

УДК 621.317.412
ББК В3

Николай Петрович Степанов,
доктор физико-математических наук, профессор,
Забайкальский государственный гуманитарно-педагогический университет
им. Н. Г. Чернышевского (Чита, Россия) e-mail: np-stepanov@mail.ru
Вячеслав Юрьевич Наливкин,
аспирант,
Забайкальский государственный университет (Чита, Россия),
e-mail: ls-slava@mail.ru

**Анизотропия магнитной восприимчивости твёрдых растворов
($\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x < 1$)) в диапазоне температур от 2 до 50 К**

Сверхпроводящий квантовый интерферометр Джозефсона (СКВИД магнетометр) использован для исследования температурных зависимостей магнитной восприимчивости χ кристаллов твёрдых 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 напряжённости магнитного поля H по отношению к тригональной оси кристалла C_3 $H||C_3$ и $H\perp C_3$. Установлено, что магнитная восприимчивость ионного остова исследованных образцов $\chi^G = -0,35 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, вкладом дефектов кристаллической решётки в магнитную восприимчивость можно пренебречь, а вклад свободных носителей заряда, во всём исследованном температурном интервале, имеет диамагнитный характер. Показано, что в рамках подхода Паули и Ландау-Пайерлса удаётся описать вклад свободных носителей заряда в результирующую магнитную восприимчивость и её анизотропию. В ходе расчёта магнитной восприимчивости, выполненного с учётом 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 её изменением при увеличении количества Sb_2Te_3 в составе твёрдого раствора.

Ключевые слова: магнитная восприимчивость кристаллов, твёрдый раствор, концентрация, эффективная масса, анизотропия.

Nikolay Petrovich Stepanov,
Doctor of Physics and Mathematics, Professor,
Zabaikalsky State Humanitarian and Pedagogical University
named after N.G. Chernyshevsky (Chita, Russia), e-mail: np-stepanov@mail.ru
Vyacheslav Yurievich Nalivkin,
Graduate Student,
Trans-Baikal State University (Chita, Russia), e-mail: ls-slava@mail.ru

**Anisotropy of 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**

The Josephson junction superconducting quantum interferometer (SQUID magnetometer) was used to study the temperature dependence of magnetic susceptibility χ of crystals of solid solutions ($\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$) ($0 < x < 1$) at temperatures ranging from 2 to 50 K, with the orientation of the magnetic field vector H for C_3 with respect to the trigonal crystal axis $C_3H||C_3$, and $\perp C_3$. The article shows that the magnetic susceptibility of the ionic core of the studied samples $G = -0,3510^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$, 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. The article shows that using the approach of Pauli and Landau-Peierls it is possible to describe the contribution of free carriers to 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 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 solution.

Keywords: crystal magnetic susceptibility, solid solution, concentration, effective mass, anisotropy.

Введение

Явления переноса в твёрдых растворах $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ 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 запрещённой зоны и слабого температурного изменения эффективных масс, указывает 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 от концентрации и эффективной массы свободных носителей заряда, но не зависит от интенсивности релаксационных процессов, играющих значительную роль при рассмотрении кинетических явлений. Таким образом, целью настоящей работы явилось исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости χ и её анизотропии в твердых растворах на основе теллуридов висмута и сурьмы, содержащих до 50 процентов Sb_2Te_3 .

Обзор исследований магнитной восприимчивости в кристаллах $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$

Результаты исследования магнитной восприимчивости Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 и твёрдых растворов системы $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ изложены в работах [6; 7; 8]. В наиболее ранней работе [8] 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. При интерпретации результатов исследований было сделано предположение о том, что диамагнитная восприимчивость Bi_2Te_3 обусловлена кристаллической решёткой и пропорциональна числу электронов в молекуле. Действительно, такой подход, как отмечено в работе [7], 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 [7]. Как видно из рисунка, наблюдается отчётливо выраженная анизотропия, а также концентрационная и температурная зависимость магнитной восприимчивости. Анизотропия заключается в зависимости χ от ориентации вектора напряжённости магнитного поля H по отношению к тригональной оси кристалла C_3 . При ориентации $H||C_3$ определяется $\chi_{||}$, а в случае $H \perp C_3$ соответственно χ_{\perp} . В работе [6] была исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости в диапазоне от 1,28 до 293 К шести образцов твёрдых растворов $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$, содержащих №1 – 0, №2 – 10, №3 – 22,2, №4 – 33,3, №5 – 90 и №6 – 100 процентов Sb_2Te_3 . Для образцов №1, №2 и №4 были получены значения χ , сопоставимые с данными работы [7], 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.

