

# Магнитная восприимчивость твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$

© Н.П. Степанов<sup>¶</sup>, А.К. Гильфанов, Л.Д. Иванова\*, Ю.В. Гранаткина\*

Забайкальский государственный гуманитарно-педагогический университет им. Н.Г. Чернышевского, 672000 Чита, Россия

\* Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

(Получена 4 июня 2007 г. Принята к печати 8 октября 2007 г.)

Исследована магнитная восприимчивость монокристаллов твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ , содержащих 0, 10, 25, 40, 50, 60, 65, 70, 80, 90, 99.5 и 100 мол%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , выращенных методом Чохральского. Магнитная восприимчивость кристаллов определялась при температуре  $T = 291$  К и ориентации вектора напряженности магнитного поля  $\mathbf{H}$  параллельно ( $\chi_{\parallel}$ ) и перпендикулярно ( $\chi_{\perp}$ ) тригональной оси кристалла  $C_3$ . Обнаружена сложная концентрационная зависимость величины анизотропии магнитной восприимчивости  $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$ . В кристаллах с концентрацией свободных носителей заряда  $p \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  анизотропия магнитной восприимчивости исчезает. Переход в изотропное магнитное состояние происходит при составах, отличающихся резким увеличением ширины оптической запрещенной зоны от 200 до 300 мэВ.

PACS: 71.28.+d, 75.20.Ck, 75.30.Gw

## 1. Введение

Твердые растворы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и в частности растворы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$  широко используются в качестве материалов термоэлектрических преобразователей энергии в интервале температур  $T = 200\text{--}600$  К [1]. Система  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$  образует непрерывный ряд твердых растворов, наиболее привлекательным из которых является сплав, содержащий 26 мол%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , 74 мол%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и 3% по массе Te, применяемый в качестве  $p$ -ветви термоэлементов до настоящего времени. В области комнатных температур этот состав имеет термоэлектрическую эффективность  $Z \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Однако с повышением или понижением температуры  $Z$  значительно уменьшается. Несмотря на высокую практическую значимость твердых растворов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и разностороннее изучение их физических свойств, существует ряд проблем, требующих дополнительных исследований. В частности, не существует однозначного ответа на вопрос о причинах резкого увеличения оптической ширины запрещенной зоны в сплаве, содержащем примерно 25 мол%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , который, как было сказано выше, является наиболее эффективным термоэлектрическим материалом для  $T \approx 300$  К [1]. Изучение температурной зависимости удельной магнитной восприимчивости  $\chi$  твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ , выполненное в работах [2–4], результаты которых представлены на рис. 1, указывают на существование перехода из диамагнитного в парамагнитное состояние. Как видно из рис. 1, указанный переход наблюдается при понижении температуры и поэтому не может быть объяснен увеличением концентрации свободных носителей заряда и, как следствие, доминированием их парамагнитного вклада. Таким образом, природа этого эффекта также остается невыясненной.

Все сказанное стимулировало дальнейшие исследования физических, в том числе магнитных и оптических, свойств кристаллов сплавов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$  в области энергий, характерных для основных элементарных возбуждений электронной и ионной систем этих материалов. Основное внимание в данной работе уделено исследованию магнитной восприимчивости твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ . Во многом это обусловлено тем, что магнитная восприимчивость как равновесный термодинамический параметр кристалла находит широкое применение не только при изучении энергетического спектра носителей заряда, но и позволяет, не вдаваясь в детализацию механизмов рассеяния, получить информацию об объемных свойствах материала.

