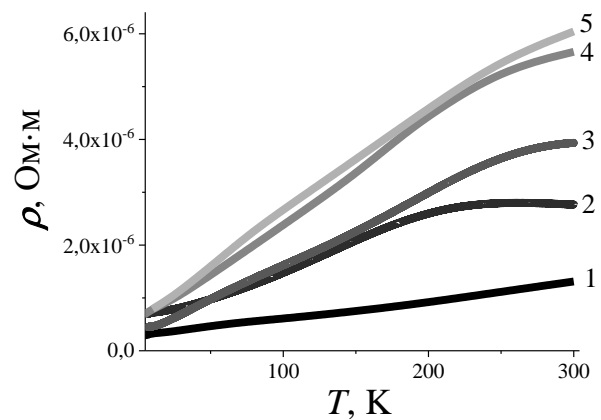
x, y, z – координаты в декартовой системе;

x_{\max} – максимальное значение координаты x в расчетной области;

T_{Δ} – задаваемая разность температур между противоположащими гранями расчетной области.

Путём численного решения показано, что при задании параметров σ , S и k элементов расчетной области, соответствующих экспериментально определенной ориентации зерен в пленках, можно с высокой точностью рассчитать коэффициент Зеебека для СЗ-образцов (расхождение с экспериментальным значением около 1 %), в то время как для ЭХ-образцов расхождение с экспериментальным значением составляет около 15 %, указывая на наличие дополнительных факторов, влияющих на коэффициент Зеебека. Последнее находится в согласии с данными СЭМ, показывающими, что размер зерен в ЭХ-образцах порядка длины свободного пробега в объемном материале при комнатной температуре, что может приводить к влиянию на транспортные свойства границ зерен. Описанная расчетная процедура может быть использована для определения коэффициента Зеебека анизотропных поликристаллических (или композитных) материалов при условии размера зерен (частиц) существенно выше средней длины свободного пробега носителей заряда.

В главе 4 представлены результаты исследований структуры и электрофизических свойств разбавленных сплавов $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$ (содержание олова до 3,5 ат.%). Как показывают данные рентгенодисперсионного анализа, в области малых концентраций (до 0,4 ат.%) олово идет на образование твердого раствора, а при концентрации более 0,4 ат.% часть олова формирует преципитаты. Введение олова в концентрации 3,5 ат.% уменьшает полюсную плотность зерен с преимущественной кристаллографической ориентацией $(20\bar{2}0)$ в 3 раза и увеличивает плотность зерен с ориентацией $(10\bar{1}2)$ примерно в полтора раза.



Содержание олова x (ат.%):

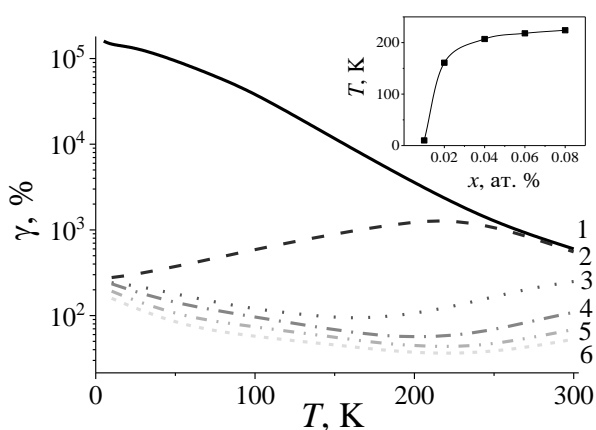
1 – 0 (чистый висмут), 2 – $2 \cdot 10^{-2}$,

3 – $4 \cdot 10^{-2}$, 4 – $2 \cdot 10^{-1}$, 5 – $4 \cdot 10^{-1}$

Рисунок 3. – Температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ разбавленных сплавов $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$

Электропроводность, коэффициент Холла и магнетосопротивление образцов были определены в диапазоне температур 10 – 300 К в полях до 8 Тл. Как видно из рисунка 3, абсолютное значение удельного сопротивления фольг $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$ при всех температурах увеличивается с ростом уровня легирования до $x = 0,04$ ат.%. Удельное сопротивление чистого висмута (кривая 1) либо сплавов начиная с $x = 0,4$ ат.% (кривая 5 и более высокие концентрации) монотонно возрастает с температурой, а при $0,4 \text{ ат.}\% > x > 0 \text{ ат.}\%$ (кривые 2 – 4) температурный ход $\rho(T)$ имеет тенденцию к насыщению либо наличию максимума.

