

Магнитная восприимчивость кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$) в области собственной проводимости

© Н.П. Степанов[†], В.Ю. Наливкин

Забайкальский государственный университет,
672039 Чита, Россия

(Получена 11 апреля 2013 г. Принята к печати 4 июня 2013 г.)

Приведены результаты экспериментального исследования температурных зависимостей магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$, содержащих 10, 25 и 50% Sb_2Te_3 , выполненного на СКВИД-магнетометре (MPMS MultiVu) фирмы Quantum Design (USA), в температурном интервале от 2 до 400 К, с учетом анизотропии магнитной восприимчивости. В данной работе основное внимание уделено анализу поведения магнитной восприимчивости при температурах, больших 250 К, соответствующих переходу электронной системы кристалла в невырожденное состояние. Показано, что температурную зависимость магнитной восприимчивости в области собственной проводимости удается описать в рамках подходов Паули и Ландау–Пайерлса.

Исследование температурного поведения магнитной восприимчивости монокристаллов Bi_2Te_3 в области собственной проводимости было выполнено в работе [1], результаты которой отражены на рис. 1, из которого видно, что для всех образцов, начиная с температур, обозначенных стрелками, наблюдается линейное уменьшение величины диамагнитной восприимчивости. При этом χ_{\parallel} оказывается наиболее чувствительна к изменению температуры, чем χ_{\perp} , что приводит к уменьшению анизотропии $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$. Кристаллы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ обладают ромбоэдрической структурой с пространственной группой D_{3d}^5 ($R\bar{3}m$) и их строение можно представить в виде набора слоев, перпендикулярных оси симметрии 3-го порядка C_3 . Нижние индексы величин χ_{\parallel} и χ_{\perp} характеризуют взаимную ориентацию вектора напряженности магнитного поля \mathbf{H} и C_3 . Стрелки на рис. 1 соответствуют температурам, при которых наблюдается увеличение электропроводности на 10%, что свидетельствует о начале перехода кристаллов Bi_2Te_3 к собственной проводимости [1] и подтверждается результатами исследований температурных зависимостей коэффициентов Холла, термоэдс, Нернста, приведенных в работе [2].

Аналогичные закономерности в поведении $\chi(T)$ были получены и в ходе нашего исследования монокристаллов твердых растворов $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$, BiSbTe_3 , результаты которого приведены на рис. 2. 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. Измерения магнитной восприимчивости в диапазоне температур от 2 до 400 К с интервалом 3 К 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%.

Из рис. 2 видно, что закономерности изменения χ в высокотемпературной области, характерные для образцов Bi_2Te_3 , сохраняются и для кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$. Переход к линейному уменьшению величины диамагнитной восприимчивости также наблюдается в области наступления собственной проводимости. Действительно, как следует из результатов исследований температурных зависимостей термоэдс, электропроводности, а также коэффициентов Нернста и Нернста–Эттингсгаузена смешанных твердых растворов