В ходе исследования решалась задача поиска корреляции между поведением магнитной восприимчивости кристалла и ряда кинетических коэффициентов, непосредственно влияющих на термоэлектрическую эффективность материала. Одной из частных задач исследования являлось изучение поведения магнитной восприимчиво-

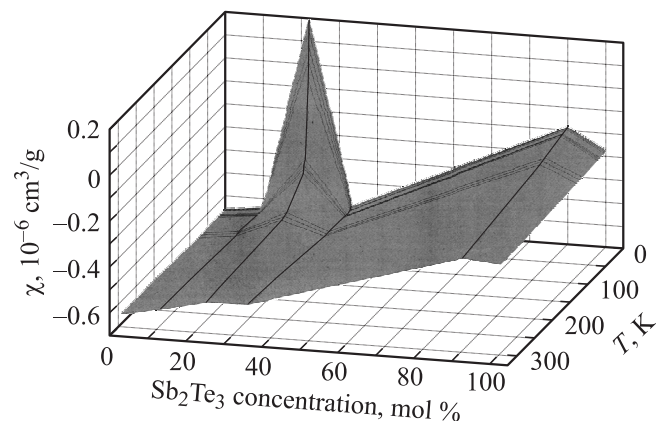


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$  ряда твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$  [2–4].

<sup>¶</sup> E-mail: NPStepanov@academ.chita.ru

сти в твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$  таких составов, при которых оптическая ширина запрещенной зоны испытывает разрыв, причем природа разрыва остается невыясненной.

## 2. Кристаллы и образцы

Исследовались монокристаллы твердых растворов системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ , содержащие 0, 10, 25, 40, 50, 60, 65, 70, 80, 90, 99,5 и 100 мол.%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , выращенные методом Чохральского с подпиткой жидким расплавом из плавающего тигля. В качестве исходных материалов использовались Te, Sb, Bi, содержащие 99,9999% по массе основного вещества. Химический состав выращенных монокристаллов определялся методом атомно-адсорбционной спектроскопии. Так как выращивание производилось из плавающего тигля (с подпиткой жидким расплавом), состав кристалла отвечает составу расплава в подпитывающем тигле. Монокристаллы имели толщину 15–20 мм, хорошо выраженные плоскости спайности и массу 200–300 г. Образцы для измерений электропроводности, коэффициента термоэдс, теплопроводности, концентрации носителей заряда и магнитной восприимчивости вырезались при помощи электроискровой резки, а затем очищались электролитической полировкой. Измерения кинетических коэффициентов проводились в направлении, перпендикулярном плоскостям скола, по методике, описанной в [5]. Образцы для измерения магнитной восприимчивости имели массу 8–12 г.

## 3. Методика и техника эксперимента

Для измерения магнитной восприимчивости был использован метод Фарадея, основанный на измерении силы, действующей на образец, находящийся в неоднородном магнитном поле. При этом градиент магнитного поля непосредственно не определяется и измерения магнитного момента ведутся относительным способом — путем сравнения образца с эталонным веществом. Градуировка установки проводилась по эталонному веществу с магнитной восприимчивостью, близкой к восприимчивости изучаемых веществ. В качестве эталонных веществ использовались соль Радана ( $\text{HgCo}(\text{CNS})_4$ ,  $\chi = 16,44 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$  при  $T = 291 \text{ К}$ ) и соль Мора ( $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\chi = 32,60 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$  при  $T = 291 \text{ К}$ ).

Для реализации метода Фарадея в использованной нами установке применяются маятниковые весы Доменикали, конструкция которых описана в работе [6]. В неоднородном магнитном поле, создающемся при помощи полюсных наконечников электромагнита разного диаметра, на тело с магнитным моментом  $M_s$  действует сила, направленная вдоль поля и равная произведению магнитного момента образца на величину градиента

поля в точке размещения центра образца,

$$F_s = M_s \left( \frac{\partial H}{\partial x} \right)_s, \quad (1)$$

где ось  $x$  совпадает с направлением магнитного поля  $\mathbf{H}$ .

