

Природа диамагнитного максимума в температурных зависимостях магнитной восприимчивости кристаллов твердых растворов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ ($0 < x < 1$)

© Н.П. Степанов[†], В.Ю. Наливкин*, А.К. Гильфанов

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

* Забайкальский государственный университет, 672045 Чита, Россия

(Получена 13 декабря 2011 г. Принята к печати 19 декабря 2011 г.)

Исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости χ кристаллов твердых растворов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ ($0 < x < 1$) на СКВИД-магнетометре в диапазоне температур от 2 до 400 К, при параллельной и перпендикулярной ориентациях вектора напряженности магнитного поля \mathbf{H} по отношению к тригональной оси кристалла C_3 ($\mathbf{H} \parallel C_3$ и $\mathbf{H} \perp C_3$). Обнаружено увеличение диамагнитной восприимчивости образцов с $x = 0.2$ ($\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$), $x = 0.5$ ($\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$) в диапазоне от 50 К до температур, предшествующих наступлению собственной проводимости (250 К). Установлено, что диамагнитный максимум проявляется в том же температурном диапазоне, в котором наблюдается аномальное увеличение коэффициента Холла. Показано, что природа диамагнитного максимума связана с непараболичностью энергетического спектра легких диамагнитных дырок, уменьшение концентрации которых сопровождается уменьшением их эффективных масс, что обеспечивает увеличение диамагнитной восприимчивости с ростом температуры. Полученные результаты подтверждаются динамикой температурного изменения резонансной частоты плазменных колебаний свободных носителей заряда.

1. Введение

В настоящее время основными компонентами для массового производства термоэлектрических материалов являются твердые растворы на основе Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 . За счет слоистости кристаллической структуры этих веществ наблюдается ярко выраженная анизотропия их физических свойств. Анизотропия проявляется при исследовании термоэдс, электропроводности, теплопроводности, магнитной восприимчивости, плазменных частот и многих других физических величин. Кинетические свойства твердых растворов Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 изучены достаточно подробно. Вместе с тем наблюдающееся с ростом температуры значительное уменьшение электропроводности, а также аномальное поведение коэффициента Холла, который в Bi_2Te_3 увеличивается с ростом температуры от $T = 50$ 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. Такого рода исследованием может явиться изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости χ и плазменных частот ω_p , обусловленных свободными носителями заряда. Значения f и ω_p зависят от концентрации и эффективной массы свободных носителей заряда, но не зависят от интенсивности релаксационных процессов, играющих значительную роль при рассмотрении кинетических явлений. Таким образом, целью настоящей работы явилось исследование температурной зависимо-

сти магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и ее анизотропии в твердых растворах Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 , содержащих до 50 мол% Sb_2Te_3 , в температурном интервале от 2 до 400 К, а также интерпретация природы диамагнитного максимума, наблюдающегося в зависимостях $\chi(T)$ исследованных образцов в температурном интервале, характерном для проявления аномального поведения коэффициента Холла.

Впервые диамагнитный максимум наблюдался в зависимостях $\chi(T)$, полученных в работе [1] для трех образцов Bi_2Te_3 , различающихся концентрацией свободных носителей заряда вследствие целенаправленного внесения легирующих примесей донорного или акцепторного типа. Результаты упомянутого исследования представлены на рис. 1. Наблюдается отчетливо выраженная анизотропия, а также видны концентрационная и температурная зависимости магнитной восприимчивости. Температурная зависимость имеет немонотонный характер, что проявляется в наличии диамагнитного максимума, положение и амплитуда которого зависят от концентрации свободных носителей заряда в образце, а также от ориентации вектора напряженности магнитного поля \mathbf{H} по отношению к тригональной оси кристалла C_3 . При ориентации $\mathbf{H} \parallel C_3$ определяется компонента χ_{\parallel} , а при $\mathbf{H} \perp C_3$ — χ_{\perp} . Общим для всех трех образцов, исследованных в работе [1], является то, что в области низких температур восприимчивость увеличивается до достижения диамагнитного максимума. Однако начиная с температур, отмеченных на рис. 1 стрелками, при которых собственная проводимость оказывается сопоставимой с примесной, наблюдается практически линейное уменьшение абсолютных значений магнитной восприимчивости, которое, по мнению авторов работы [1], не