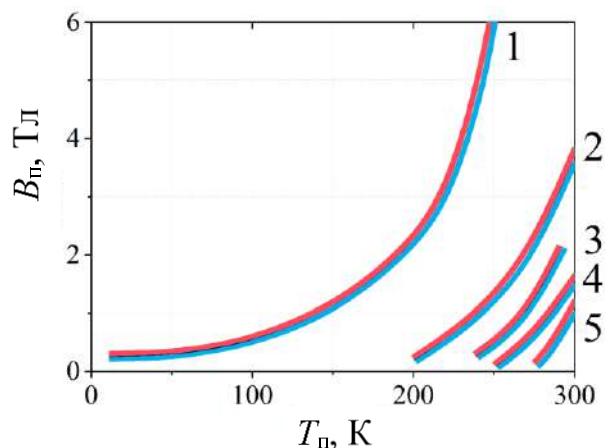
Образцы с содержанием олова $x > 0,02$ ат.% при 8 Тл демонстрируют положительный коэффициент Холла R_H для всех температур. Как показали эксперименты, коэффициент Холла в образцах $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$ ($0,01 \text{ ат.}\% \leq x \leq 0,08 \text{ ат.}\%$) меняет знак с положительного на



Содержание олова x (ат.%):

1 – 0 (чистый висмут), 2 – $1 \cdot 10^{-2}$,
3 – $2 \cdot 10^{-2}$, 4 – $4 \cdot 10^{-2}$, 5 – $6 \cdot 10^{-2}$, 6 – $8 \cdot 10^{-2}$

Рисунок 5. – Температурные зависимости относительного МС γ сплавов $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$ в магнитном поле 8 Тл. Вставка: зависимость положения минимума МС от температуры



Содержание олова x (ат.%):

1 – $1 \cdot 10^{-2}$, 2 – $2 \cdot 10^{-2}$, 3 – $4 \cdot 10^{-2}$, 4 – $6 \cdot 10^{-2}$,
5 – $8 \cdot 10^{-2}$

Рисунок 4. – Разделительные кривые между областями положительных (слева) и отрицательных (справа) значений коэффициента Холла

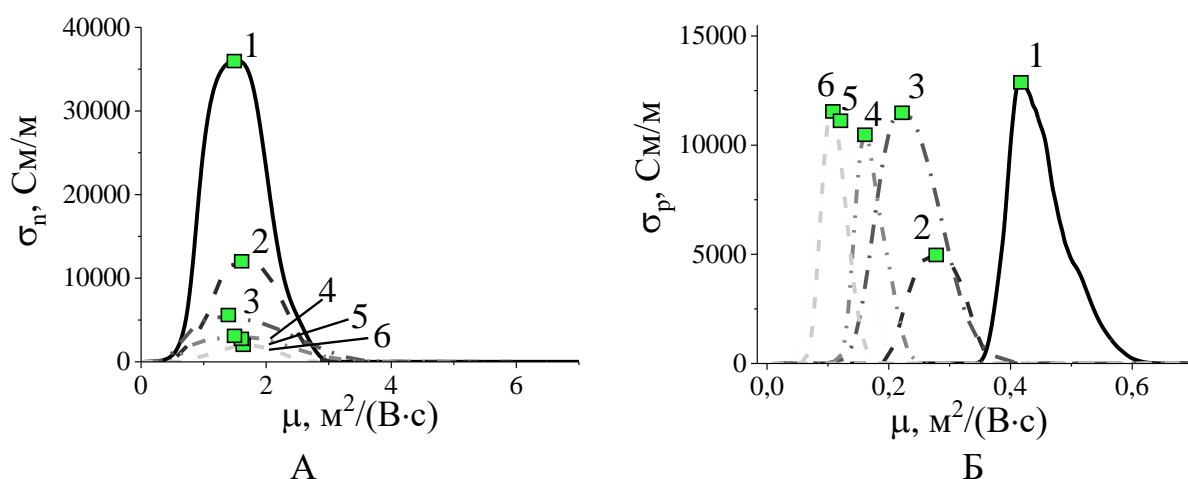
отрицательный с ростом температуры. Воздействие магнитного поля увеличивает температуру T_n , при которой происходит указанное изменение знака коэффициента Холла. Кривые, разделяющие области положительного (красная сторона) и отрицательного (синяя сторона) значений коэффициента Холла для различных концентраций олова x , приведены на рисунке 4.

Как следует из рисунка 4, наблюдается увеличение T_n с ростом x , что говорит о подавлении легированием электронного вклада в коэффициент Холла. Магнитное поле изменяет знак коэффициента Холла с отрицательного на положительный. Последнее указывает на то, что

подвижность электронов в легированных образцах выше подвижности дырок. Это означает, что при воздействии магнитного поля электронный вклад в коэффициент Холла подавляется в первую очередь.