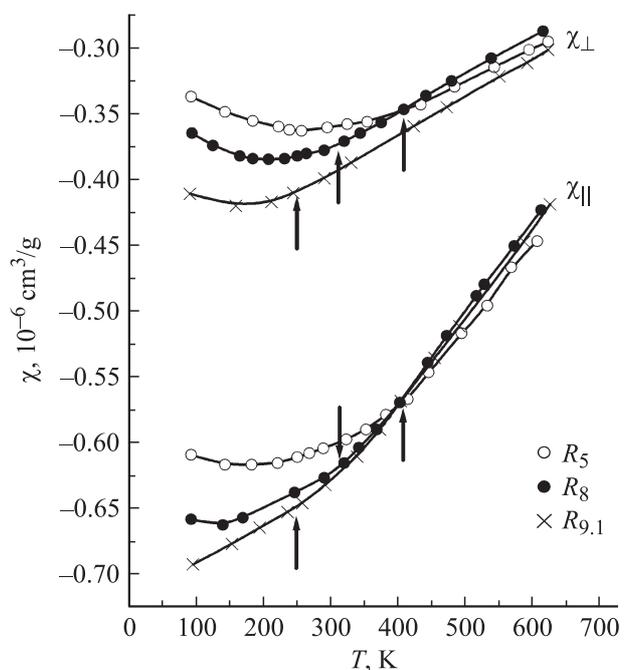


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости кристаллов Bi_2Te_3 , отличающиеся типом и концентрацией свободных носителей заряда [1]. Коэффициент Холла $R_5 = 0.2 \text{ см}^3/\text{Кл}$, $R_8 = 0.9 \text{ см}^3/\text{Кл}$, $R_{9.1} = -1.7 \text{ см}^3/\text{Кл}$.

[†] E-mail: np-stepanov@mail.ru

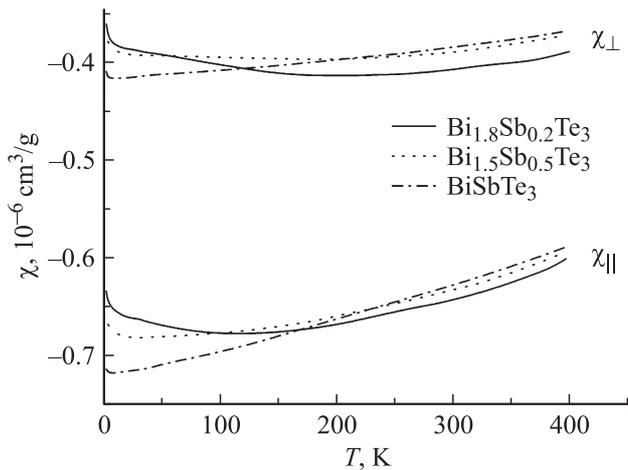


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$).

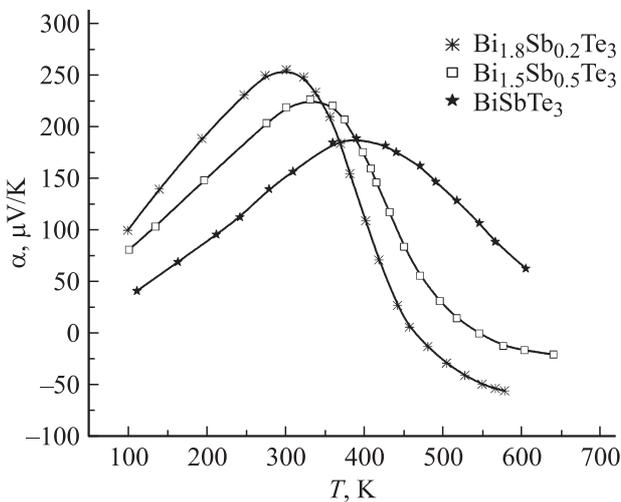


Рис. 3. Температурные зависимости термоэдс кристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$), полученные в работе [3].

$\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$, содержащих до 50% Sb_2Te_3 , в области температур от 250 до 350 К носители заряда переходят в невырожденное состояние [3]. Например, результаты исследования температурной зависимости термоэдс кристаллов $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$, BiSbTe_3 отражены на рис. 3, из которого видно, что в диапазоне 250–350 К наблюдается отклонение зависимостей $\alpha(T)$ от линейной и возникновение максимума. Последующее уменьшение величины термоэдс обусловлено переходом носителей заряда в невырожденное состояние и доминированием собственной проводимости. В температурной области 300–500 К наблюдается отчетливо выраженное увеличение электропроводности за счет роста концентрации собственных носителей заряда, а при температурах свыше 500 К — изменение типа проводимости [3].

Таким образом, на основании экспериментальных данных, представленных на рис. 1 и 2, можно говорить о существовании определенных закономерностей

изменения величины магнитного отклика кристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x < 1$) в области собственной проводимости. К таким закономерностям можно отнести линейное уменьшение абсолютных значений магнитной восприимчивости, которое должно быть обусловлено хаотизацией направлений магнитных моментов вследствие увеличения температуры, а также изменением концентрации свободных носителей заряда в области собственной проводимости.