[†] E-mail: np-stepanov@mail.ru

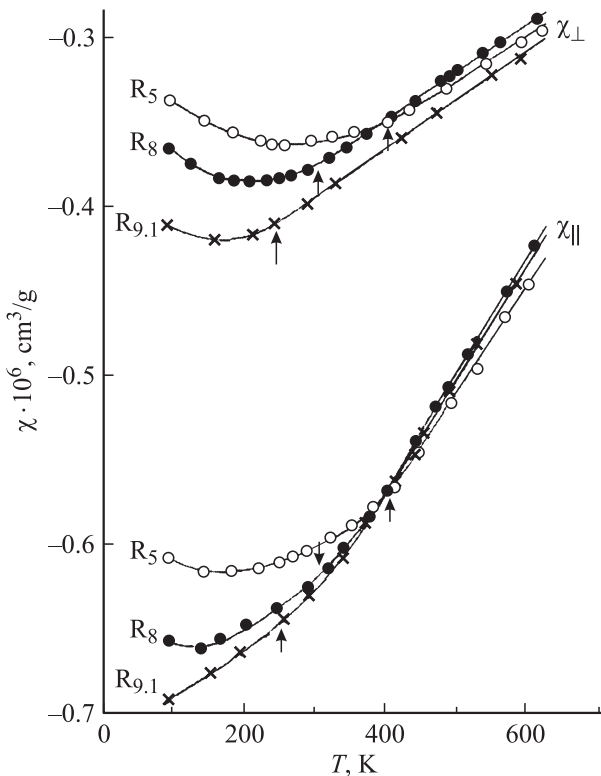


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости кристаллов Bi_2Te_3 (указаны номера образцов), отличающихся типом и концентрацией свободных носителей заряда [1]. Коэффициент Холла: 0.2 (R_5), 0.9 (R_8), $-1.7 \text{ cm}^3/\text{Kл}$ ($R_{9.1}$).

может быть описано в рамках подхода Ландау–Пайерлса. Необходимо также отметить, что на рис. 1 наблюдается увеличение абсолютных значений диамагнитной восприимчивости в области низких температур при переходе к образцам с меньшей концентрацией свободных носителей заряда, что, на первый взгляд, свидетельствует об их результирующей парамагнитной восприимчивости. Температура диамагнитного максимума для χ_{\perp} оказывается больше, чем для χ_{\parallel} , что характерно для всех исследованных образцов. Эта температура уменьшается вслед за уменьшением концентрации свободных носителей заряда, что, вероятно, связано со смещением уровня химического потенциала при внесении легирующей примеси. Еще одной закономерностью, наблюдающейся в зависимостях $\chi(T)$, приведенных на рис. 1, является то, что скорость уменьшения ее величины в области перехода к собственной проводимости оказывается одинаковой для всех образцов, а температура, начиная с которой восприимчивость всех образцов практически совпадает, равна 380 К.

2. Кристаллы, образцы, методика и техника эксперимента

Исследовались монокристаллы твердых растворов системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$, 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% по массе 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 составляли $2 \times 2 \times 4$ мм. Исследования 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 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%.

В настоящей статье приведены и результаты исследования температурной зависимости спектров коэффициента отражения $R(\nu)$ кристалла, содержащего 25 мол% Sb_2Te_3 . В оптическом отношении твердые растворы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ являются одноосными кристаллами. Диэлектрическая проницаемость в них определяется тензором второго ранга с двумя независимыми компонентами ϵ_{\perp} и ϵ_{\parallel} , соответствующими перпендикулярной и параллельной ориентациям вектора напряженности электрического поля \mathbf{E} относительно оптической оси кристалла C_3 . Спектры отражения регистрировались от свежеприготовленного скола кристалла по плоскости спайности, обладающего зеркальным блеском. Угол падения излучения на образец не превышал 8° . При регистрации спектра от скола кристалла вектор \mathbf{E} падающего на кристалл электромагнитного излучения практически перпендикулярен оптической оси кристалла C_3 ($\mathbf{k} \parallel C_3$, $\mathbf{E} \perp C_3$, \mathbf{k} — волновой вектор падающего излучения). В этом случае определяется одна из компонент тензора диэлектрической проницаемости ϵ_{\perp} и плазменная частота ω_p . Измерения спектра отражения $R(\nu)$ в интервале температур от 78 до 293 К были выполнены на фурье-спектрометре BRUKER IFS-113 V в диапазоне волновых чисел $\nu = 50\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ с разрешением 1 cm^{-1} .

3. Экспериментальные результаты

Результаты исследования магнитной восприимчивости образцов 1 ($\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$), 2 ($\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$), 3 (BiSbTe_3)

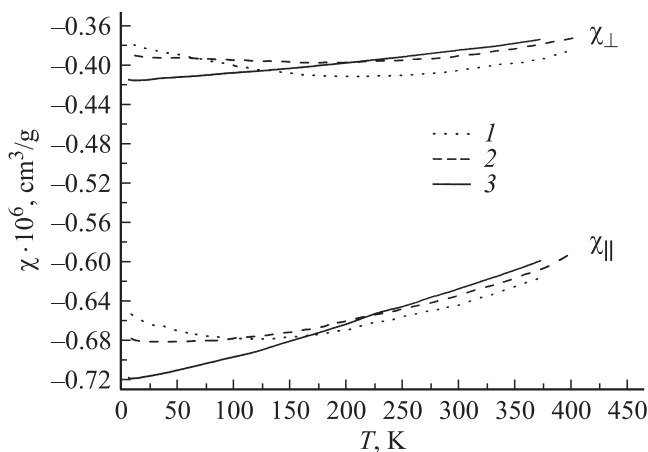


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости в геометрии $\mathbf{H} \parallel C_3$ и $\mathbf{H} \perp C_3$ кристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, содержащих 10 (1), 25 (2), 50 мол% (3) Sb_2Te_3 .