Экспериментально установлено, что добавление олова ведет к падению абсолютных значений МС на порядок и более. На рисунке 5 представлены температурные зависимости МС при 8 Тл. Как видно, абсолютная величина МС чистого висмута достигает значений порядка 10^5 % при низких температурах и около 10^3 % при комнатной температуре. На температурных зависимостях МС образцов с содержанием олова $x > 0,02$ ат.% наблюдается минимум (кривые 3 – 6). Как видно на вставке к рисунку 5, температура, при которой достигается минимум, растет с увеличением концентрации олова x . Поведение температурных зависимостей МС может быть объяснено активацией электронов с ростом температуры, что приводит к увеличению количества более подвижных носителей в образцах и росту МС. Такое предположение находится в согласии с изложенными выше данными по температурным и магнетополевым зависимостям коэффициента Холла.

В главе 5 описаны подходы и представлены результаты анализа экспериментальных данных гальваномагнитных измерений из главы 4. Обнаружено, что легирование оловом приводит к сдвигу минимума холловской проводимости σ_{xy} в область более высоких магнитных полей, что говорит об уменьшении подвижности электронов. Максимум σ_{xy} , указывающий на значительный вклад дырок в перенос заряда, становится разрешим начиная с $x = 0,01$ ат.% и проявляется в более высоких полях, чем минимум. Это говорит о присутствии в образце дырок с подвижностью меньше, чем подвижность электронов. Для сплава с $x = 0,01$ ат.% положительный участок σ_{xy} при низких



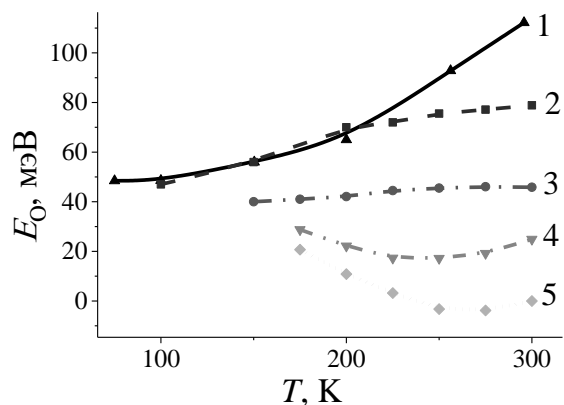
Содержание олова x (ат.%): 1 – 0 (чистый висмут), 2 – $1 \cdot 10^{-2}$,
3 – $2 \cdot 10^{-2}$, 4 – $4 \cdot 10^{-2}$, 5 – $6 \cdot 10^{-2}$, 6 – $8 \cdot 10^{-2}$

Рисунок 6. – Распределения парциальных (а) электронной σ_n и (б) дырочной σ_p проводимостей по их подвижностям μ в $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$ при комнатной температуре

температурах демонстрирует значительное уширение в область малых полей, что может рассматриваться как результат вклада второго сорта (легких) дырок с высокой подвижностью.

С помощью разработанной методики количественного анализа спектров подвижности получены распределения парциальной проводимости дырок и электронов по их подвижности в диапазоне температур 10 – 300 К и магнитных полей 0 – 8 Тл (пример приведен на рисунке 6). Для чистого висмута удается разрешить пик, соответствующий электронной проводимости, при температурах выше 75 К, так как при более низких температурах подвижность электронов существенно превосходит обратное значение минимальной индукции магнитного поля, достижимой в экспериментальной установке. С ростом концентрации олова электронный вклад в проводимость падает, что приводит одновременно к падению интенсивности пиков и началу их проявления при более высоких температурах. В спектрах подвижности дырок обнаружено два типа пиков. Первый тип наблюдается при малых значениях подвижности во всем диапазоне исследованных температур и соответствует тяжелым дыркам Т-точки. Другой тип пиков соответствует более высоким значениям подвижностей и наблюдается только для образцов с $x > 4 \cdot 10^{-2}$ ат.%. Его можно приписать лёгким дыркам из долин зоны Бриллюэна с максимумами в L-точках. Площадь под этими пиками быстро падает с ростом температуры, и при комнатной температуре пики перестают наблюдаться.