Кристаллы и образцы

Исследовались монокристаллы твёрдых 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 массовых % основного вещества. Химический состав выращенных монокристаллов определялся методом атомно-адсорбционной спектрометрии. Качество монокристаллов контролировалось методом рентгеновской дифракционной топографии.

Кристалл Bi_2Te_3 имеет ромбоэдрическую структуру с пространственной группой D^5_{3d} ($R3m$) и его строение можно представить в виде набора слоёв, перпендикулярных оси симметрии третьего

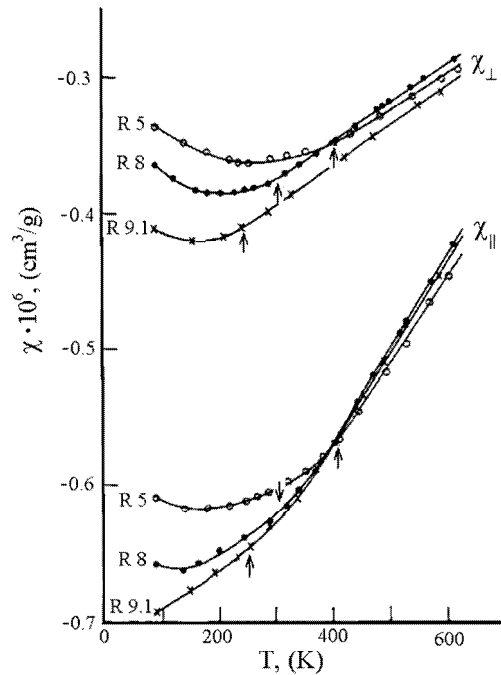


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости кристаллов Bi_2Te_3 , отличающихся типом и концентрацией свободных носителей заряда [1]. Возле кривых указан коэффициент Холла R . Образец с $R = 9, 1$, n -типа

порядка C_3 . Возможен скол кристалла вдоль указанных слоёв, 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 напряжённости магнитного поля H по отношению к C_3 ($H \parallel C_3$ и $H \perp C_3$). Относительная погрешность измерений не превышает 0,2 %.

Экспериментальные результаты

Результаты исследования температурных зависимостей магнитной восприимчивости трёх кристаллов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ с $x = 0, 2$ – образец № 1, $x = 0, 5$ – образец № 2 и $x = 1$ – 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 процента Sb_2Te_3 , исследованного в работе [6]. В то же время, следует заметить, что для всех исследованных образцов наблюдается небольшое уменьшение диамагнетизма при понижении температуры от 15 до 2 К. Как следует из сравнения рис. 1 и рис. 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. Величина анизотропии изменяется с ростом температуры.

Рассмотрим зависимость магнитной восприимчивости от состава твёрдого 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. Как видно из рис. 2, при температуре 2 К диамагнитная восприимчивость оказывается больше у образцов с более высокой концентрацией дырок, что свидетельствует о диамагнитном характере отклика свободных носителей заряда.

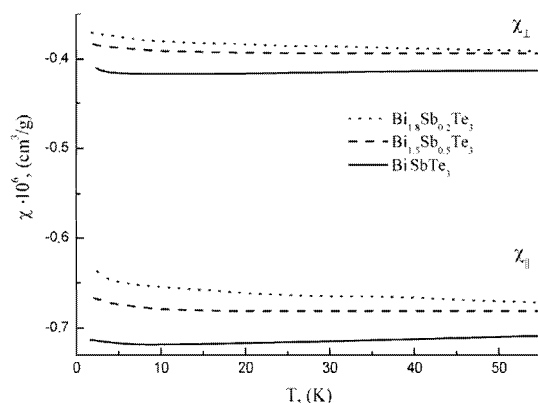


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости кристаллов $(\text{Bi}_2 - x\text{Sb}_x)\text{Te}_3$. Концентрация свободных носителей заряда указана в таблице

В поведении температурной зависимости магнитной восприимчивости исследованных образцов наблюдается ряд 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 остаётся практически постоянной, а для образца с 50 мол. % Sb_2Te_3 наблюдается её уменьшение. Третья особенность заключается в том, что независимо от состава твёрдого 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.