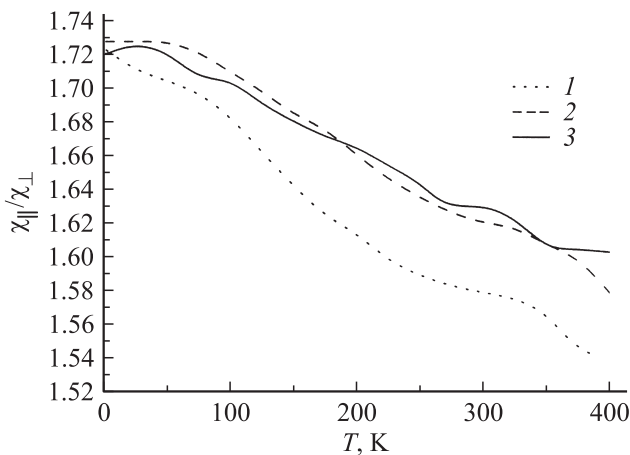


Рис. 3. Температурные зависимости анизотропии магнитной восприимчивости исследованных образцов твердых растворов с 10 (1), 25 (2), 50 мол% (3) Sb_2Te_3 .

в температурном интервале $T = 2\text{--}400$ К представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2, магнитные восприимчивости χ_{\parallel} и χ_{\perp} всех исследованных образцов имеют диамагнитный характер. При этом необходимо отметить наличие диамагнитного максимума в температурных зависимостях магнитной восприимчивости образцов 1 и 2. Как уже было отмечено выше, аналогичный диамагнитный максимум, наблюдавшийся в легированных образцах Bi_2Te_3 [1], изображен на рис. 1. На рис. 2 диамагнитный максимум наблюдается для $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$ при температуре 220 К для $\mathbf{H} \perp C_3$ и при 125 К для $\mathbf{H} \parallel C_3$, в случае $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$ при температуре 175 К для $\mathbf{H} \perp C_3$ и при 50 К для $\mathbf{H} \parallel C_3$. Для образца BiSbTe_3 наблюдается уменьшение абсолютных значений магнитной восприимчивости начиная с температуры 15 К, как в геометрии $\mathbf{H} \perp C_3$, так и для $\mathbf{H} \parallel C_3$. В области высоких температур, при которых происходит переход к собственной проводимости, зависимость магнитной восприимчиво-

сти всех образцов от температуры имеет линейный характер, причем величина $d\chi/dT$ увеличивается при переходе к кристаллам, содержащим большее количество Sb_2Te_3 . Вследствие этого образец 1 ($\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$), обладающий меньшей по сравнению с образцами 2 и 3 диамагнитной восприимчивостью при температуре 2 К, при $T = 400$ К имеет большее значение $|\chi|$. В интервале температур от 50 до 400 К происходит уменьшение анизотропии магнитной восприимчивости для всех трех образцов, что отражено на рис. 3.

4. Анализ экспериментальных результатов

Расчет величины магнитной восприимчивости исследованных образцов при гелиевых температурах, величины анизотропии χ , а также ее измерения при увеличении температуры от 2 до 15 К выполнен нами в работе [2]. Для определения вклада в магнитную восприимчивость ионного остова χ^G впервые был использован подход, основанный на учете наблюдаемой анизотропии магнитной восприимчивости и анизотропии эффективных масс носителей заряда, следующей из шестиэллипсоидной модели зонной структуры Bi_2Te_3 Драбля–Вольфа [3]. Было показано, что $\chi^G = -0.35 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ и практически не изменяется в зависимости от состава твердого раствора. Это обстоятельство обусловлено тем, что уменьшение количества электронов в молекуле при замене Bi_2Te_3 на Sb_2Te_3 сопровождается увеличением количества молекул в единице объема. Используя выражение для расчета магнитной восприимчивости в слоистых материалах, полученное в работе [4], удалось показать, что вклад свободных носителей заряда χ^{eh} описывается в рамках подхода, обоснованного в свое время Паули и Ландау–Пайерлсом. Также было установлено, что вкладом в магнитную восприимчивость дефектов кристаллической решетки χ^d можно пренебречь. Указанное обстоятельство в совокупности с практически не зависящей от температуры величиной χ^G открывает возможность интерпретации температурных зависимостей магнитной восприимчивости на основе выражений, характеризующих восприимчивость свободных носителей заряда. Это в свою очередь дает возможность по зависимостям $\chi(T)$ судить о температурных изменениях в состоянии электронной системы кристалла, не вдаваясь в детализацию релаксационных процессов.