Из полученных зависимостей парциальной проводимости от подвижности рассчитаны концентрации носителей заряда. Установлено, что концентрация тяжелых дырок увеличивается с ростом содержания олова x . При этом эффект легирования наиболее заметен при низких температурах. Из концентраций электронов n и дырок p рассчитано положение уровня Ферми ζ_n относительно дна электронной зоны в L-точках и ζ_p относительно потолка дырочной зоны в Т-точке. Показано, что введение олова сдвигает уровень Ферми висмута глубже в дырочную зону относительно максимума в Т-точке, что соответствует возрастанию концентрации тяжелых дырок при низких температурах. Тем не менее, с ростом



Содержание олова x (ат.%):

1 – 0 (чистый висмут), 2 – $1 \cdot 10^{-2}$, 3 – $2 \cdot 10^{-2}$,
4 – $4 \cdot 10^{-2}$, 5 – $6 \cdot 10^{-2}$

Рисунок 7. – Температурные зависимости перекрытия дырочной зоны вблизи Т-точки и электронной зоны вблизи L-точки в сплавах $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$

температуры наблюдается возвращение к значениям концентрации и положению уровня Ферми, близким к значениям для чистого висмута. Сравнение положения уровня Ферми, известного из литературы для $T = 4$ К и рассчитанного нами при $T = 10$ К, показало расхождение менее 10 %.

Путём сопоставления положений уровня Ферми относительно экстремумов зон в L и T точках показано, что перекрытие зон E_0 в сплавах $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0,08$ ат.%) уменьшается с ростом концентрации олова x , а для образцов с $x > 0,02$ ат.% перекрытие зон также уменьшается и с ростом температуры, достигая близкого к нулю значения при $x = 0,08$ ат.%, $T = 300$ К (рисунок 7). Такая перестройка электронной структуры означает переход системы $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$ из полуметалла в бесщелевой полупроводник в результате легирования и повышения температуры.

Продемонстрировано, что температурная зависимость положения уровня Ферми в сплавах $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$ ($x \geq 0,02$ ат.%) может быть качественно описана при низких температурах с помощью техники разложения по Зоммерфельду для случаев слабого изменения концентрации носителей с температурой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Методами сканирующей электронной микроскопии и картирования дифрактограмм обратно рассеянных электронов показано, что размер кристаллитов в электрохимически осажденных пленках висмута составляет ($10^{-1} - 10^0$) мкм, увеличиваясь после отжига при $T_{\text{пл}} - 6$ К ($T_{\text{пл}} = 271$ °С – температура плавления висмута) до ($10^0 - 10^1$) мкм, а в фольгах, полученных сверхбыстрой кристаллизацией, – ($10^0 - 10^1$) мкм, что, с учетом известного значения длины свободного пробега электронов в монокристаллах висмута при комнатной температуре $l \approx 1$ мкм, позволяет управлять электронным транспортом в пленках. Методами рентгенодифракционного анализа и дифракции обратно рассеянных электронов установлены особенности текстуры образцов висмута различных типов: (а) в электрохимически осажденных пленках до отжига кристаллическую текстуру (001) имеют 36 %, а текстуру (012) – 57 % зёрен, после отжига кристаллическую текстуру (410) и (202) имеют равные доли кристаллитов (около 48 %); (б) в фольгах, полученных сверхбыстрой кристаллизацией, кристаллической текстурой (001) обладают 39 % зёрен и текстурой (012) – 54 % зерен, что, с учетом известной анизотропии свойств висмута, открывает перспективы контроля его электрофизических свойств путём управления текстурой [1,3,6–8,10–11].

2. Методами дифракции рентгеновских лучей и обратно рассеянных электронов обнаружено, что кристаллическая текстура фольг $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$,

синтезированных методом сверхбыстрой закалки, контролируется химическим составом: увеличение концентрации олова до 3,5 ат.% приводит к возрастанию полюсной плотности зёрен с текстурой $(10\bar{1}\bar{2})$ в полтора раза и уменьшает долю зерен с текстурой $(20\bar{2}0)$ в 3 раза по сравнению с чистым висмутом. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что отклонения толщины образцов от среднего значения не превышает 2 %. Методом рентгенофлуоресцентного анализа установлено, что введение в расплав малых концентраций олова (0,08 ат. % и меньше) позволяет получать фольги $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$ соответствующего состава. Методом рентгеновского энергодисперсионного анализа установлено, что появление включений олова наблюдается при его концентрации в расплаве от 0,4 ат. % и выше [4–5,15].