Для описания наблюдаемого поведения $\chi(T)$ в области высоких температур рассмотрим возможные вклады в восприимчивость полупроводникового кристалла:

$$\chi = \chi^G + \chi^D + \chi^{eh}, \quad (1)$$

где χ^G , χ^D , χ^{eh} — восприимчивости кристаллической решетки, дефектов и свободных носителей заряда соответственно. Как было показано в работе [1], величина восприимчивости кристаллической решетки Bi_2Te_3 изотропна и практически не зависит от температуры. Используя экспериментальные данные о величине анизотропии магнитной восприимчивости $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$ и анизотропии эффективных масс легких дырок, определенной в ходе многочисленных гальваномагнитных исследований [4], в работе [5] было определено численное значение величины вклада кристаллической решетки в образцах $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$, BiSbTe_3 $\chi^G \approx -0.35 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, которое оказалось достаточно близким к значению, полученному в работе [6]. Оценки, приведенные в работе [1], показывают, что магнитной восприимчивостью дефектов решетки χ^D в кристаллах Bi_2Te_3 можно пренебречь.

Таким образом, для описания температурной зависимости магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$) в области собственной проводимости необходимо рассматривать вклад свободных носителей заряда, подобно тому как это было сделано в работе [5], в которой были использованы подходы Паули и Ландау–Пайерлса для анализа магнитного отклика кристалла, находящегося в вырожденном состоянии. Переход электронной системы кристалла в невырожденное состояние при температурах, больших 250 К, обуславливает необходимость использования выражения

$$\chi_i^{eh} = \frac{\mu_B^2}{k_0} \frac{n_i}{T} \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0}{m_n^*} \right)^2 \right) + \frac{\mu_B^2}{k_0} \frac{(p_0 + p_i)}{T} \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0}{m_p^*} \right)^2 \right), \quad (2)$$

приведенного в широко известной работе [7]. В данном выражении T — абсолютная температура, k_0 — постоянная Больцмана, μ_B — магнетон Бора, m_0 — масса свободного электрона, n_i и p_i — концентрации собственных электронов и дырок, p_0 — концентрация примесных дырок, $p = p_0 + p_i$ — общая концентрация

дырок, а m_n^* и m_p^* — эффективные массы электрона и дырки. Как известно, соотношение между парамагнитной и диамагнитной составляющими магнитной восприимчивости свободных носителей заряда не изменяется при варьировании степени вырождения. Однако это соотношение может изменяться, например в случае увеличения эффективных масс носителей заряда и их анизотропии. Как показано в работе [8], с учетом анизотропии эффективных масс выражение (2) должно быть переписано в следующем виде:

$$\chi_{\perp}^{eh} = \frac{\mu_B^2}{k_0} \frac{n_i}{T} \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0^2}{m_{n\perp}^* m_{n\parallel}^*} \right) \right) + \frac{\mu_B^2}{k_0} \frac{p}{T} \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0}{m_{p\perp}^* m_{p\parallel}^*} \right) \right), \quad (3)$$

$$\chi_{\parallel}^{eh} = \frac{\mu_B^2}{k_0} \frac{n_i}{T} \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0}{m_{n\perp}^*} \right)^2 \right) + \frac{\mu_B^2}{k_0} \frac{p}{T} \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0}{m_{p\perp}^*} \right)^2 \right). \quad (4)$$

При условии, что $\chi^G(T) = \text{const}$ и $\chi^D = 0$, температурное изменение χ_{\parallel} связано с поведением $\chi_{\parallel}^{eh}(T)$. В соответствии с выражениями (3) и (4) величина χ_{\parallel}^{eh} определяется только m_{\perp}^* в отличие от χ_{\perp}^{eh} , зависящей как от m_{\perp}^* , так и от m_{\parallel}^* . В связи с более высокой чувствительностью χ_{\parallel} к изменению температуры и зависимостью χ_{\parallel}^{eh} только от одной массы m_{\perp}^* именно эту компоненту анизотропной магнитной восприимчивости целесообразно выбрать для исследования причин, обуславливающих наблюдаемую картину уменьшения диамагнитного отклика кристаллов с ростом температуры в области собственной проводимости.

