

Магнитная восприимчивость твердых растворов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ ($0 < x < 1$) в диапазоне температур от 2 до 50 К

© Н.П. Степанов[†], В.Ю. Наливкин*, Г.А. Потапов

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

* Читинский государственный университет, 672045 Чита, Россия

(Получена 9 июня 2011 г. Принята к печати 15 июня 2011 г.)

Сверхпроводящий квантовый интерферометр Джозефсона (СКВИД-магнетометр) использован для исследования температурных зависимостей магнитной восприимчивости χ кристаллов твердых растворов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ ($0 < x < 1$) в диапазоне температур от 2 до 50 К, при ориентации вектора напряженности магнитного поля \mathbf{H} по отношению к тригональной оси кристалла C_3 : $\mathbf{H} \parallel C_3$ и $\mathbf{H} \perp C_3$. Установлено, что магнитная восприимчивость ионного остова исследованных образцов равна $\chi^G = -0.35 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, вкладом дефектов кристаллической решетки в магнитную восприимчивость можно пренебречь, а вклад свободных носителей заряда во всем исследованном температурном интервале имеет диамагнитный характер. Показано, что в рамках подхода Паули и Ландау–Пайерлса удается описать вклад свободных носителей заряда в результирующую магнитную восприимчивость и ее анизотропию. В ходе расчета магнитной восприимчивости, выполненного с учетом постоянства концентрации свободных носителей заряда, находящихся в состоянии сильного вырождения, обнаружено, что наблюдается изменение характера температурной зависимости анизотропных эффективных масс от химического состава кристалла. Возможно, что это связано со сложной структурой валентной зоны и ее изменением при увеличении количества Sb_2Te_3 в составе твердого раствора.

1. Введение

Явления переноса в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ исследованы достаточно подробно благодаря большой практической значимости этих материалов для термоэлектрического материаловедения. Вместе с тем наблюдающееся с ростом температуры уменьшение электропроводности, а также аномальное поведение коэффициента Холла, который в Bi_2Te_3 увеличивается с ростом температуры от 100 до 250 К на фоне уменьшения величины термической запрещенной зоны и слабого температурного изменения эффективных масс, указывают на необходимость проведения дополнительных исследований, способных дать информацию о важнейших параметрах электронной системы материала. Одним из таких исследований может явиться изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости, величина которой изменяется в зависимости от концентрации и эффективной массы свободных носителей заряда, но не зависит от интенсивности релаксационных процессов, играющих значительную роль при рассмотрении кинетических явлений. Таким образом, цель данной работы состояла в исследовании температурной зависимости магнитной восприимчивости χ и ее анизотропии в твердых растворах на основе теллуридов висмута и сурьмы, содержащих до 50% Sb_2Te_3 .

2. Обзор исследований магнитной восприимчивости в кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$

Результаты исследования магнитной восприимчивости Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 и твердых растворов системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ изложены в работах [1–3]. В наиболее ранней работе [1] измерения χ проводились на поликристаллических образцах Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 . Было установлено, что в Bi_2Te_3 $\chi = -0.402 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, а в Sb_2Te_3 $\chi = -0.398 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ и не изменяется в интервале температур 100–550 К. Вместе с тем зафиксировано температурное изменение χ для кристаллов PbTe и PbSe от $-0.420 \cdot 10^{-6}$ до $-0.360 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, что позволяет судить о возможностях техники эксперимента. Для интерпретации результатов исследований сделано предположение о том, что диамагнитная восприимчивость Bi_2Te_3 обусловлена кристаллической решеткой и пропорциональна числу электронов в молекуле. Действительно, такой подход, как отмечено в работе [2], применим для обсуждения порядка величины χ , но он не может объяснить анизотропию или температурную зависимость магнитной восприимчивости. Так, на рис. 1 представлены результаты исследования магнитной восприимчивости кристаллов Bi_2Te_3 , отличающихся типом и концентрацией свободных носителей заряда, выполненного авторами работы [2]. Как видно из рисунка, наблюдается отчетливо выраженная анизотропия, а также концентрационная и температурная зависимости магнитной восприимчивости. Анизотропия заключается в зависимости χ от ориентации вектора напряженности магнитного поля \mathbf{H} по отношению к тригональной оси