3. Разработана методика для расчета коэффициента Зеебека, основанная на численном решении связанных уравнений для переноса тепла и заряда. Получено совпадение численных и экспериментальных значений коэффициента Зеебека для фольг, синтезированных методом сверхбыстрой кристаллизации, с расхождением не более 1 %. Расхождение экспериментально определенного и рассчитанного значений для пленок, полученных методом электрохимического осаждения, достигает 15 %, что указывает на наличие дополнительных факторов, влияющих на коэффициент Зеебека. Последнее находится в согласии с данными сканирующей электронной микроскопии, показывающими, что размер зерен в электрохимически осажденных образцах сопоставим с длиной свободного пробега в объемном монокристалле, что приводит к повышению вклада границ зерен в макроскопический коэффициент Зеебека. Методика может использоваться для предсказания коэффициента Зеебека анизотропных поликристаллических и/или композитных материалов при условии размера зерен выше средней длины пробега носителей заряда [3,11].

4. Экспериментально обнаружено, что электрическое сопротивление ρ пленок висмута в диапазоне температур $4 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$: уменьшается с увеличением температуры в мелкозернистых пленках, полученных электрохимическим осаждением; возрастает с увеличением температуры после их термообработки в течение 4 ч при температуре $T_{\text{пл}} - 6 \text{ К}$, а также в фольгах, полученных сверхбыстрой кристаллизацией из расплава. Расчет концентраций и подвижностей носителей заряда с использованием модели Лэкса для учета непараболического закона дисперсии электронов на основании экспериментально определенных в диапазоне температур $4 - 300 \text{ К}$ и магнитных полей с индукцией до 8 Тл значений коэффициента Холла, коэффициента Зеебека, магнетосопротивления и электропроводности позволил объяснить ход зависимостей $\rho(T)$ различным влиянием на подвижность механизмов рассеяния на фононах и на границах зерен: в электрохимически

осажденных пленках доминирует температурно-независимое рассеяние носителей заряда на границах зерен, а вид температурной зависимости сопротивления определяется преимущественным вкладом температурной зависимости концентрации носителей заряда, в то время как для подвергнутых отжигу и полученных сверхбыстрой кристаллизацией образцов зависимость $\rho(T)$ определяется преимущественным вкладом температурной зависимости подвижности, определяемой рассеянием на фонах [1,6–7,10–11].

5. Экспериментально обнаружено, что в сплавах $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$ при $x > 0,01$ ат.% коэффициент Холла переходит в область положительных значений при понижении температуры, причем температура перехода увеличивается с ростом индукции внешнего магнитного поля, а относительное магнетосопротивление в полях с индукцией 8 Тл возрастает с ростом температуры начиная с некоторого минимального значения, что указывает на активацию легких электронов. Таким образом, установлено, что роль дырок в переносе заряда уменьшается с ростом температуры и возрастает в магнитном поле [2,5,9,12,14–15].

6. На основе разработанной методики количественного анализа спектров подвижности из магнитолевых зависимостей проводимости вычислены подвижности и концентрации носителей заряда различных типов. С помощью разработанной методики найдены положения уровня Ферми в сплавах $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0,08$ ат.%) в диапазоне температур 10 – 300 К. Установлено, что перекрытие зон электронов и тяжелых дырок уменьшается с ростом концентрации олова при всех температурах, для сплавов с $x > 0,02$ ат.% перекрытие зон уменьшается с увеличением температуры, исчезая при комнатной температуре для $x \approx 0,08$ ат.%, что соответствует переходу из полуметалла в бесщелевой полупроводник. Корректность рассчитанной температурной зависимости уровня Ферми подтверждена качественным согласием с разложением в ряд по Зоммерфельду [5,12,14-15].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Результаты работы могут быть использованы:

1) Для изучения электрофизических свойств и характеристики электронной структуры в материалах с несколькими сортами носителей заряда и в многослойных структурах (подтверждено актом о практическом использовании в НПЦ по материаловедению НАН РБ);

2) При разработке материалов на основе сплавов висмута с оловом с контролируемыми энергиями электронных переходов;

3) В учебном процессе учреждений высшего образования для преподавания современных методик численного анализа экспериментальных данных в физике конденсированного состояния (подтверждено 2 актами о практическом использовании в учебном процессе БГУ).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в научных изданиях в соответствии с п.18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь

1. Polycrystalline bismuth films: correlation between grain structure and electron transport / A.S. Fedotov, S.K. Poznyak, L.S. Tsybul'skaya, V.G. Shepelevich, I.A. Svito, A. Saad, A.V. Mazanik, A.K. Fedotov // *Physica Status Solidi B*. – 2015. – Vol. 252, №9. – P. 2000 – 2005.
2. Electronic properties of Bi-Sn diluted alloys / A.S. Fedotov, V.G. Shepelevich, S.V. Gusakova, I.A. Svito, A.Saad, A.V. Mazanik, A.K. Fedotov // *Materials Today: Proceedings*. – 2015. – №2. – P. 629 – 636.
3. Simulation of polycrystalline bismuth films Seebeck coefficient based on experimental texture identification / A.S. Fedotov, V. Shepelevich, S. Poznyak, L. Tsybul'skaya, A. Mazanik, I. Svito, S. Gusakova, P. Zukowski, T. N. Koltunowicz // *Materials Chemistry and Physics*. – 2016. – Vol. 177. – P. 413 – 416.
4. Fedotov, A.S. Influence of Sn precipitation on texture and morphology of Bi-Sn diluted alloys / A.S. Fedotov, V. Shepelevich, A.K. Fedotov // *High Temperature Material Processes*. – 2017. – Vol. 21, №4. – P. 353 – 358.
5. Temperature dynamics of the electronic structure in dilute Bi-Sn alloys / A.S. Fedotov, V.G. Shepelevich, I.A. Svito, V.A. Sivakov // *Phys. Rev. B*. – 2018. – Vol. 97. – P. 075204-1 – 075204-15.

Статьи в других научных изданиях

6. Синтез, структура и электрофизические свойства поликристаллических пленок висмута / А.С. Федотов, С.К. Позняк, Л.С. Цыбульская, И.А. Свито, В.Г. Шепелевич, А.В. Мазаник, А.К. Федотов, Т.В. Гаевская // *Свиридовские чтения: сб. ст. / редкол.: О. А. Ивашкевич (пред.) [и др.]*. – Минск: БГУ, 2015. – Вып. 11. – С. 158 – 166.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

7. Влияние отжига на термоэлектрические и гальваномангнитные свойства поликристаллических пленок висмута / А.С. Федотов, А.В. Мазаник, С.К. Позняк, В.Г. Шепелевич, А.К. Федотов // *Материалы и структуры современной электроники: сб. науч. тр. VI Междунар. науч. конф., Минск, 8-9 окт. 2014 г. / редкол.: В.Б. Оджаев (отв. ред.) [и др.]*. – Минск: Изд. центр БГУ, 2014. - С. 95 – 99.
8. Влияние условий электрохимического осаждения на электронный транспорт в тонких плёнках висмута / А.С. Федотов, С.С. Перевозников, В.С. Шендюков, А.Ю. Вязгина, Я.Д. Титовец // *VI Конгресс физиков Беларуси*

(Минск, 20 – 23 ноября 2017): Сборник научных трудов. / редкол.: С.Я. Килин (гл.ред.) [и др.]. – Минск : Институт физики, 2017. – С. 221 – 222.

Тезисы докладов на конференциях

9. Fedotov, A.S. Thermo- and galvanomagnetic properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x$ diluted alloys / A.S. Fedotov, V.G. Shepelevich, I.A. Svito, A.V. Mazanik, A.K. Fedotov // Detailed programme & Abstracts book of 12th European Conference on Thermoelectrics 2014, Madrid, September 24 – 26, 2014 / Ed. M. Martín-González. – Madrid, 2014. - P.179.

10. Modelling of thermo- and galvanomagnetic properties of Bi foils / A.S. Fedotov, V.G. Shepelevich, I.A. Svito, A.V. Mazanik, A.K. Fedotov // Detailed programme & Abstracts book of 12th European Conference on Thermoelectrics 2014, Madrid, September 24 - 26, 2014 / Ed. Marisol Martín-González – Madrid, 2014. – P. 180.

11. Fedotov, A. Transport Properties of Polycrystalline Bismuth Films / A. Fedotov, S. Perevovnikov // 59th Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences “Open Readings 2016”: Programme and Abstracts, Vilnius, March 15–18, 2016 / Ed. E. Skliutas – Vilnius, 2016. – P. 237.

12. Fedotov, A.S. Iterative Fourier Quantitative Mobility Spectrum Analysis of Bismuth-Tin diluted alloys / A.S.Fedotov // XVIII International Conference & School “Foundations & Advances in Nonlinear Science” and III International Simposium “Advances in Nonlinear Photonics”: Programme and Book of Abstracts, Minsk, September 27 – October 1, 2016 / Ed. A.L. Tolstik, G.G. Krylov, D.W. Serow – Saint Petersburg: Publishing House of SBPU, 2016. – P. 37.

13. Fedotov, A. The evaluation of the charge carriers parameters and Fermi level in multicarrier Bi-based alloys / A. Fedotov, S. Perevovnikov, A. Pashkevich // 60th Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences Open Readings 2017 Programme and Abstracts, Vilnius, March 14–17, 2017 / Ed. E. Skliutas - Vilnius, 2017. – P. 86.