Как следует из выражения (4), температурная зависимость магнитной восприимчивости обусловлена изменением таких параметров, как n_i , p и m_{\perp}^* . Изменение концентрации собственных носителей заряда с ростом температуры можно рассчитать в соответствии с выражением

$$n_i = p_i = \frac{(2\sqrt{m_n m_p} k_0 T)^{3/2}}{4\pi^{3/2} \hbar^3} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_0 T}\right), \quad (5)$$

в котором m_n и m_p — эффективные массы электронов и дырок, в первом приближении равные друг другу [9], \hbar — постоянная Планка, $E_g = 120$ мэВ — ширина запрещенной зоны в кристаллах Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 , содержащих от 24.2 до 60 мол.% Sb_2Te_3 [3].

Таким образом, зная закономерность изменения концентрации собственных носителей заряда, можно, исходя из выражения (4), определить изменение эффективной массы m_{\perp}^* , необходимое для обеспечения наблюдаемого изменения χ_{\parallel}^{eh} , а следовательно, и $\chi_{\parallel}(T)$ в диапазоне от 200 до 400 К. Отметим, что в ходе расчета $\chi_{\parallel}(T)$

Экспериментальные значения магнитной восприимчивости (χ_{\parallel}) и восприимчивости свободных носителей заряда (χ_{\parallel}^{eh}), теоретический расчет концентрации собственных носителей заряда (p_i и n_i) и эффективной массы (m_{\perp}/m_0) носителей заряда

T, К	χ_{\parallel} , 10^{-6} см ³ /Г	χ_{\parallel}^{eh} , 10^{-6} см ³ /Г	$p_0 + p_i + n_i$, 10^{19} см ⁻³	m_{\perp}/m_0
200	-0.663	-0.313	0.29	0.097
250	-0.644	-0.294	0.37	0.100
300	-0.627	-0.277	0.51	0.111
370	-0.600	-0.250	0.83	0.132
400	-0.588	-0.238	1.01	0.144

Примечание. В качестве начальных параметров было принято: $E_g = 120$ мэВ, $p_0 = 0.25 \cdot 10^{19}$ см⁻³, $\chi^G = 0.35 \cdot 10^{-6}$ см³/Г.

была учтена магнитная восприимчивость примесных носителей заряда p_0 — легких дырок, концентрация которых в исследованных нами кристаллах практически не изменяется, начиная с температур 50 К [4], и составляет $p_0 \approx 0.25 \cdot 10^{19}$ см⁻³. В первом приближении эффективные массы собственных электронов, а также собственных и примесных дырок считались одинаковыми.

Результаты расчета m_{\perp}^* приведены в таблице, из которой видно, что для того, чтобы обеспечить наблюдаемое уменьшение абсолютных значений $\chi_{\parallel}(T)$ с ростом температуры, интерпретируя его как уменьшение абсолютных значений χ_{\parallel}^{eh} , необходимо увеличивать значения m_{\perp}^* легких носителей заряда. Причем это увеличение становится явно выраженным в диапазоне температур, больших 300 К, в котором концентрация собственных носителей заряда начинает превышать концентрацию примесных. Увеличение m_{\perp}^* согласуется с данными, полученными в ходе исследования и интерпретации температурных зависимостей коэффициента термоэдс и электропроводности, приведенных в работе [4], в которой говорится, что температурная зависимость эффективной массы может быть обусловлена двумя независимыми причинами. Первая связана с гармоническими колебаниями кристаллической решетки, а вторая — с так называемой непараболичностью энергетического спектра, проявляющейся при изменении положения уровня химического потенциала.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что поведение магнитной восприимчивости кристаллов твердых растворов в области температур, соответствующих собственной проводимости, удастся описать в рамках подходов Паули и Ландау–Пайерлса, если учитывать не только хаотизацию направлений магнитных моментов, но и изменение таких параметров электронной системы кристалла, как концентрация свободных носителей и их эффективная масса. В связи с тем что величина диамагнитного отклика носителей заряда существенным образом зависит от их эффективной массы, что видно из выражения (2), не учитывать изменение этого параметра с