В этом отношении одной из наиболее интересных особенностей в поведении $\chi(T)$ является наличие диамагнитного максимума. Анализ причин возникновения диамагнитного максимума начнем с констатации того факта, что абсолютные значения магнитной восприимчивости, ее анизотропия и даже вид зависимости $\chi(T)$ образцов 1 и 2, для которых, как видно из рис. 2, наблюдается увеличение диамагнитной восприимчивости в диапазоне температур от 50 до 220 К, согласуются

с данными, полученными в работе [1] и представленными на рис. 1. Совпадение вида зависимостей $\chi(T)$, а также одинаковый характер проявления в двух независимых экспериментах диамагнитного максимума χ , температура которого для χ_{\perp} оказывается больше, чем для χ_{\parallel} , позволяют убедиться в достоверности самого факта его существования. Для установления причины возникновения диамагнитного максимума и объяснения наблюдаемой на рис. 2 температурной зависимости магнитной восприимчивости рассмотрим отклик полупроводникового кристалла на внешнее магнитное поле. Известно, что полная магнитная восприимчивость χ кристаллов может быть представлена как сумма вкладов дефектов кристаллической решетки χ^d , ионного остова χ^G , свободных носителей заряда χ^{eh} в следующем виде:

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

Как было установлено в работе [1], вкладом χ^d в кристаллах Bi_2Te_3 можно пренебречь. Восприимчивость ионного остова в соответствии с расчетами, представленными в работе [2], равна $\chi^G = -0.35 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Необходимо отметить, что в работе [5] также определена величина магнитной восприимчивости ионного остова, составившая $\chi^G = -0.33 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, что достаточно близко к полученному нами значению. Вклад носителей заряда в свою очередь состоит из парамагнитного вклада Паули χ^P и диамагнитного вклада Ландау–Пайерлса χ^{LP} : $\chi^{eh} = \chi^P + \chi^{LP}$. Расчет значений χ_{\perp}^{eh} и χ_{\parallel}^{eh} для геометрий $\mathbf{H} \perp C_3$ и $\mathbf{H} \parallel C_3$ должен выполняться с учетом анизотропии эффективных масс [4] в соответствии с выражениями

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

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

В выражениях (2) и (3) фигурируют значения эффективных масс восприимчивости $m_{\perp} = 0.09m_0$, $m_{\parallel} = 0.22m_0$, рассчитанные в рамках шестиэллипсоидной модели Дрэббла–Вольфа, μ_B — магнетон Бора. Поскольку m_{\perp} и m_{\parallel} оказываются значительно меньше $0.577m_0$, то χ_{\perp}^{eh} и χ_{\parallel}^{eh} будут иметь диамагнитный характер.

Рассмотрим поведение магнитной восприимчивости в интервале температур от 50 до 400 К. Как видно из рис. 2, для образцов, содержащих 10 и 25 мол% Sb_2Te_3 , наблюдается увеличение диамагнитной восприимчивости в диапазоне от 50 до 250 К. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что увеличение диамагнитной восприимчивости наблюдается в том же температурном интервале, в котором происходит аномальное изменение коэффициента Холла, а именно его увеличение с ростом температуры [6]. В связи с этим можно предположить, что причина, приводящая к аномальной температурной зависимости коэффициента Холла и магнитной восприимчивости, является общей для обоих явлений. Это дает

возможность использовать при анализе температурной зависимости магнитной восприимчивости обширный материал по экспериментальному исследованию и интерпретации аномального поведения коэффициента Холла в кристаллах Bi_2Te_3 . Действительно, эффект увеличения коэффициента Холла с ростом температуры хорошо исследован в целом ряде работ. Необходимо отметить, что он наблюдается в Bi_2Te_3 как p -, так и n -типа проводимости. В широко известном обзоре [6] отмечается, что в материале p -типа аномальное поведение коэффициента Холла может быть связано либо с анизотропией рассеяния при переходе от фононного механизма рассеяния к примесному, либо с уменьшением концентрации легких дырок вследствие перераспределения носителей заряда между неэквивалентными экстремумами легких и тяжелых дырок валентной зоны. Как следует из выражений (2), (3), магнитная восприимчивость не зависит от времени релаксации. Это обстоятельство позволяет утверждать, что одной из возможных причин увеличения диамагнитной восприимчивости с ростом температуры, так же как и увеличения коэффициента Холла, является перераспределение носителей заряда между экстремумами легких и тяжелых дырок. Уменьшение концентрации легких дырок за счет их перераспределения между неэквивалентными экстремумами валентной зоны способно дать наглядное объяснение наблюдаемого увеличения коэффициента Холла. Что касается поведения температурной зависимости магнитной восприимчивости, то, как уже было отмечено выше, в работе [1] наблюдалось увеличение диамагнитной восприимчивости при уменьшении концентрации свободных носителей заряда легированием монокристалла Bi_2Te_3 (см. рис. 1). Такое поведение магнитной восприимчивости при условии постоянства χ^G можно объяснить только концентрационной зависимостью магнитной восприимчивости свободных носителей заряда. Однако магнитная восприимчивость свободных носителей заряда носит диамагнитный характер, и уменьшение их концентрации должно было бы приводить не к увеличению, а к уменьшению диамагнитной восприимчивости. В связи с этим наблюдающееся на рис. 1 увеличение диамагнитной восприимчивости с уменьшением концентрации может быть обусловлено только непараболичностью спектра легких дырок. Действительно, в этом случае уменьшение концентрации легких дырок сопровождается уменьшением их эффективных масс вследствие смещения уровня химического потенциала к потолку валентной зоны. В Bi_2Te_3 n -типа проводимости (образец $R_{9,1}$ на рис. 1) при малых концентрациях электронов уровень химического потенциала будет расположен вблизи дна зоны проводимости, где эффективные массы электронов будут меньше эффективных масс дырок. Меньшие значения эффективных масс носителей заряда, в соответствии с выражениями (2) и (3), обеспечивают большие значения абсолютной величины магнитной восприимчивости образцов как n -, так и p -типа проводимости, что отражено на рис. 1. Таким образом, именно непараболичность спектра легких носи-