14. Fedotov, A. The Fourier Mobility Spectrum Analysis application to Bi-Sn superdiluted alloys/ A. Fedotov, S. Perevovnikov, U. Humennik // 60th International Conference for Students of Physics and Natural Sciences “Open Readings 2017”: Programme and Abstracts, Vilnius, March 14-17, 2017 / Ed. E. Skliutas – Vilnius, 2017. – P. 307.

15. Fedotov, A.S. Control and diagnosis of low-energy electronic transitions in BiSn systems/ A.S. Fedotov // 61th International Conference for Students of Physics and Natural Sciences Open Readings 2018 Programme and Abstracts, Vilnius, March 19-23, 2018 / Ed. E. Skliutas -Vilnius, 2018. – P. 157.

РЕЗЮМЕ

Федотов Александр Сергеевич
ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ

В Вi И РАЗБАВЛЕННЫХ СПЛАВАХ Вi-Sn

Ключевые слова: висмут, полуметаллы, магнетосопротивление, эффект Холла, эффект Зеебека, концентрация и подвижность носителей заряда, зонная структура.

Цель работы состояла в установлении влияния (а) состава и структуры поликристаллических пленок висмута и $Vi_{100-x}Sn_x$ на их термоэлектрические и гальваномагнитные свойства, а также (б) влияния температуры и слабого легирования оловом на зонную структуру висмута (спектр электронных состояний, концентрации и подвижности носителей).

Методы исследования: рентгенодифракционный анализ, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, дифракция обратно рассеянных электронов, рентгеноспектральный анализ, измерение температурных и магнитополевых зависимостей электрической проводимости, коэффициента Зеебека, количественный анализ спектров подвижности и др. Получены новые результаты: 1) предложена методика расчета коэффициента Зеебека пленок висмута с размером кристаллитов больше длины свободного пробега, основанная на решении системы уравнений для переноса тепла и заряда; 2) установлены причины качественного различия температурной зависимости сопротивления пленок висмута, заключающиеся в доминировании температурно-независимого рассеяния на границах зерен в электрохимически осажденных пленках до их отжига, тогда как после отжига и в полученных сверхбыстрой кристаллизацией пленках доминирует температурно-зависимое рассеяние на фононах; 3) показано, что в сплавах $Vi_{100-x}Sn_x$ коэффициент Холла становится положительным с понижением температуры и при усилении внешнего магнитного поля, а относительное магнетосопротивление возрастает с температурой начиная с некоторого её значения, что указывает на увеличение роли тяжелых дырок в переносе заряда с уменьшением температуры и при включении магнитного поля; 4) установлены температурные зависимости концентраций и подвижностей носителей заряда в диапазоне температур 10 – 300 К, рассчитано положение уровня Ферми для сплавов $Vi_{100-x}Sn_x$ ($0 \leq x \leq 0,08$ ат.%) на основании предложенной методики количественного анализа спектров подвижности продемонстрировано вызываемое введением олова и повышением температуры уменьшение перекрытия зон.

Результаты работы могут быть использованы 1) для характеристики электронной структуры материалов с несколькими сортами носителей заряда и многослойных структурах; 2) для создания материалов на основе сплавов висмута с оловом с контролируемыми энергиями электронных переходов; 3) в учебном процессе для преподавания современных методов численного анализа экспериментальных данных в физике конденсированного состояния.

РЭЗІЮМЭ

Фядотаў Аляксандр Сяргеевіч

ЭЛЕКТРОННЫ ТРАНСПАРТ У ВІ І РАЗБАЎЛЕННЫХ СПЛАВАХ Bi-Sn

Ключавыя словы: вісмут, паўметалы, магнетасупраціўленне, эфект Хола, эфект Зеебека, узровень Фермі.

Мэта працы складалася ва ўсталяванні ўплыва (а) складу і структуры плёнак і фольгах вісмута і $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$ на іх тэрмаэлектрычныя і гальванамагнітныя ўласцівасці, а таксама (б) уплыва тэмпературы і слабога легавання волавам на зонаваю структуру вісмута (спектр электронных станаў, становішча ўзроўня Фермі, канцэнтрацыі носьбітаў, механізмы рассявання).

Метады даследавання: рэнтгенадыфракцыйны аналіз, атамна-сілавая мікраскапія, сканавальная электронная мікраскапія, дыфракцыя рассяяных назад электронаў, рэнтгенаспектральны аналіз, вымярэнне тэмпературных і магнітапалявых залежнасцяў электрычнай праводнасці, каэфіцыента Зеебека, колькасны аналіз спектраў рухомасці і інш.