[†] E-mail: np-stepanov@mail.ru

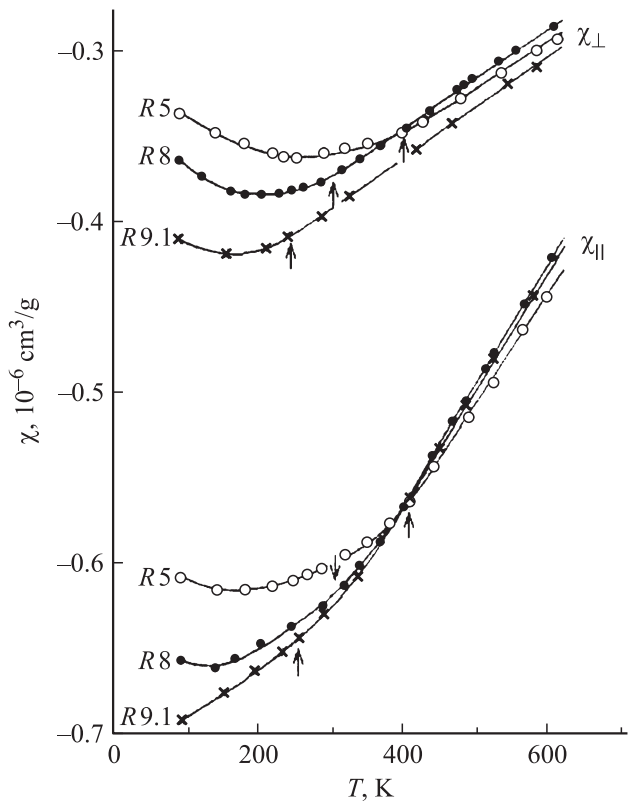


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости кристаллов Bi_2Te_3 , отличающихся типом и концентрацией свободных носителей заряда [2]. Возле кривых указан коэффициент Холла R в $\text{см}^3/\text{Кл}$. Образец с $R = 9.1 \text{ см}^3/\text{Кл}$ — n -типа.

кристалла C_3 . При ориентации $\mathbf{H} \parallel C_3$ определяется χ_{\parallel} , а в случае $\mathbf{H} \perp C_3$ соответственно χ_{\perp} . Первоначально предполагалось, что общий вид температурной зависимости магнитной восприимчивости может быть описан в рамках подхода Ландау–Пайерлса. Однако, начиная с некоторых температур, отмеченных на рис. 1 стрелками, собственная проводимость оказывается сопоставимой с примесной, после чего наблюдается быстрое и практически линейное уменьшение абсолютных значений магнитной восприимчивости, которое, по мнению авторов работы [2], не может быть описано в рамках подхода Ландау–Пайерлса.

В работе [3] была исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости в диапазоне от 1.28 до 293 К шести образцов твердых растворов Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 , содержащих 1 — 0, 2 — 10, 3 — 22.2, 4 — 33.3, 5 — 90 и 6 — 100% Sb_2Te_3 . Для образцов 1, 2, и 4 были получены значения χ , сопоставимые с данными работы [2], слабо изменяющиеся с ростом температуры. Для образца 3 обнаружилось резкое уменьшение диамагнетизма при понижении температуры и переход в парамагнитное состояние при температурах ниже 10 К. В настоящее время природа этого эффекта остается невыясненной.

Таким образом, из приведенного обзора исследований магнитной восприимчивости следует, что их результаты

имеют противоречивый характер и не получили не только количественного, но даже качественного объяснения. В связи с этим существует необходимость исследования магнитных свойств теллуридов висмута и сурьмы с использованием современной экспериментальной техники.

3. Кристаллы и образцы

Исследовались монокристаллы твердых растворов системы Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 , содержащие 10, 25, 50 мол % Sb_2Te_3 , выращенные методом Чохральского в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. В качестве исходных материалов использовались Te , Sb , Bi , содержащие 99.9999 мас% основного вещества. Химический состав выращенных монокристаллов определялся методом атомно-адсорбционной спектрометрии. Качество монокристаллов контролировалось методом рентгеновской дифракционной топографии.

Кристалл Bi_2Te_3 обладает ромбоэдрической структурой с пространственной группой $D_{3d}^5(R3m)$, и его строение можно представить в виде набора слоев, перпендикулярных оси симметрии третьего порядка C_3 . Возможен скол кристалла вдоль указанных слоев, т.е. по плоскости спайности, перпендикулярной C_3 . Исследованные монокристаллы имели толщину 15–20 мм, хорошо выраженные плоскости спайности и массу 200–300 г. Образцы для магнитных измерений вырезались из слитка при помощи электроискровой резки и затем очищались травлением. Характерные размеры образцов для магнитных измерений $2 \times 2 \times 4$ мм.

В данной работе приведены результаты исследования магнитной восприимчивости в диапазоне температур от 2 до 50 К с интервалом 3 К, которые проводились в магнитных полях до 30 кЭ на сверхпроводящем квантовом интерферометре Джозефсона (SQUID-магнетометре) при двух ориентациях вектора напряженности магнитного поля \mathbf{H} по отношению к C_3 ($\mathbf{H} \parallel C_3$ и $\mathbf{H} \perp C_3$). Относительная погрешность измерений не превышает 2%.