Если образец жестко скреплен с катушкой, через которую пропускается ток  $I_c$ , создающий магнитный момент, противоположный магнитному моменту образца, то можно подобрать величину этого тока таким образом, чтобы скомпенсировать силу, действующую на образец. Маятниковые весы вернутся в положение равновесия, если действующая на катушку сила

$$F_c = I_c N S \left( \frac{\partial H}{\partial x} \right)_c \quad (2)$$

равна по величине и противоположна по направлению силе  $F_s$ , действующей на образец:  $F_c = -F_s$ . Здесь  $N$  — число витков в катушке,  $S$  — площадь сечения витка катушки,  $(\partial H/\partial x)_c$  — градиент поля в точке размещения центра компенсационной катушки. Тогда

$$M_s = \frac{I_c N S (\partial H/\partial x)_c}{(\partial H/\partial x)_s} = K N S I_c. \quad (3)$$

Если градиенты  $(\partial H/\partial x)_s$  и  $(\partial H/\partial x)_c$  не зависят от поля, то, определяя зависимость  $I_c(H)$ , можно найти  $M_s(H)$ , а следовательно, и  $\sigma_s(H) = M_s(H)/m_s$ , где  $m_s$  — масса образца.

Коэффициент пропорциональности  $K$  определяется из градуировки по эталонному образцу. При градуировке снимается зависимость тока компенсации от поля,  $i_c(H)$ , для эталона. Перед измерением намагниченности образца эталона или исследуемого вещества необходимо учесть поправку, возникающую от намагниченности пустой катушки с каркасом и контейнером для крепления образца. Для этого сначала снимается зависимость  $i_0(H)$  без образца при данной температуре. Таким образом, намагниченность образца определяется по формуле

$$\sigma_s = \frac{(i_c - i_0) K N S}{m_s}. \quad (4)$$

Описанная выше методика исследования позволяет производить измерение величины магнитной восприимчивости в температурном интервале от 80 до 600 К. Используемые контейнеры допускают исследование образцов с размерами  $20 \times 12 \times 5$  мм, что важно при изучении слабомагнитных веществ. Использование образцов больших размеров позволяет уверенно регистрировать изменения в величине магнитной восприимчивости на уровне  $5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$ . Относительная погрешность весового метода для маятника с внутренней компенсацией составляет 5%.

## 4. Экспериментальные результаты

Магнитная восприимчивость  $\chi$  кристаллов сплавов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$  определялась при ориентации вектора напряженности магнитного поля  $\mathbf{H}$  параллельно ( $\chi_{\parallel}$ )

Состав, магнитная восприимчивость  $\chi_{\perp}$ ,  $\chi_{\parallel}$  и концентрация дырок  $p$  в кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  при  $T = 291$  К

№ образца	Кристалл	Содержание $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , мол%	$\chi_{\perp}$ , $10^{-6}$ см <sup>3</sup> /г	$\chi_{\parallel}$ , $10^{-6}$ см <sup>3</sup> /г	$\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$	$p$ , $10^{19}$ см <sup>-3</sup>
1	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	0	-0.418	-0.628	1.5017	1.3
2	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	0	-0.423	-0.676	1.5981	
3	$\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$	10	-0.456	-0.744	1.6326	0.8
4	$\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$	10	-0.437	-0.732	1.6742	0.9
5	$\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$	25	-0.438	-0.713	1.6289	
6	$\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$	25	-0.433	-0.686	1.5824	0.9
7	$\text{Bi}_{1.2}\text{Sb}_{0.8}\text{Te}_3$	40	-0.408	-0.628	1.5373	
8	$\text{Bi}_{1.2}\text{Sb}_{0.8}\text{Te}_3$	40	-0.488	-0.634	1.2991	1.8
9	$\text{BiSbTe}_3$	50	-0.439	-0.692	1.5763	
10	$\text{BiSbTe}_3$	50	-0.412	-0.623	1.5133	1.6
11	$\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$	60	-0.407	-0.596	1.4656	2.3
12	$\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$	60	-0.417	-0.667	1.6007	
13	$\text{Bi}_{0.7}\text{Sb}_{1.3}\text{Te}_3$	65	-0.434	-0.533	1.2281	3.3
14	$\text{Bi}_{0.7}\text{Sb}_{1.3}\text{Te}_3$	65	-0.394	-0.553	1.4017	
15	$\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$	70	-0.368	-0.457	1.2415	4.2
16	$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	80	-0.342	-0.357	1.0438	4.8
17	$\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$	90	-0.363	-0.339	0.9339	5.1
18	$\text{Bi}_{0.01}\text{Sb}_{1.99}\text{Te}_3$	99.5	-0.350	-0.347	0.9914	
19	$\text{Bi}_{0.01}\text{Sb}_{1.99}\text{Te}_3$	99.5	-0.378	-0.381	1.0092	
20	$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	100	-0.339	-0.380	1.1209	8
21	$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	100	-0.347	-0.356	1.0259	8