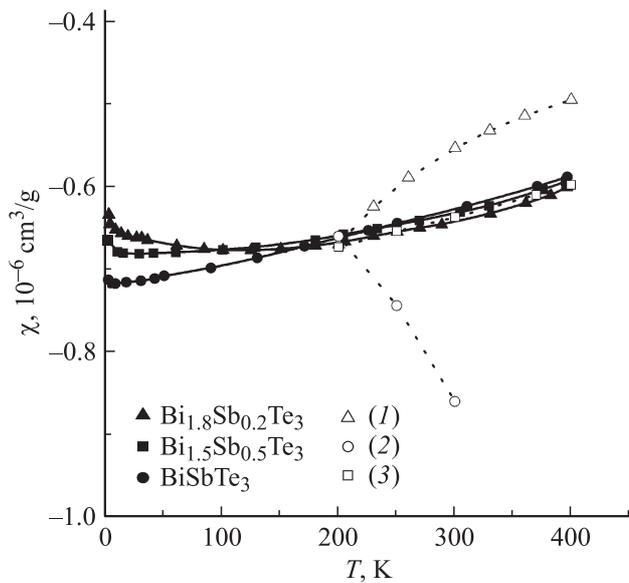


Рис. 4. Экспериментальные и модельные температурные зависимости магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$). Сплошные линии — эксперимент. Пунктирные линии — расчет в соответствии с выражением (4), учитывающий: 1 — только хаотизацию направлений магнитных моментов ($1/T$); 2 — хаотизацию и рост концентрации собственных носителей заряда, при их постоянной эффективной массе; 3 — хаотизацию и рост концентрации собственных носителей заряда, сопровождающийся изменением их эффективной массы.

ростом температуры не представляется возможным. Так, на рис. 4 приведены результаты моделирования температурного поведения χ_{\parallel}^{eh} при использовании различных подходов. Кривая 1 отражает характер изменения χ_{\parallel}^{eh} в случае доминирования множителя $1/T$, при неизменной концентрации и массе свободных носителей заряда. Кривая 2 показывает, как должна была бы изменяться магнитная восприимчивость в том случае, если учитывать хаотизацию направлений магнитных моментов ($1/T$) и рост концентрации собственных носителей заряда, считая постоянной их эффективную массу. Как видно из рис. 4, и этот подход не способен дать адекватного описания поведения $\chi_{\parallel}^{eh}(T)$. И только в том случае, когда увеличение концентрации собственных носителей заряда сопровождается изменением их эффективной массы, что более реалистично отражает изменения, происходящие в электронной системе кристалла, удастся добиться совпадения экспериментальной и модельной кривых, и таким образом получить закономерность изменения m_{\perp}^* от температуры, представленную в таблице. Необходимо также подчеркнуть, что как было установлено в работе [9], в высокотемпературной области эффективные массы носителей заряда в кристаллах Bi_2Te_3 могут достигать значений, приблизительно равных $0.5m_0$. Наиболее вероятно, что это происходит вследствие влияния гармонических колебаний решетки, усиливающегося при температурах, близких к плавлению кристалла. Таким