4. Экспериментальные результаты

Результаты исследования температурных зависимостей магнитной восприимчивости трех кристаллов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ с $x = 0.2$ (10% Sb_2Te_3) — образец 1, $x = 0.5$ (25% Sb_2Te_3) — образец 2 и $x = 1$ (50% Sb_2Te_3) — образец 3 представлены на рис. 2, из которого видно, что все исследованные кристаллы в температурном интервале от 2 до 50 К обладают диамагнитным откликом. Необходимо отметить, что в кристалле, содержащем 25% Sb_2Te_3 , не обнаружено перехода в парамагнитное состояние, характерного для близкого по составу образца, содержащего 22.2% Sb_2Te_3 , исследованного в работе [3]. В то же время следует заметить, что для всех исследованных образцов наблюдается небольшое уменьшение диамагнетизма при

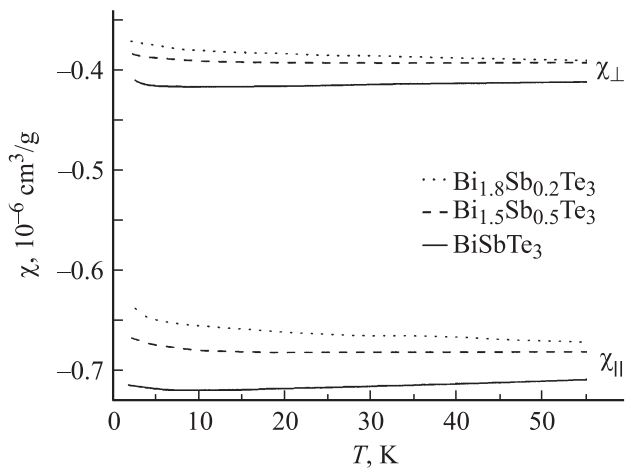


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости кристаллов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$. Концентрация свободных носителей заряда в исследованных образцах указана в таблице.

понижении температуры от 15 до 2 К. Как следует из сравнения рис. 1 и 2, наблюдаются близкие значения величин χ_{\parallel} и χ_{\perp} в области сопоставимых температур. Из рис. 2 видно, что для всех исследованных кристаллов наблюдается ярко выраженная анизотропия магнитной восприимчивости $A_{\text{exp}} = \chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$, причем $|\chi_{\parallel}| > |\chi_{\perp}|$. Величина анизотропии изменяется с ростом температуры.

Рассмотрим зависимость магнитной восприимчивости от состава твердого раствора и концентрации свободных носителей заряда. Увеличение количества Sb_2Te_3 приводит к росту абсолютных значений χ_{\parallel} и χ_{\perp} при низких температурах и изменению характера температурной зависимости χ . В исследованных кристаллах холловская концентрация свободных носителей заряда увеличивается от образца 1 к образцу 3, что отражено в таблице. Как видно из рис. 2, при температуре 2 К диамагнитная восприимчивость (по абсолютной величине) оказывается больше у образцов с более высокой концентрацией дырок, что свидетельствует о диамагнитном характере отклика свободных носителей заряда.

В поведении температурной зависимости магнитной восприимчивости исследованных образцов наблюдаются несколько особенностей. Первая связана с тем, что для всех образцов отмечается увеличение абсолютных значений магнитной восприимчивости при изменении температуры от 2 до 15 К. Вторая особенность связана с тем, что при температурах, больших 15 К, характер температурной зависимости магнитной восприимчивости изменяется от образца к образцу. Так, если для образца, содержащего 10 мол % Sb_2Te_3 , наблюдается увеличение абсолютных значений χ , то для образца, содержащего 25 мол % Sb_2Te_3 , диамагнитная восприимчивость остается практически постоянной, а для образца с 50 мол % Sb_2Te_3 наблюдается ее уменьшение. Третья особенность заключается в том, что независимо от состава твердого раствора на кривых $\chi(T)$ просматривается точка перегиба при температуре 40 К, после

прохождения которой изменяется величина $d\chi/dT$ при сохранении общей тенденции, характерной для данного образца.

5. Анализ экспериментальных результатов

Известно, что полная магнитная восприимчивость χ кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ может быть представлена как сумма вкладов ионного остова χ^G , дефектов кристаллической решетки χ^d , свободных носителей заряда χ^{eh} в следующем виде:

$$\chi = \chi^G + \chi^d + \chi^{eh}. \quad (1)$$

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

Как было установлено в работе [2], вкладом χ^d в кристаллах Bi_2Te_3 можно пренебречь. Об этом же свидетельствуют и результаты опытов, в ходе которых не было зафиксировано изменения величины магнитной восприимчивости кристаллов висмута, подвергавшихся дроблению на все более мелкие фрагменты [4]. Вклады χ^G и χ^{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, как было отмечено Бушем и Моозером [5], определяются только χ^G . Однако в кристаллах Bi_2Te_3 за счет нарушения стехиометрии и примесей с малым потенциалом ионизации концентрация свободных носителей заряда даже при очень низких температурах составляет $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что указывает на необходимость учета их влияния на магнитную восприимчивость. Начиная с $T = 2 \text{ К}$ наблюдается анизотропия магнитной восприимчивости, которая также свидетельствует о влиянии свободных носителей заряда. Следовательно, необходимо каким-либо образом выделить вклад ионного остова χ^G . В связи с этим в начале целесообразно оценить величину χ^G и рассмотреть подход, который использовали авторы работы [1] для анализа результатов исследования магнитной восприимчивости кристаллов Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 . Исходя из предположения о том, что в кристаллах полупроводников, обладающих определенной долей ионности химической связи, магнитная восприимчивость при низких температурах определяется в основном вкладом ионного остова, в работе [1] был предпринят расчет величины молярной восприимчивости кристаллов в Bi_2Te_3 в соответствии с классической формулой Ланжевена:

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

где N_A — постоянная Авогадро, r — средний радиус электронной орбиты, e и m — заряд и масса электрона

Экспериментальные χ_{exp}^{eh} и расчетные χ_{teor}^{eh} значения магнитной восприимчивости свободных носителей заряда в кристаллах твердых растворов (Bi_{2-x}Sb_x)Te₃ (0 < x < 1) для двух ориентаций вектора напряженности магнитного поля **H** по отношению к C₃ (**H** ⊥ C₃ и **H** || C₃) в зависимости от температуры

| T, К | Образец 1. Bi _{1.8} Sb _{0.2} Te ₃ , p = 0.8 · 10 ¹⁹ см ⁻³ | | | | Образец 2. Bi _{1.5} Sb _{0.5} Te ₃ , p = 1.2 · 10 ¹⁹ см ⁻³ | | | | Образец 3. BiSbTe ₃ , p = 1.8 · 10 ¹⁹ см ⁻³ | | | |
|------|--|---|--|---|--|---|--|---|--|---|--|---|
| | $\chi_{\text{exp}\perp}^{eh}$, 10 ⁻⁶ см ³ /Г | $\chi_{\text{teor}\perp}^{eh}$, 10 ⁻⁶ см ³ /Г | $\chi_{\text{exp}\parallel}^{eh}$, 10 ⁻⁶ см ³ /Г | $\chi_{\text{teor}\parallel}^{eh}$, 10 ⁻⁶ см ³ /Г | $\chi_{\text{exp}\perp}^{eh}$, 10 ⁻⁶ см ³ /Г | $\chi_{\text{teor}\perp}^{eh}$, 10 ⁻⁶ см ³ /Г | $\chi_{\text{exp}\parallel}^{eh}$, 10 ⁻⁶ см ³ /Г | $\chi_{\text{teor}\parallel}^{eh}$, 10 ⁻⁶ см ³ /Г | $\chi_{\text{exp}\perp}^{eh}$, 10 ⁻⁶ см ³ /Г | $\chi_{\text{teor}\perp}^{eh}$, 10 ⁻⁶ см ³ /Г | $\chi_{\text{exp}\parallel}^{eh}$, 10 ⁻⁶ см ³ /Г | $\chi_{\text{teor}\parallel}^{eh}$, 10 ⁻⁶ см ³ /Г |
| 2 | -0.021 | -0.023 | -0.280 | -0.283 | -0.035 | -0.035 | -0.317 | -0.317 | -0.045 | -0.046 | -0.310 | -0.310 |
| 10 | -0.030 | -0.030 | -0.300 | -0.301 | -0.041 | -0.042 | -0.329 | -0.329 | -0.053 | -0.054 | -0.316 | -0.316 |
| 25 | -0.035 | -0.034 | -0.312 | -0.311 | -0.043 | -0.044 | -0.331 | -0.331 | -0.052 | -0.053 | -0.315 | -0.315 |
| 30 | -0.036 | -0.035 | -0.314 | -0.313 | -0.043 | -0.044 | -0.330 | -0.331 | -0.051 | -0.051 | -0.315 | -0.316 |
| 40 | -0.039 | -0.039 | -0.316 | -0.316 | -0.043 | -0.044 | -0.330 | -0.331 | -0.050 | -0.050 | -0.313 | -0.314 |
| 50 | -0.040 | -0.040 | -0.320 | -0.320 | -0.043 | -0.045 | -0.330 | -0.331 | -0.050 | -0.050 | -0.311 | -0.312 |

Примечание. Для каждого образца приведены холловские концентрации дырок. Восприимчивость ионного остова $\chi^G = -0.350 \cdot 10^{-6}$ см³/Г. Значения эффективных масс m_{\perp}^* и m_{\parallel}^* , использованных при расчете χ_{teor}^{eh} в соответствии с выражениями (6) и (7), отражены на рис. 3.

соответственно, c — скорость света. В выражении (2) приближенно можно считать, что сумма, содержащая квадраты радиусов электронных орбит, оказывается пропорциональна числу электронов в атоме с некоторым коэффициентом пропорциональности k :

$$-\chi_{\text{mol}}^G = \frac{N_A e^2}{6mc^2} kZ. \quad (3)$$

Для упрощения процедуры вычисления можно воспользоваться эмпирической зависимостью χ_{mol} от общего количества электронов Z в молекуле, наблюдающейся в полярных полупроводниках и представляющей собой практически прямую пропорцию между количеством электронов в молекуле и молярной восприимчивостью. Описанный подход позволил показать хорошее соответствие между количеством электронов в молекулах Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 и их молярной восприимчивостью [1]. Так, в Bi_2Te_3 $Z = 322$ и молярная восприимчивость $\chi_{\text{mol}} = -322 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$, что соответствует значению удельной восприимчивости $\chi = -0.4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, хорошо согласующемуся с результатами экспериментальных исследований, выполненных на поликристаллах [1], и исследований χ_{\perp} , выполненных на кристаллах [2]. Тем не менее полученное таким образом значение $\chi^G = -0.4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ имеет оценочный характер и не может быть использовано в количественных расчетах.