и перпендикулярно ( $\chi_{\perp}$ ) тригональной оси кристалла  $C_3$ ,  $\mathbf{H} \parallel C_3$  и  $\mathbf{H} \perp C_3$  соответственно. Результаты исследования магнитной восприимчивости кристаллов твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  представлены на рис. 2. В таблице приведен химический состав исследованных кристаллов и результаты измерения концентрации свободных носителей заряда ( $p$ ).

Полученные значения магнитной восприимчивости кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  хорошо согласуются с данными, приведенными в работах [2–4]. Необходимо отметить, что в широко известном обзоре физических

свойств кристаллов на основе теллурида висмута [1] компонента  $\chi_{\parallel}$  представлена как магнитная восприимчивость, полученная при ориентации вектора  $\mathbf{H}$  вдоль плоскости скола. На самом деле  $\chi_{\parallel}$  означает параллельную ориентацию вектора  $\mathbf{H}$  относительно оси  $C_3$  [2].

В соответствии с приведенными данными твердые растворы всех исследованных составов являются диамагнетиками, при этом образцы с меньшей концентрацией свободных носителей заряда имеют большую диамагнитную восприимчивость. По мере увеличения процентного содержания  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  в сплаве магнитная восприимчивость уменьшается. При этом уменьшение оказывается не одинаковым для  $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$  (для  $\chi_{\parallel}$  оно составляет примерно 1.85, в то время как для  $\chi_{\perp}$  не превышает 1.2). Вследствие этого уменьшается величина анизотропии магнитной восприимчивости  $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$ , представленная на рис. 3. Из рис. 3 видно, что зависимость  $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$  от состава имеет особенности. Первая — это излом на кривой анизотропии при  $\sim 60$  мол%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , а вторая — исчезновение анизотропии магнитной восприимчивости ( $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} \approx 1$ ) при 80 мол%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Из рис. 3 также видно, что величина анизотропии несколько увеличивается в кристаллах  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Необходимо отметить, что переход в изотропное магнитное состояние происходит в кристаллах, в которых, по данным работы [7], наблюдается резкое увеличение ширины оптической запрещенной зоны от 200 до 300 мэВ. Поскольку переход в изотропное магнитное состояние наблюдается в кристаллах, содержащих  $\sim 80$  мол%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , являющихся наиболее эффективными термоэлектриче-