телей заряда кристаллов Bi_2Te_3 может явиться причиной роста диамагнитной восприимчивости при уменьшении их концентрации.

Непараболичность спектра легких дырок подтверждается результатами исследований осцилляционных эффектов де Гааза–ван Альфена [7,8], выполненных на монокристаллах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ p -типа проводимости. В качестве другого опыта, подтверждающего существование непараболичности энергетического спектра дырок, можно привести результаты, полученные в работе [9], в которой определены значения плазменных частот и холловских концентраций дырок p образцов Bi_2Te_3 , легированных акцепторной примесью олова. Было установлено, что увеличение концентрации примеси олова приводит к увеличению концентрации дырок и плазменных частот, определяемых в соответствии с выражением

$$\omega_{p\perp} = \sqrt{\frac{pe^2}{m_{\perp}\epsilon_{\infty\perp}\epsilon_0}}, \quad (4)$$

где e — заряд электрона, $\epsilon_{\infty\perp}$ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 — электрическая постоянная. При подстановке определяемых в ходе эксперимента величин $\omega_{p\perp}$, $\epsilon_{\infty\perp}$ и p в выражение (4) можно найти m_{\perp} . Результаты расчета $m_{\perp}(p)$ представлены на рис. 4, на котором также показана концентрационная зависимость эффективной массы в модели Кейна. Как видно из рис. 4, наблюдается существенная зависимость m_{\perp} от концентрации дырок, которая усиливается по мере увеличения концентрации примеси олова в монокристалле. Таким образом, из анализа данных работы [9] также следует, что спектр легких дырок в Bi_2Te_3 является непараболическим. При этом при существенном смещении уровня химического потенциала в глубину валентной зоны, т.е. при высоких уровнях легирования, зависимость эффективной массы от концентрации возрастает, что может быть связано с усилением влияния тяжелых дырок.

Их сказанного следует, что смещение уровня химического потенциала при изменении температуры приводит к одновременному изменению концентрации и эффективных масс свободных носителей заряда и, следовательно, влияет на магнитную восприимчивость. Учитывая это, проведем совместный анализ результатов исследования температурной зависимости коэффициента Холла и магнитной восприимчивости. Так, из анализа коэффициента Холла следует, что холловская концентрация уменьшается примерно в 1.5 раза в интервале температур от 50 до 250 К. Исходя из этого при анализе температурной зависимости магнитной восприимчивости образцов $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$ в интервале от 50 до 250 К допустим падение концентрации легких дырок в 1.5 раза. Опираясь на данные о величине χ образцов 1 и 2 и используя выражения (2) и (3), рассчитаем эффективные массы легких дырок с учетом того, что $\chi^G = -0.35 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Результаты расчета представлены на рис. 5. Видно уменьшение эффективной массы

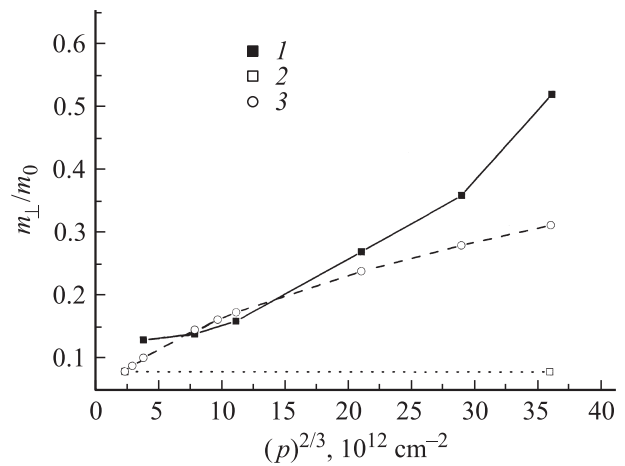


Рис. 4. Зависимость эффективной массы от концентрации свободных носителей заряда, рассчитанная в результате анализа данных работы [9], полученных при температуре 300 К (1). Для сравнения приведены результаты расчета в параболической модели (2) и с учетом непараболичности по Кейну (3).