Как следует из рис. 2, при понижении температуры от 15 до 2 К величина диамагнитной восприимчивости всех исследованных кристаллов уменьшается. Минимальные значения магнитной восприимчивости, наблюдающиеся на рис. 2, соответствуют $\chi_{\perp}^{\perp} = -0.37 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, что в соответствии с подходом Буша–Моозера может оказаться ближе к истинному значению χ^G , чем $\chi = -0.4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, в том случае, если вклад свободных носителей заряда носит диамагнитный характер. То, что это так, подтверждается наблюдающейся закономерностью, в соответствии с которой увеличение концентрации свободных носителей заряда от образца 1 к образцу 3 приводит к росту диамагнетизма при $T = 2 \text{ К}$, который не может быть связан с изменением χ^G и, вероятнее всего, обусловлен увеличением концентрации дырок, обладающих диамагнитной восприимчивостью. Кроме того, как следует из рис. 2, величина $\chi_{\parallel} = -0.679 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, что значительно превосходит расчетное значение χ^G , полученное в соответствии с выражением (3), имеющим изотропный характер и не способным объяснить наблюдающейся анизотропии. Можно предположить, что и за анизотропию магнитной восприимчивости также отвечают свободные носители заряда, обладающие диамагнитным откликом и, таким образом, увеличивающие абсолютные значения χ_{\parallel} по сравнению с χ^G . В связи с вышеизложенным для определения χ^G оказывается необходим расчет вклада свободных носителей заряда χ^{eh} в магнитную восприимчивость и его анизотропии $\chi_{\parallel}^{eh}/\chi_{\perp}^{eh}$.

Для описания вклада χ^{eh} воспользуемся выражением, полученным в рамках подхода Паули и Лан-

дау–Пайерлса. Так, парамагнитная восприимчивость вырожденного газа свободных носителей заряда в параболическом приближении описывается выражением Паули:

$$\chi = \frac{3^{1/3}}{\pi^{4/3}} \frac{\mu_B^2 m^* n^{1/3}}{\hbar^2} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\xi_0} \right) \right], \quad (4)$$

в котором магнетон Бора $\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-21} \text{ эрг/Гс}$, постоянная Планка $\hbar = 1.055 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}$, m^* и n — эффективная масса и концентрация свободных носителей заряда, k — постоянная Больцмана, ξ_0 — энергия химического потенциала. Выражение в скобках характеризует температурную зависимость магнитной восприимчивости, которой при низких температурах можно пренебречь. Известно, что независимо от степени вырождения диамагнитная составляющая магнитной восприимчивости свободных носителей заряда, описываемая в рамках подхода Ландау–Пайерлса, в $(1/3)(m_0/m^*)^2$ раза отличается от парамагнитной составляющей Паули, вследствие чего суммарная восприимчивость изотропных носителей заряда будет определяться выражением

$$\chi^{eh} = \frac{3^{1/3}}{\pi^{4/3}} \frac{\mu_B^2 m^* n^{1/3}}{\hbar^2} \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0}{m^*} \right)^2 \right], \quad (5)$$

где m_0 — масса свободного электрона. Несложно показать, что в зависимости от величины эффективной массы свободных носителей заряда результирующая магнитная восприимчивость χ^{eh} может быть как пара-, так и диамагнитной. Если эффективные массы носителей заряда меньше $0.577m_0$, то результирующая χ^{eh} будет являться диамагнитной, и наоборот. Таким образом, величина соотношения между диа- и парамагнитными составляющими может изменяться вслед за изменением эффективных масс носителей заряда, независимо от степени их вырождения.

Расчет значений χ_{\perp}^{eh} и χ_{\parallel}^{eh} должен выполняться с учетом анизотропии эффективных масс [6]. В связи с чем выражение (5) должно быть переписано в следующем виде:

$$\chi_{\perp}^{eh} = \frac{3^{1/3}}{\pi^{4/3}} \frac{\mu_B^2 m_{\perp}^* n^{1/3}}{\hbar^2} \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0}{m_{\perp}^*} \right)^2 \right], \quad (6)$$

$$\chi_{\parallel}^{eh} = \frac{3^{1/3}}{\pi^{4/3}} \frac{\mu_B^2 m_{\parallel}^* n^{1/3}}{\hbar^2} \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0}{m_{\parallel}^*} \right)^2 \right]. \quad (7)$$

В выражениях (6) и (7) фигурируют значения эффективных масс восприимчивости m_{\perp}^* и m_{\parallel}^* , рассчитываемые в рамках шестиэллипсоидальной модели Дрэббла–Вольфа следующим образом:

$$\frac{1}{m_{\parallel}^*} = \frac{\alpha_{33}}{m_0}, \quad \frac{1}{m_{\perp}^*} = \frac{1}{2m_0} (\alpha_{11} + \alpha_{22}), \quad (8)$$