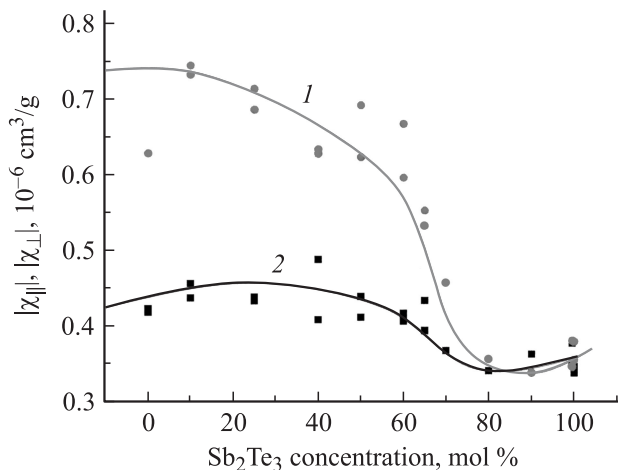
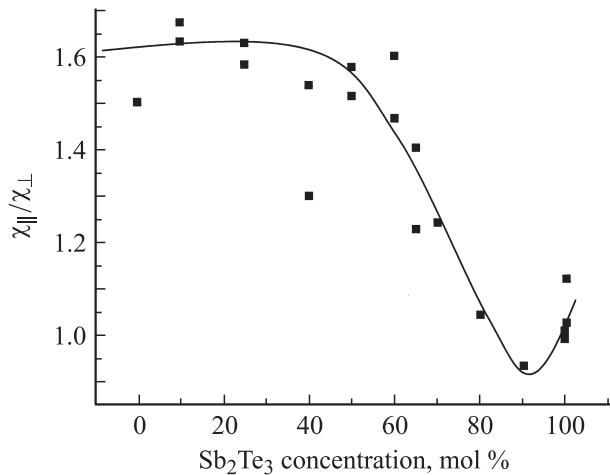


Рис. 2. Зависимость величины магнитной восприимчивости  $\chi_{\parallel}$  (1) и  $\chi_{\perp}$  (2) от содержания  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  в твердом растворе.  $T = 291$  К.



**Рис. 3.** Величина анизотропии магнитной восприимчивости  $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$  в зависимости от содержания  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  в твердом растворе.  $T = 291$  К.

скими материалами в области комнатных температур, эффекты уменьшения анизотропии магнитной восприимчивости и увеличения оптической ширины запрещенной зоны, свидетельствующие о существенных изменениях в электронной системе материала, требуют пристального внимания и всестороннего изучения.

## 5. Анализ экспериментальных результатов

Известно [2], что полная магнитная восприимчивость  $\chi$  кристаллов системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$  может быть представлена в виде суммы вклада ионных остовов  $\chi^G$ , вклада дефектов кристаллической решетки  $\chi^d$ , вклада свободных носителей разряда валентной зоны и зоны проводимости  $\chi^{eh}$ ;

$$\chi = \chi^G + \chi^d + \chi^{eh}. \quad (5)$$

Вклад носителей заряда  $\chi^{eh}$ , в свою очередь, состоит из парамагнитного вклада Паули  $\chi^P$  и диамагнитного вклада Ландау–Пайерлса  $\chi^{LP}$ :  $\chi^{eh} = \chi^P + \chi^{LP}$ .

Как было установлено в работе [2], из температурной зависимости величины магнитной восприимчивости следует, что вкладом  $\chi^d$  в кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  можно пренебречь. Вклады  $\chi^G$  и  $\chi^{eh}$  могут быть сопоставимы по величине, и существует необходимость решения задачи по их разделению. Обычно в полупроводниках при низких температурах концентрация свободных носителей заряда существенно уменьшается, и тогда экспериментальные значения магнитной восприимчивости определяются только  $\chi^G$ . Однако аномалии магнитной восприимчивости, наблюдающиеся в кристаллах сплавов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ , отраженные на рис. 1, заставляют искать более аргументированные подходы для разделения вкладов свободных и связанных носителей заряда.

На первоначальном этапе целесообразно рассмотреть подход, который использовали авторы работы [2] для анализа результатов исследования магнитной восприимчивости кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . В предположении о том, что в кристаллах полупроводников, обладающих определенной долей ионности химической связи, магнитная восприимчивость при низких температурах определяется в основном вкладом ионного остова, а вклад свободных носителей заряда и дефектов решетки не превышает 10% от  $\chi^G$ , мы предприняли расчет величины молярной восприимчивости кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , опираясь на классическую формулу Ланжевена