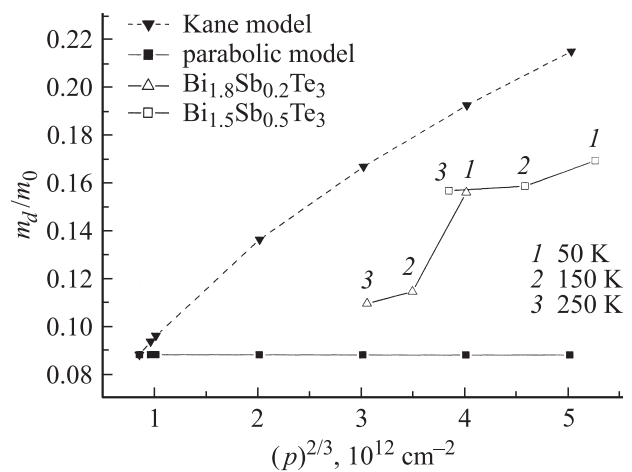


Рис. 5. Зависимость эффективной массы плотности состояний от концентрации свободных носителей заряда для образцов $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$ при температурах 50, 150, 250 К. Для сравнения приведены результаты расчета в параболической модели и с учетом непараболичности по Кейну.

и концентрации носителей заряда с ростом температуры, свидетельствующее о небольшой непараболичности спектра легких дырок.

Далее рассмотрим возможные причины уменьшения диамагнитной восприимчивости, наблюдающегося при высоких температурах. Результаты исследования температурной зависимости электропроводности, теплопроводности и термоэдс кристаллов Bi_2Te_3 говорят о том, что собственная проводимость начинается при температурах примерно 250–300 К. Как следует из рис. 1 и 2, увеличение диамагнитной восприимчивости наблюдается до температур, предшествующих наступлению собственной проводимости. Об этом же свидетельствуют результаты работы [1], представленные на рис. 1.

Стрелками на рис. 1 показаны температуры, выше которых наблюдается рост электропроводности в результате наступления собственной проводимости. Отчетливо видно, что начиная с указанных температур наблюдаются уменьшение диамагнитной восприимчивости и выход из диамагнитного максимума. В соответствии с вышеизложенным это может быть связано с переходом от вырожденного состояния к невырожденному, при котором $\chi \propto 1/T$.

Таким образом, природа диамагнитного максимума, наблюдающегося в температурных зависимостях магнитной восприимчивости, связана с изменением концентрации и эффективных масс легких дырок, происходящим вследствие смещения положения уровня химического потенциала при изменении температуры. Этот вывод подтверждается закономерностями изменения температуры максимума диамагнитной восприимчивости в зависимости от концентрации легирующей примеси и состава твердого раствора. Так, на рис. 1 наблюдается уменьшение температуры диамагнитного максимума при уменьшении концентрации легирующей примеси и соответственно носителей заряда. Наиболее вероятно, что это связано со смещением уровня химического потенциала к потолку валентной зоны и уменьшением энергии Ферми E_F , что в соответствии с соотношением Бурштейна–Мосса $E_{gt} = E_g + 2E_F$ ведет к уменьшению ширины термической запрещенной зоны E_{gt} . Вследствие этого собственная проводимость и соответственно переход к уменьшению диамагнитной восприимчивости наступают при более низких температурах.

Аналогичная картина наблюдается и на рис. 2, из которого видно, что диамагнитный максимум $\chi_{\perp}(T)$ для образца $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$ наступает при температуре 220 К, а для $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$ при температуре 175 К. Таким образом, при увеличении содержания теллурида сурьмы диамагнитный максимум также смещается в область низких температур, что может быть объяснено уменьшением ширины термической запрещенной зоны. Действительно, в работе [10] установлено, что в твердых растворах на основе Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 при изменении содержания Sb_2Te_3 от 0 до 24 мол% величина E_{gt} линейно изменяется от 160 до 120 мэВ.

Необходимо отметить, что уменьшению диамагнетизма с ростом температуры и выходу из диамагнитного максимума также может способствовать и увеличение концентрации тяжелых дырок, находящихся в глубине валентной зоны Bi_2Te_3 и обладающих массами, значительно превышающими $0.577m_0$, что в соответствии с выражениями (2) и (3) автоматически ведет к их парамагнетизму. Однако до тех пор, пока их концентрация мала, парамагнетизм тяжелых дырок можно не учитывать. Действительно, рассмотрим вклад тяжелых дырок в общую магнитную восприимчивость. Для расчета величины магнитной восприимчивости тяжелых дырок примем их эффективную массу $m_d = (m_{\perp}^2 m_{\parallel})^{1/3} = 2.4m_0$ [7] и анизотропию $m_{\parallel}/m_{\perp} = 2.5$, концентрацию будем считать равной концентрации легких дырок, как, например,

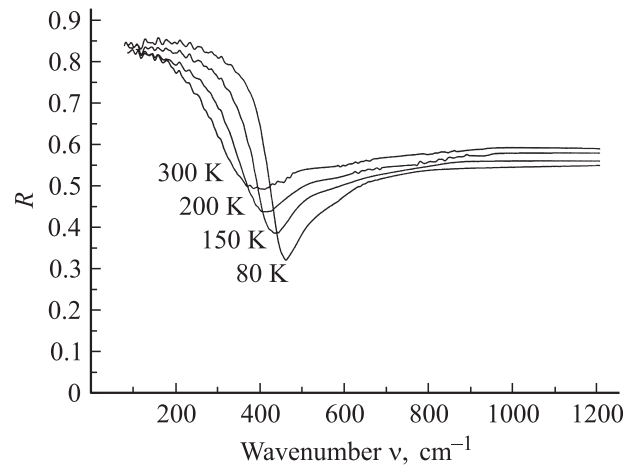


Рис. 6. Спектры отражения R образца $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$ при различных температурах. $\mathbf{E} \perp C_3$.