где $\alpha_{11} = c^2\alpha_1 + s^2\alpha_3$; $\alpha_{22} = \alpha_2$; $\alpha_{33} = s^2\alpha_1 + c^2\alpha_3$, $c = \cos \nu$, $s = \sin \nu$, а ν — угол наклона эллипсоида, центрированного на плоскости отражения xOz , к оси

кристалла у [7]. Ось C_3 направлена вдоль z . В $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ угол $\nu \approx 24^\circ$. Подстановка компонент тензора эффективных масс для $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ $1/\alpha_1 = m_0/m_1 = 0.43$, $1/\alpha_2 = m_0/m_2 = 0.048$, $1/\alpha_3 = m_0/m_3 = 0.19$ в выражение (8) позволяет получить $m_\perp^* = 0.09m_0$, $m_\parallel^* = 0.22m_0$. В кристаллах твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ указанные массы могут незначительно изменяться, например, вследствие изменения угла наклона эллипсоидов. Таким образом, поскольку m_\perp^* и m_\parallel^* оказываются значительно меньше $0.577m_0$, то χ_\perp^{eh} и χ_\parallel^{eh} будут обладать диамагнитным характером, что подтверждает выводы, сделанные при первоначальном анализе экспериментальных данных.

Подстановка анизотропных эффективных масс носителей заряда в выражения (6) и (7) позволяет оценить величину анизотропии и $\chi_\parallel^{eh}/\chi_\perp^{eh} \approx 6.26$ и произвести уточнение значения восприимчивости ионного остова χ^G . Действительно, значение $\chi_\parallel^{eh}/\chi_\perp^{eh} \approx 6.26$ оказывается намного больше величины анизотропии, наблюдающейся в ходе эксперимента, например, для кристалла 1 $\chi_\parallel/\chi_\perp \approx 1.7$. Однако, если рассмотреть отношение $\chi_\parallel/\chi_\perp = (\chi_\parallel^{eh} + \chi^G)/(\chi_\perp^{eh} + \chi^G)$, то тогда подстановка значений $m_\perp^* = 0.09m_0$, $m_\parallel^* = 0.22m_0$ в выражения (6) и (7), а также использование значения $\chi^G = -0.35 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ позволяет получить наблюдаемую анизотропию магнитной восприимчивости, равную 1.7. Это позволяет утверждать, что восприимчивость ионного остова $\chi^G = -0.35 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, что по абсолютной величине несколько меньше суммарного значения $\chi_\perp = -0.37 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ образца 1 при $T = 2 \text{ К}$, отличающегося минимальной концентрацией свободных носителей заряда. Таким образом, определив величину вклада χ^G и полагая, что его величина изотропна и не зависит от температуры, в соответствии с выражением $\chi^{eh} = \chi - \chi^G$ можно рассчитать $\chi_{\text{exp}\parallel}^{eh}$ и $\chi_{\text{exp}\perp}^{eh}$, где индекс exp означает, что данные значения следуют из эксперимента. Результаты такого расчета для ряда температур представлены в таблице.

Далее, в соответствии с выражениями (6) и (7) выполним расчет $\chi_{\text{теор}\parallel}^{eh}$ и $\chi_{\text{теор}\perp}^{eh}$ при $T = 2 \text{ К}$, используя холловские концентрации носителей заряда и варьируя эффективные массы m_\perp^* и m_\parallel^* , до достижения наилучшего совпадения $\chi_{\text{теор}\parallel,\perp}^{eh}$ с $\chi_{\text{exp}\parallel,\perp}^{eh}$. Результаты расчета $\chi_{\text{теор}\parallel}^{eh}$ и $\chi_{\text{теор}\perp}^{eh}$ также представлены в таблице, из которой видно, что удается добиться достаточно хорошего согласования экспериментальных и расчетных значений при использовании холловских концентраций и эффективных масс, соответствующих как шестизеллипсоидальной модели Драббла–Вольфа [7], так и результатам экспериментальных работ, выполненных на аналогичных кристаллах [8]. Таким образом, можно утверждать, что в рамках подхода Паули и Ландау–Пайерлса, при корректном учете χ^G , возможно описание наблюдаемых абсолютных значений магнитной восприимчивости и ее анизотропии. Это обстоятельство дает возможность использовать модельный расчет $\chi_{\text{теор}\parallel}^{eh}$ с целью интерпретации температурных зависимостей $\chi_{\text{exp}\parallel}^{eh}(T)$ и $\chi_{\text{exp}\perp}^{eh}(T)$.

В ходе первичного анализа экспериментальных данных было отмечено, что температурная зависимость магнитной восприимчивости исследованных образцов содержит ряд особенностей, первой из которых является увеличение диамагнитной восприимчивости, наблюдающееся в диапазоне от 2 до 15 К. В соответствии с уравнениями (6) и (7) это может быть обусловлено либо увеличением концентрации носителей заряда, либо уменьшением эффективных масс, поскольку при $m^* \ll m_0$ выражения в скобках, фигурирующие в (6) и (7), играют доминирующую роль. Последовательно рассмотрим каждый из перечисленных факторов.