$$-\chi_{\text{mol}}^G = \frac{N_A e^2}{6mc^2} \sum r_i^2. \quad (6)$$

В уравнении (6)  $N_A$  — постоянная Авогадро,  $r_i$  обозначает расстояние электрона от центра атома,  $e$  и  $m$  — заряд и масса электрона соответственно,  $c$  — скорость света. Преобразуя уравнение (6) исходя из того, что исследуемое вещество содержит два сорта атомов, а следовательно, молярная восприимчивость  $\chi_{\text{mol}} = n\chi_A + d\chi_B$ , получим

$$-\chi_{\text{mol}}^G = \frac{N_A e^2}{6mc^2} \left( n \sum_1^{Z_A} r_i^2 + d \sum_1^{Z_B} r_i^2 \right). \quad (7)$$

Здесь  $\chi_A$  и  $\chi_B$  — магнитные восприимчивости атомов  $A$  и  $B$ , входящих в состав сложной молекулы,  $n$  и  $d$  — количества атомов  $A$  и  $B$  в одном моле.

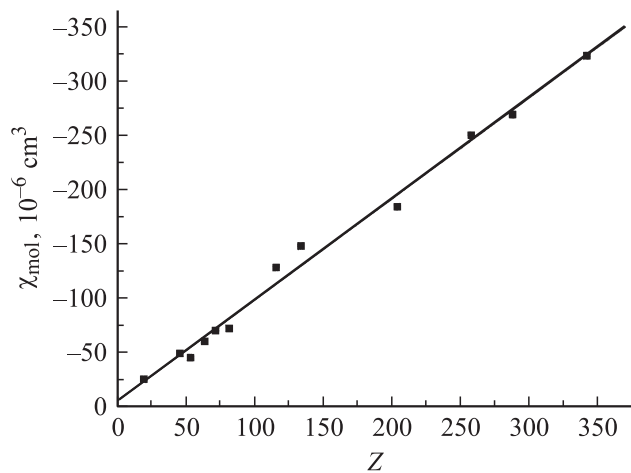
В выражении (7) приближенно можно считать, что сумма, содержащая квадраты радиусов электронных орбит, оказывается пропорциональна числу электронов в атоме с некоторым коэффициентом пропорциональности, из чего следует

$$-\chi_{\text{mol}}^G = \frac{N_A e^2}{6mc^2} (nk_A Z_A + dk_B Z_B), \quad (8)$$

где  $Z_A, Z_B$  — количество электронов в атомах  $A$  и  $B$  соответственно. Вычисление магнитной восприимчивости на основе выражения (8) требует расчета коэффициентов  $k_A$  и  $k_B$ , что представляет значительные трудности. Для упрощения процедуры вычисления можно использовать эмпирическую зависимость молярной восприимчивости  $\chi_{\text{mol}}$  от общего количества электронов  $Z$  в молекуле, наблюдающуюся в полярных полупроводниках и изображенную на рис. 4. Исходя из указанной зависимости можно предположить, что  $k_A = k_B = k$  и, следовательно,

$$-\chi_{\text{mol}}^G = \frac{N_A e^2}{6mc^2} kZ. \quad (9)$$

Такой подход позволил авторам работы [2] показать хорошее соответствие между количеством электронов в молекулах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , ряда других соединений и их молярной восприимчивостью. Так, для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$



**Рис. 4.** Зависимость молярной магнитной восприимчивости ряда полярных полупроводниковых соединений от общего количества электронов в молекуле.

молярная восприимчивость  $\chi_{\text{mol}} = -323 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$ , что соответствует удельной восприимчивости  $\chi = -0.402 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ . Последнее значение в пределах 5% согласуется с экспериментально определенным нами значением  $\chi_{\perp} = -0.418 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ . Для кристаллов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  расчетное значение молярной восприимчивости  $\chi_{\text{mol}} = -250 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$ , что соответствует удельной магнитной восприимчивости  $\chi = -0.398 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ , в то время как в ходе нашего эксперимента получено значение  $\chi_{\perp} = -0.347 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ , что уже на 13% меньше расчетного и выходит за пределы погрешности эксперимента.