в $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$, где $p = 0.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Подставим данные значения эффективных масс и концентрации в выражения (2) и (3), после чего получим $\chi_{\perp}^{eh} \approx 0.03 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ и $\chi_{\parallel}^{eh} \approx 0.05 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Как видим, парамагнетизм тяжелых дырок оказывается на порядок меньше диамагнетизма легких дырок, и поэтому им можно пренебречь.

Однако эффекты, связанные с влиянием тяжелых дырок при $T = 2 \text{ К}$, в соответствии с данными, представленными на рис. 2, начинают проявляться в кристалле, содержащем 50 мол% Sb_2Te_3 . Действительно, для образца 3 диамагнитный максимум отсутствует вследствие того, что уменьшение диамагнитной восприимчивости начинается с гелиевых температур. Такое поведение $\chi(T)$, в соответствии с выражениями (2) и (3), может быть обусловлено изменением зонной структуры кристаллов, содержащих 50 мол% Sb_2Te_3 , и появлением заметного количества тяжелых парамагнитных дырок уже при $T = 2 \text{ К}$, концентрация которых увеличивается с ростом температуры.

Из вышеизложенного следует, что основным фактором, приводящим к появлению диамагнитного максимума в температурных зависимостях магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$, является одновременное уменьшение концентрации и эффективных масс легких дырок, что обеспечивается непараболичностью их энергетического спектра. Существует возможность независимой проверки данного утверждения, связанная с совместным анализом результатов оптических и магнитных исследований, а именно температурных зависимостей плазменных частот, обусловленных свободными носителями заряда, и магнитной восприимчивости. Так, на рис. 6 приведена динамика изменения спектров плазменного отражения образца $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$. Видно, что по мере увеличения температуры плазменный минимум смещается в низкочастотную область спектра. Методика расчета плазменных частот и величины поляризационного фона кристалла подробно

Экспериментальные значения плазменных частот ($\omega_{p\perp}$), высокочастотной диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\infty\perp}$), экспериментальные и расчетные значения магнитной восприимчивости χ_{\perp} , χ_{\parallel} монокристалла $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$

T, К	$\omega_{p\perp}$, 10^{13} с^{-1}	$\epsilon_{\infty\perp}$	χ_{\perp} ,	χ_{\parallel} ,	χ_{\perp} ,	χ_{\parallel} ,	m_{\perp}/m_0	m_{\parallel}/m_0	p, 10^{19} см^{-3}
			$10^{-6} \text{ см}^3/\text{Г}$	$10^{-6} \text{ см}^3/\text{Г}$	$10^{-6} \text{ см}^3/\text{Г}$	$10^{-6} \text{ см}^3/\text{Г}$			
			Эксперимент		Расчет				
85	8.2	54	-0.394	-0.680	-0.396	-0.680	0.133	0.340	1.52
150	7.52	60	-0.398	-0.671	-0.397	-0.671	0.131	0.330	1.40
200	6.91	62	-0.397	-0.659	-0.396	-0.653	0.130	0.320	1.21
300	6.21	64	-0.391	-0.633	-0.392	-0.633	0.132	0.330	1.03

Примечание. Расчетные значения магнитной восприимчивости получены с учетом того, что $\chi^G = -0.35 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{Г}$, при варьировании эффективных масс m_{\perp}/m_0 , m_{\parallel}/m_0 и концентрации свободных носителей заряда p.

рассмотрены в работе [11]. Используя значения плазменных частот $\omega_{p\perp}$, высокочастотной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\infty\perp}$, полученных при помощи указанной методики из спектров отражения, а также значения магнитной восприимчивости при температурах регистрации спектров отражения 80, 150, 200 и 300 К, можно проследить за динамикой изменения концентрации и эффективной массы носителей заряда при увеличении температуры. В таблице приведены указанные данные и результаты расчета концентраций и масс носителей заряда для образца $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$ в интервале температур от 85 до 350 К. Расчет производился в соответствии с выражениями (4), (5) и (6). Выражения (5) и (6) характеризуют экспериментально определяемую магнитную восприимчивость с учетом χ^G :

$$\chi_{\perp} = \chi^G + \frac{3^{1/3}}{\pi^{4/3}} \frac{\mu_B^2 m_{\perp} n^{1/3}}{\hbar^2} \left[1 - \frac{1}{3} \frac{m_0^2}{m_{\perp} m_{\parallel}} \right], \quad (5)$$

$$\chi_{\parallel} = \chi^G + \frac{3^{1/3}}{\pi^{4/3}} \frac{\mu_B^2 m_{\parallel} n^{1/3}}{\hbar^2} \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0}{m_{\perp}} \right)^2 \right]. \quad (6)$$