Увеличение концентрации в диапазоне температур от 2 до 15 К можно связать с активацией примеси, имеющей низкий потенциал ионизации. Так, расчет показывает, что для образца 1 достаточно изменения концентрации от $0.5 \cdot 10^{19}$ до $0.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, т.е. в ~ 1.2 раза, для того чтобы обеспечить наблюдаемый рост диамагнетизма при неизменной эффективной массе носителей заряда. Это вполне соответствует количеству примесных атомов, находящихся в единице объема кристалла, так как используя исходный материал, содержащий 99.9999 мас % основного вещества, получим, что на каждые 10^4 атомов основного вещества приходится один атом примеси, что, например, для Bi_2Te_3 дает концентрацию примеси $0.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Основная часть примесных центров, по всей видимости, ионизирована изначально, так как в соответствии с широко распространенными представлениями примесная зона перекрывается с зоной проводимости, вследствие чего энергия активации стремится к нулю. Однако могут существовать и глубоко лежащие примесные уровни, активация носителей с которых происходит при достаточно низких температурах. Косвенным подтверждением того, что изменение χ в диапазоне температур от 2 до 15 К может быть обусловлено ионизацией примесных уровней, является изотропный характер возрастания магнитной восприимчивости, а также наблюдаемая на рис. 2 закономерность изменения $d\chi/dT$, свидетельствующая о наступлении насыщения с ростом температуры, что может быть обусловлено полной ионизацией примеси. К сожалению, в литературе практически отсутствуют данные относительно поведения коэффициента Холла в диапазоне от 2 до 15 К. В основном измерения проводятся при охлаждении до $T = 10 \text{ К}$ либо до еще более высоких температур, при которых коэффициент Холла перестает зависеть от температуры. Таким образом, требуются дополнительные исследования температурных зависимостей концентрации носителей заряда в рассматриваемом диапазоне температур с целью дальнейшей достоверной интерпретации поведения температурной зависимости магнитной восприимчивости. В связи с этим будем исходить из того, что при низких температурах носители заряда находятся в сильно вырожденном состоянии, их концентрация не изменяется с температурой и равна холловской. С учетом этого был произведен расчет $\chi_{\text{теор}\parallel}^{eh}$ и $\chi_{\text{теор}\perp}^{eh}$ для ряда температур, в ходе которого эффективные массы m_\perp^* и m_\parallel^* варьировались до достижения

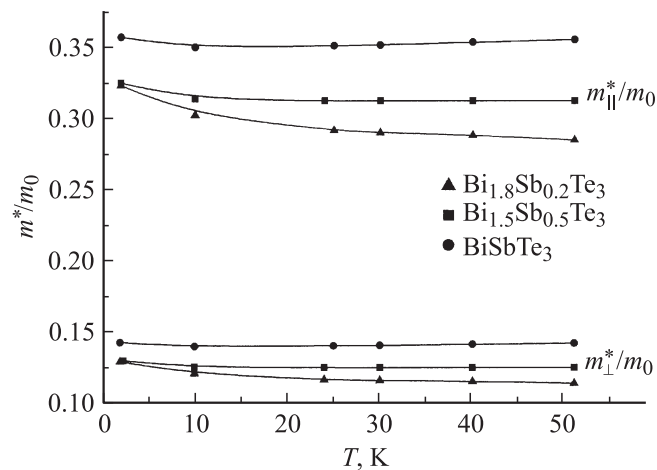


Рис. 3. Температурные зависимости анизотропных эффективных масс носителей заряда кристаллов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$, полученные в результате модельного расчета вклада свободных носителей заряда в магнитную восприимчивость, при условии независимости концентрации дырок от температуры.

наилучшего совпадения $\chi_{\text{теор}}^{eh}$ с $\chi_{\text{эксп}}^{eh}$. Результаты расчета представлены в таблице, а динамика изменения эффективных масс в зависимости от температуры отражена на рис. 3. Как видно из рис. 3, в диапазоне температур от 15 до 50 К наблюдается переход от уменьшения эффективных масс с ростом температуры, характерный для образца 1, к увеличению, характерный для образца 3.

Интерпретация увеличения эффективных масс с ростом температуры не вызывает особых затруднений. Результаты исследования температурных зависимостей термоэдс и электропроводности свидетельствуют о том, что эффективная масса электронов и дырок и в n - и в p -типе Bi_2Te_3 изменяется с температурой по закону $m^* \propto T^s$, где $s = 0.17$ [7]. Рост эффективной массы с температурой может быть обусловлен тепловым расширением и гармоническими колебаниями решетки, а также непараболическостью энергетического спектра носителей заряда. В связи с этим температурная зависимость магнитной восприимчивости кристалла 3 в диапазоне температур от 15 до 50 К, обусловленная ростом эффективных масс, может быть связана с указанными обстоятельствами.