Анализ экспериментальных результатов

Известно, что полная магнитная восприимчивость χ кристаллов твёрдых растворов Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 может быть представлена как сумма вкладов ионного остова χ^G , дефектов кристаллической решётки χ^d , свободных носителей заряда χ^{eh} . 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 [7], 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 всё более мелкие фрагменты [4]. Вклады χ^G и χ^{eh} могут быть сопоставимы по величине, поэтому 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 счёт 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 учёта 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 [8] для анализа результатов исследования магнитной восприимчивости кристаллов Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 . Исходя из предположения о том, что в кристаллах полупроводников, обладающих определённой долей ионности химической связи, магнитная восприимчивость при низких температурах определяется, в основном, вкладом ионного остова, в работе [8] был предпринят расчёт величины молярной восприимчивости кристаллов в Bi_2Te_3 , в соответствии с классическим подходом Ланжевена.

Для упрощения процедуры вычисления можно воспользоваться эмпирической зависимостью χ_{mol} от общего количества электронов Z в молекуле, наблюдающуюся в полярных полупроводниках и представляющую 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 [8]. Так в Bi_2Te_3 $Z = 322$ и молярная восприимчивость $\chi_{mol} = -322 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$, 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 [8], и исследований χ_{\perp} , выполненных на кристаллах [7]. 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 расчётах.

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 $\chi_{\perp} = -0,37 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, 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 этого, как следует из рис. 2, величина $\chi_{\perp} = -0,679 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, что значительно превосходит расчётное 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_{\perp} по сравнению с χ^G . В связи с вышеизложенным, для определения χ^G оказывается необходим расчёт вклада свободных носителей заряда χ^{eh} в магнитную восприимчивость и его анизотропии $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$.

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

Расчёт значений χ_{\perp}^{eh} и χ_{\parallel}^{eh} должен выполняться с учётом анизотропии эффективных масс [2]. Значения эффективных масс восприимчивости m_{\perp}^* и m_{\parallel}^* , рассчитываемые в рамках шестизеллипсоидальной модели Дрэббл-Вольфа. Подстановка компонент тензора эффективных масс для $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ $1/\alpha_1 = m_0/m_1 = 0,43$; $1/\alpha_2 = m_0/m_2 = 0,048$; $1/\alpha_3 = m_0/m_3 = 0,19$ позволяет получить $m_{\perp}^* = 0,09m_0$, $m_{\parallel}^* = 0,22m_0$. В кристаллах твёрдых 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 $\chi_{\parallel}^{eh}/\chi_{\perp}^{eh} \approx 6,26$ 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 $m_{\perp}^* = 0,09m_0$ и $m_{\parallel}^* = 0,22m_0$ 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 значения $\chi^G = -0,37 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ образца № 1 при $T = 2 \text{ К}$, отличающегося минимальной концентрацией

свободных носителей заряда. Таким образом, определив величину вклада χ^G , возможно описание наблюдаемых абсолютных значений магнитной восприимчивости и её анизотропии.

Список литературы

1. Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов И. А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука, 1972.
2. Заячковский М. П., Берча Д. М., Заячковская И. Ф. Влияние эффектов слоистости на магнитную восприимчивость кристаллов BiTeJ // УФН. 1978. № 23. С. 1119–1121.
3. Константинов П. П., Прокофьева Л. В., Федоров М. И. Кинетические коэффициенты $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ в двухзонной модели электронного спектра // ФТП. 2005. №39. С. 1059.
4. Коришев В. И. Магнитная восприимчивость сплавов висмут-сурьма легированных оловом и теллуром в интервале температур от 77 до 300 К.: дис. канд. ... ф.-м. наук. Ленинград, 1972. С. 70.
5. Busch O., Mooser E. Magnetic susceptibility of firm solutions // Helv. Phys. Acta. 1953. № 26. P. 611.
6. Itterbeek A. Van, Deynse N. Van, Herinckx C. Measurements of the magnetic anisotropy of single crystals of Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 and compounds of them between room temperature and 1.3 K // Physica. 1966. № 32. P. 2123–2128.
7. Mansfield R. The magnetic susceptibility of bismuth telluride // Proc. Phys. Soc., 74, 599 (1960). 1960. № 74. P. 599–603.
8. Matyas M. The susceptibility of selenides and tellurides of heavy elements // Czechosl. J. Phys. 1958. № 8. P. 309–314.
9. Storder M., Stolzer M., Sobota H., Riedel V. Investigation of the valence band structure of thermoelectric $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ // Phys. Stat. Sol. (b). 1988. №150. P. 165–176.

Статья поступила в редакцию 22.03.2012 г.