образом, может возникнуть ситуация, при которой пара- и диамагнитная составляющие магнитной восприимчивости свободных носителей заряда практически компенсируют друг друга. Действительно, как следует уже из классической работы Ландау [10], в полупроводниковых соединениях, образованных из диамагнитных элементов, может сложиться ситуация, при которой диамагнитная восприимчивость ионного остова будет усилена, если благодаря воздействию поля кристаллической решетки эффективная масса свободных носителей заряда окажется меньше 0.577 массы свободного электрона. И только в случае $m_{\perp}^* = 0.577m_0$ диамагнетизм Ландау свободных носителей заряда будет в точности равен спиновому парамагнетизму Паули. Температурная зависимость m_{\perp}^* в кристаллах Bi_2Te_3 создает похожую ситуацию. При этом вклад в магнитную восприимчивость легких дырок будет уменьшаться, и на первый план, возможно, выйдут тяжелые, парамагнитные дырки, существование подзоны которых в теллуридах висмута и сурьмы подтверждено результатами многих работ [4].

Вышеизложенное, на наш взгляд, позволяет убедиться в правомерности применения подходов Паули и Ландау–Пайерлса для анализа температурных зависимостей магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$) в области собственной проводимости. Существование целого ряда параметров влияния в пределах одной группы носителей заряда, изменение которых от температуры приводит не только к количественному, но и качественному изменению характера магнитного отклика, а также возможность включения в рассмотрение других групп носителей заряда позволяет объяснить наблюдающиеся закономерности в поведении χ_{\parallel}^{eh} в рамках указанных подходов. Важно подчеркнуть также и то, что при температурах, характерных для существования собственной проводимости, альтернативный подход, основанный на представлениях о большом зонном диамагнетизме носителей полностью заполненной валентной зоны и одновременно измененном, вследствие влияния спин-орбитального взаимодействия, магнитном моменте электрона, должен применяться с такими условиями, которые вряд ли можно считать обоснованными.

В заключение необходимо отметить, что применение подходов Паули и Ландау–Пайерлса для анализа температурных зависимостей магнитной восприимчивости в рассматриваемых материалах открывает возможность использования результатов экспериментального исследования магнитного отклика для изучения закономерностей температурного поведения параметров электронной системы, существенным образом влияющих на термоэлектрическую эффективность.

Список литературы

- [1] R. Mansfield. Proc. Phys. Soc., **74**, 599 (1960).
- [2] R. Mansfield, W. Williams. Proc. Phys. Soc., **72**, 733 (1958).

- [3] Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина. Неорг. матер. **36**, 810 (2000).
- [4] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972).
- [5] Н.П. Степанов, В.Ю. Наливкин, Г.А. Потапов. ФТП, **46**, 24 (2012).
- [6] В.А. Кульбачинский, А.Ю. Каминский, К. Киндо и др. Письма ЖЭТФ, **73** (7), 396 (2001).
- [7] А.И. Ансельм. *Введение в физику полупроводников* (М., Наука, 1978).
- [8] М.П. Заячковский, Д.М. Берча, И.Ф. Заячковская. УФЖ, **23**, 1119 (1978).
- [9] J.H. Denis. *Anisotropy of thermoelectric in bismuth telluride* (Cambridge, Massachusetts, 1961).
- [10] Л.Д. Ландау. *Собрание трудов* (М., Наука, 1969) т. 1.

Редактор Т.А. Полянская

The magnetic susceptibility of solid solutions crystals $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) in the area of temperatures corresponding to the own conductivity

N.P. Stepanov, V.Yu. Nalivkin

Zabaikalsky State University,
672039 Chita, Russia

Abstract The results of the experimental study of the temperature dependences of the magnetic susceptibility crystals $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$, containing 10, 25 and 50% Sb_2Te_3 , performed on a SQUID magnetometer (MPMS MultiVu) company's Quantum Design (USA), in the temperature range from 2 to 400 K, taking into account the anisotropy magnetic susceptibility. In this work a general attention focuses on the analysis of the behavior magnetic susceptibility at temperatures above 250 K, corresponding to the transition of the electronic system of the crystal in a non-degenerate state. It is shown that the temperature dependence of the magnetic susceptibility in the own conduction is possible to describe the approaches of the Pauli and Landau–Peierls.