При совместном численном решении уравнений (4), (5) и (6) были получены концентрации и эффективные массы носителей заряда, отраженные в таблице. Из таблицы видно, что в интервале температур от 85 до 200 К происходит одновременное уменьшение концентрации и эффективных масс свободных носителей заряда, m_{\perp} и m_{\parallel} , причем, как следует из таблицы, концентрация легких дырок в интервале температур от 85 до 300 К уменьшается примерно в 1.47 раза, что практически совпадает с величиной изменения коэффициента Холла [12].

5. Заключение

В данной работе подтвержден факт существования диамагнитного максимума в температурных зависимостях магнитной восприимчивости кристаллов Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 , содержащих до 25 мол% Sb_2Te_3 . Как показал расчет, увеличение диамагнитной восприимчивости с ростом температуры оказывается возможным только при условии уменьшения концентрации легких дырок,

сопровождающегося уменьшением их эффективных масс за счет непараболичности энергетического спектра. Ни увеличение концентрации легких дырок, ни тем более появление заметного количества тяжелых парамагнитных дырок не могут привести к увеличению диамагнитного отклика кристалла. Уменьшение концентрации и эффективных масс легких дырок с увеличением температуры качественно соответствует аномальному увеличению коэффициента Холла, наблюдающемуся в том же температурном интервале, что и увеличение диамагнитной восприимчивости, и количественно описывает наблюдаемую динамику уменьшения плазменных частот свободных носителей заряда.

Список литературы

- [1] R. Mansfield. Proc. Phys. Soc., **74**, 599 (1960).
- [2] Н.П. Степанов, В.Ю. Наливкин, Г.А. Потапов. ФТП, **46** (1), 24 (2012).
- [3] J.R. Drabble, R. Wolfe. Proc. Phys. Soc., **69B**, 1101 (1956).
- [4] М.П. Заячковский, Д.М. Берча, И.Ф. Заячковская. УФЖ, **23**, 1119 (1978).
- [5] В.А. Кульбачинский, А.Ю. Каминский, К. Киндо, Е. Нарюми, К. Суга, П. Лостак, П. Сванда. Письма ЖЭТФ, **73** (7), 396 (2001) [JETP Lett., **73**, 352 (2001)].
- [6] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 (М., Наука, 1972).
- [7] В.А. Кульбачинский, А.Ю. Каминский, П.М. Тарасов, П. Лостак. ФТТ, **48** (5), 594 (2006).
- [8] В.А. Кульбачинский, А.Ю. Каминский, В.Г. Кытин, П. Лостак, Ч. Драшар, А. де Виссер. ЖЭТФ, 117 (6), 1242 (2000). [JETP, **90** (6), 1081 (2000)].
- [9] J. Horak, P. Lostak, J. Geurts. Phys. Status Solidi B, **167**, 459 (1991).
- [10] M.J. Smith, R.J. Knight, C.W. Spencer. J. Appl. Phys., **33** (7), 2186 (1962).
- [11] Н.П. Степанов, А.А. Калашников, А.К. Гильфанов, В.М. Грабов, Ю.В. Улашкевич, Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина. Опт. и спектр., **111** (6), 955 (2011).
- [12] М.К. Житинская, С.А. Немов, В.Р. Мухтаров, Т.Е. Свечникова. ФТП, **45** (8), 1021 (2011).

Редактор Л.В. Шаронова

The nature of diamagnetic maximum in temperature dependences of magnetic susceptibility of $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solution crystals

N.P. Stepanov, V.Y. Nalivkin, A.K. Gilfanov*

Zabaikalsky State Humanitarian Pedagogical University
named after N. Chernishevsky,
672000 Chita, Russia

* Zabaikalsky State University,
672045 Chita, Russia

Abstract Temperature dependences of magnetic susceptibility χ of solid solution crystals $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) have been studied with superconducting quantum interference device (SQUID) in the temperature range from 2 to 400 K with parallel and orthogonal magnetic field vector orientation \mathbf{H} to trigonal axis C_3 of the crystal ($\mathbf{H} \parallel C_3$ and $\mathbf{H} \perp C_3$). We have observed increase of diamagnetic susceptibility of the samples with $x = 0.2$ ($\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$) and $x = 0.5$ ($\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$) in the temperature range between 50 K and the temperature preceding the intrinsic conductivity onset (250 K). It is established that the diamagnetic maximum appears in the same temperature range where there is an abnormal increase of the Hall coefficient. We have shown that the nature of the diamagnetic maximum is associated with the nonparabolicity of the energy spectrum of light diamagnetic holes, and decrease of the hole concentration is accompanied by decrease in their effective mass, what causes the increase of the diamagnetic susceptibility with increasing temperature. The results obtained are confirmed by the temperature variation dynamics of the free carriers plasma oscillation resonance frequency.