В то же время уменьшение эффективных масс, наиболее отчетливо просматривающееся для образца 1, указывает на существование некоего фактора, влияние которого либо постепенно исчезает по мере увеличения количества Sb_2Te_3 в составе твердого раствора, либо маскируется действием других, связанных с увеличением эффективной массы. На возможность существования фактора, обуславливающего уменьшение эффективных масс с ростом температуры, указывают и результаты работы [9], в которой исследовались температурные зависимости кинетических коэффициентов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ n -типа. Было отмечено, что анализ данных, полученных в ходе исследования, выполненный в рамках однозонной

параболической модели с независимой от температуры концентрацией электронов, дает слабое монотонное падение m^* с ростом температуры. Изучение закономерностей изменения данного фактора в зависимости от концентрации носителей заряда привело авторов работы [9] к выводу о том, что наиболее вероятной причиной аномального поведения эффективной массы является сложная структура энергетического спектра носителей заряда. Действительно, хорошо известно, что интерпретация температурных зависимостей кинетических коэффициентов как в n - так и в p -типе Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 во многих случаях связана с использованием представлений о сложном характере структуры зоны проводимости и валентной зоны, содержащих подзоны легких и тяжелых носителей заряда. Например, интерпретация наблюдающегося при увеличении температуры твердых растворов Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 аномального роста коэффициента Холла [7]. Таким образом, возможно, что и наблюдаемая на рис. 3 динамика температурной зависимости эффективных масс образца 1 связана со сложной зонной структурой валентной зоны, содержащей два неэквивалентных экстремума, отличающихся величиной эффективных масс носителей заряда.

6. Заключение

В заключение необходимо отметить, что достоверная интерпретация температурных зависимостей магнитной восприимчивости возможна только при использовании результатов дополнительных исследований, выполненных на тех же кристаллах. В ходе этих исследований должны независимым образом определяться физические величины, так же как и χ , зависящие от концентрации и эффективных масс свободных носителей заряда, но не зависящие от интенсивности релаксационных процессов, необходимость учета которых автоматически привлечет большую долю неопределенности. В этом случае решение системы независимых уравнений, описывающих, например, температурную зависимость магнитной восприимчивости и плазменных частот, обусловленных свободными носителями заряда, позволило бы однозначно установить закономерности изменения концентрации носителей заряда от температуры, а следовательно, и более определенно говорить о наличии и свойствах дополнительных экстремумов валентной зоны и зоны проводимости.

Работа выполнена в рамках реализации АВЦП „Развитие научного потенциала высшей школы“.

Список литературы

- [1] M. Matyas. Czechosl. J. Phys., **8**, 309 (1958).
- [2] R. Mansfield. Proc. Phys. Soc., **74**, 599 (1960).
- [3] A. Van Itterbeek, N. Van Deynse, C. Herinckx. Physica, **32**, 2123 (1966).
- [4] В.И. Коришев. Автореф. канд. дис. (Л., ЛГПИ им. А.И. Герцена, 1972).

- [5] O. Busch, E. Mooser. *Helv. Phys. Acta*, **26**, 611 (1953).
- [6] М.П. Заячковский, Д.М. Берча, И.Ф. Заячковская. *УФН*, **23**, 1119 (1978).
- [7] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972).
- [8] M. Storder, M. Stolzer, H. Sobota, V. Riedel. *Phys. Status Solidi B*, **150**, 165 (1988).
- [9] П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, М.И. Федоров, Д.А. Пшенай-Серевин, Ю.И. Равич, В.В. Компаниец, В.А. Чистяков. *ФТП*, **39**, 1059 (2005).

Редактор Т.А. Полянская

Magnetic susceptibility of solid solutions of $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ ($0 < x < 1$) in the temperature range from 2 to 50 K

N.P. Stepanov, V.U. Nalivkin*, G.A. Potapov

Chernyshevsky Transbaikal State
Humanitarian Pedagogical University,
672000 Chita, Russia

* Chita State University,
672045 Chita, Russia

Abstract Superconducting quantum interferometer Josephson junction (SQUID magnetometer) was used to study the temperature dependence of magnetic susceptibility χ crystals of $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ ($0 < x < 1$) at temperatures ranging from 2 to 50 K, with the orientation of the magnetic field \mathbf{H} for C_3 with respect to the trigonal crystal axis C_3 $\mathbf{H} \parallel C_3$, and $\mathbf{H} \perp C_3$. $\chi^G = -0.35 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ — the contribution of lattice defects in the magnetic susceptibility can be neglected, and the contribution of free charge carriers in the entire temperature range, has a diamagnetic character, χ^G was established that the magnetic susceptibility of the ionic core of the samples. It is shown that the approach the Pauli and Landau–Peierls possible to describe the contribution of free carriers in the resultant magnetic susceptibility and its anisotropy. In the calculation of magnetic susceptibility, taking into account the constancy of the concentration of free carriers in the state of strong degeneracy, we found that the observed changes in temperature dependence of the anisotropic effective masses on the chemical composition of the crystal. Perhaps this is due to the complex structure of the valence band and its variation with increasing number of Sb_2Te_3 in the solid solutions.