Атрыманы новыя вынікі: 1) прапанавана метадыка разліку каэфіцыента Зеебека полікрышталічных плёнак вісмута з памерам крышталітаў больш за даўжыню вольнага прабегу носібаў зарада, заснаваная на вырашэнні сістэмы раўнанняў для пераносу цяпла і зарада; 2) усталяваны прычыны якаснага адрознення тэмпературнай залежнасці супраціўлення плёнак вісмута, што складаюцца ў дамінаванні тэмпературна-незалежнага рассявання на межах зерняў у электрахімічна асаджаных плёнках перад адпалам, у той час як пасля адпалу і ў фольгах, атрыманых звышхуткай крышталізацыяй дамінуе тэмпературна-залежнае рассяванне на фанонах; 3) прадэманстравана, што ў сплавах $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$ каэфіцыент Хола робіцца дадатным пры зніжэнні тэмпературы або пры павелічэнні індукцыі магнітнага поля, а адноснае магнетасупраціўленне ўзрастае з тэмпературай пачынальна з некаторага яе значэння, што паказвае на ўзрастанне ролі дзірак у пераносе зарада з памяншэннем тэмпературы ці пры ўзрастанні індукцыі магнітнага поля; 4) усталяваны тэмпературныя залежнасці канцэнтрацыі і рухомасці носьбітаў зарада ў дыяпазоне (10 – 300 К), разлічана становішча ўзроўня Фермі для сплаваў $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0,08$ ат.%) на падставе распрацаванай рэалізацыі колькаснага аналізу спектраў рухомасці, дапоўненага раўнаннямі для сувязі канцэнтрацый носьбітаў і становішча ўзроўня Фермі, а таксама прадэманстравана выкліканае ўвядзеннем волава змяншэнне перакрыцця зон.

Вынікі працы могуць быць скарыстаны 1) для характарызацыі электроннай структуры матэрыялаў з некалькімі тыпамі носьбітаў зарада і шматпластовых структурах; 2) для стварэння матэрыялаў на аснове сплаваў вісмута з волавам з кантраляванымі энергіямі электронных пераходаў; 3) у навучальным працэсе для выкладання сучасных метадаў лікавага аналізу эксперыментальных дадзеных у фізіцы кандэнсаванага стану.

SUMMARY

Fedotov Alexander Sergeevich

ELECTRONIC TRANSPORT IN Bi AND Bi-Sn DILUTED ALLOYS

Keywords: bismuth, semimetals, magnetoresistance, Hall effect, Seebeck effect, concentration, mobility, Fermi level.

The aim of the work was in establishing the effect of (a) structure of Bi films and foils on their thermoelectric and galvanomagnetic properties, as well as (b) influence of temperature and weak doping by tin on changes of electronic structure (electronic spectrum, Fermi level, concentrations and mobilities of different type charge carriers, mechanisms of carriers scattering).

Methods of investigation: X-ray diffraction, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, electron backscatter diffraction, energy-dispersive X-ray spectroscopy, measurements of magnetic field and temperature dependences of electrical conductivity, Seebeck and Hall coefficients, quantitative mobility spectrum analysis, etc.

New results and their novelty: 1) new method based of numerical solution of coupled equations for charge and heat transport is proposed for the computation of Seebeck coefficient of Bi films with grain size higher than mean free path of carriers; 2) the reasons of qualitative difference between the temperature dependences of electrical resistance for Bi films: temperature-independent scattering on grain boundaries dominates in electrochemically deposited films due to grain size comparable to the mean free path of charge carriers in bulk material, while in the electrochemically deposited films after annealing or in the rapidly crystallized foils temperature-dependent phonon scattering predominates; 3) it is shown that Hall coefficient in the $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$ alloys shifts to the positive values with decrease of temperature or with increase of magnetic field induction, whereas the relative magnetoresistance grows with the temperature starting from a minimum which reveals increase of holes contribution to charge transport with temperature lowering and at magnetic field; 4) temperature dependences of concentrations and mobilities were established in the range from 10 to 300 K, Fermi level was estimated for $\text{Bi}_{100-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.08$ at.%) by means of developed implementation of quantitative mobility spectrum analysis augmented by additional equations connecting concentrations of carriers and Fermi level position, the last also has shown decrease of bands overlap with increase of tin concentration.

The results of work can be used 1) for characterization of electronic structure of materials with several types of charge carriers; 2) for design of materials on the basis of bismuth-tin alloys with controllable energies of electronic transitions; 3) in educational process for delivering modern numerical methods for experimental data analysis in condensed matter physics.