Особый интерес представляет поведение  $\chi_{\parallel}$ . Как следует из экспериментальных данных, приведенных в таблице, в кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  величина магнитной восприимчивости  $\chi_{\parallel} = -0.676 \text{ см}^3/\text{г}$ , что значительно превосходит расчетное значение, полученное в соответствии с выражением (9). В то же время величина  $\chi_{\parallel}$  в кристаллах  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  оказывается меньше расчетного значения. Таким образом, наблюдается уменьшение диамагнитной восприимчивости при переходе от  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  к  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , что может быть объяснено двумя факторами: изменением количества электронов, входящих в состав молекулы, и увеличением концентрации свободных носителей заряда. Вследствие существенного различия в величине молярной массы различие в величинах удельной магнитной восприимчивости кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , рассчитанных в соответствии с выражением (9), оказывается незначительным:  $-0.402 \cdot 10^{-6}$  и  $-0.398 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно. Из этого можно сделать вывод о том, что эффект уменьшения величины диамагнитного вклада практически полностью можно отнести на счет увеличения концентрации свободных носителей заряда.

Хорошо известно, что свободные носители заряда обладают парамагнитной восприимчивостью вследствие неравнозначности их парамагнитного ( $\chi^{\text{P}}$ ) и диамаг-

нитного ( $\chi^{\text{LP}}$ ) вкладов. Доминирование парамагнитного вклада и является причиной снижения величины диамагнитной восприимчивости при переходе от кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  к кристаллам  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

## 6. Заключение

Полученные результаты и приведенные оценки позволяют в ходе дальнейшего исследования с более определенных позиций подойти к решению проблемы, связанной с исчезновением анизотропии магнитной восприимчивости и резкого увеличения оптической ширины запрещенной зоны в ряде твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ .

## Список литературы

- [1] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$*  (М., Наука, 1972).
- [2] M. Matyas. *Czechosl. J. Phys.*, **8**, 309 (1958).
- [3] R. Mansfield. *Proc. Phys. Soc.*, **74**, 599 (1960).
- [4] A. Van Itterbeek, N. Van Deynse, C. Herinckx. *Physica*, **32**, 2123 (1966).
- [5] Л.В. Иванова, Ю.В. Гранаткина, Ю.А. Сидоров. *Неорг. матер.*, **35**, 44 (1999).
- [6] В.И. Чечерников. *Магнитные измерения* (М., МГУ, 1963).
- [7] R. Sehr, L.R. Testardi. *J. Phys. Chem. Sol.*, **23**, 1219 (1962).

Редактор Л.В. Шаронова

## Magnetic susceptibility of solid solutions $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$

N.P. Stepanov, A.K. Gilfanov, L.D. Ivanova\*,  
Yu.V. Granatkina\*

Zabaikalsky State Humanitarian Pedagogical University,  
672000 Chita, Russia

\* A.A. Baikov Institute of Metallurgy  
and Material Science,  
Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russia

**Abstract** The magnetic susceptibility of solid solution single crystals  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$  grown by Chokhralsky method and containing 0, 10, 25, 40, 50, 60, 65, 70, 80, 90, 99.5 and 100 mol%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  was investigated. Magnetic susceptibility was determined at  $T = 291 \text{ K}$  for parallel ( $\chi_{\parallel}$ ) and perpendicular ( $\chi_{\perp}$ ) orientations of magnetic field  $\mathbf{H}$  in respect to trigonal axis of crystal  $C_3$ . The concentration dependence of the magnetic susceptibility anisotropy  $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$  was found to be complicated. In crystals with the charge carrier concentration  $p \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  disappearance of the magnetic susceptibility anisotropy was observed. The transition to magnetic isotropy occurs in the solid solutions characterized by sharp increase of width of the optical gap from 200 to 300 meV.