

*Н. П. Степанов, В. Ю. Наливкин,
В. А. Комаров, А. А. Калашников*

ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ КРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ ОТ СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ

Приведены результаты исследования магнитной восприимчивости твердых растворов на основе теллуридов висмута и сурьмы в диапазоне температур от 2 до 400 К, выполненного на сверхпроводящем квантовом интерферометре Джозевсона в магнитных полях до 30 кЭ. Относительная погрешность измерений не превышает 2%.

Ключевые слова: магнитная восприимчивость, твердый раствор, анизотропия.

N. Stepanov, V. Nalivkin, V. Komarov, A. Kalashnikov

Dependence of the Magnetic Susceptibility of Crystals $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ on the Composition and Temperature

This paper presents a study of the magnetic susceptibility of solid solutions based on bismuth telluride and antimony in the temperature range from 2 to 400 K, performed on a superconducting quantum Josephson interference in magnetic fields up to 30 kOe. The relative error is less than 2%.

Keywords: magnetic susceptibility, solid solution, anisotropy.

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 четко выраженная анизотропия различных физико-химических свойств, исследование магнитной восприимчивости дает дополнительную возможность для изучения.

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 [2; 3; 4]. В наиболее ранней работе [4] 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 К – 550 К. Вместе с тем зафиксировано температурное изменение χ для кристаллов PbTe и PbSe от $-0,420 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ 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 [3], применим для обсуждения по-

рядка 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 [3]. Как видно из рисунка, наблюдается отчетливо выраженная анизотропия, а также концентрационная и температурная зависимость магнитной восприимчивости. Анизотропия заключается в зависимости χ от ориентации вектора напряженности магнитного поля \mathbf{H} по отношению к тригональной оси кристалла C_3 . При ориентации $\mathbf{H} \parallel \text{C}_3$ определяется χ_{\parallel} , а в случае $\mathbf{H} \perp \text{C}_3$ соответственно χ_{\perp} . Первоначально предполагалось, что общий вид температурной зависимости магнитной восприимчивости может быть описан в рамках подхода Ландау — Пайерлса.

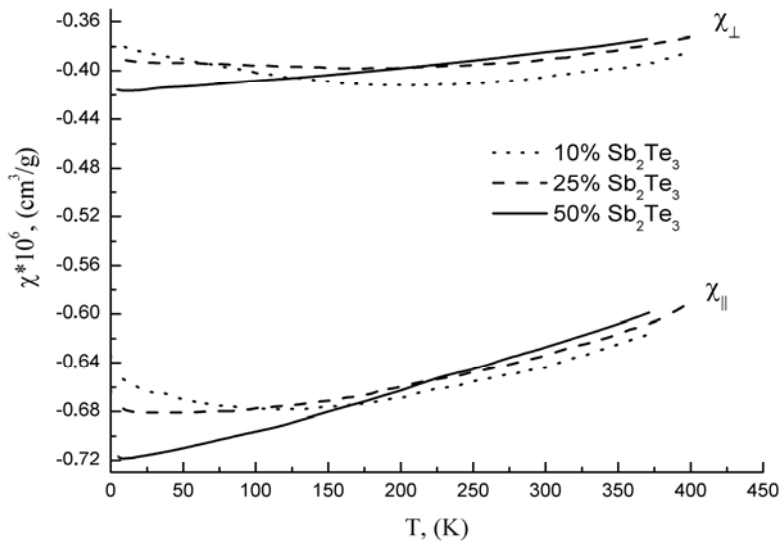


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$

В работе [2] была исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости в диапазоне от 1,28 К до 293 К шести образцов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$, 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 , слабо изменяющиеся с ростом температуры, сопоставимые с данными работы [3]. 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.

Кристаллы и образцы

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 массовых процентов основного вещества. Хими-

ческий состав выращенных монокристаллов определялся методом атомно-адсорбционной спектроскопии. Качество монокристаллов контролировалось методом рентгеновской дифракционной топографии.

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 в температурном интервале от 2 К до 400 К представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1, магнитная восприимчивость χ_{\parallel} и χ_{\perp} всех исследованных образцов обладает диамагнитным откликом. Низкотемпературный парамагнетизм, найденный в работе [4] для состава $22,2 \text{ Sb}_2\text{Te}_3$, отсутствует в близком по составу образце № 2.

В изменении магнитной восприимчивости от температуры наблюдается ряд закономерностей. Первая из них заключается в том, что при увеличении температуры от 2 К до 15 К наблюдается увеличение абсолютных значений магнитной восприимчивости, причем для каждого образца по обеим компонентам магнитной восприимчивости оно изотропно.

Вторая закономерность: в диапазоне температур от 15 К до 400 К характер зависимости магнитной восприимчивости определяется процентным содержанием Sb_2Te_3 в составе твердого раствора. Для образцов № 1 и № 2 наблюдается немонотонный характер изменения абсолютных значений магнитной восприимчивости, а для образца № 3 — их уменьшение.

Третья закономерность: при температуре свыше 40 К для всех трех образцов уменьшается скорость изменения магнитной восприимчивости — $d\chi/dT$, а тенденция изменения магнитной восприимчивости остается той же.

Четвертая закономерность заключается в наличии диамагнитного максимума в температурных зависимостях магнитной восприимчивости образцов № 1 и № 2. Отметим, что диамагнитный максимум наблюдался в Bi_2Te_3 , в работе [3] (рис. 1), но не получил объяснения. В данной работе максимум наблюдается для $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$ при температуре 220 К для $\text{H} \perp \text{C}_3$ и 125 К для $\text{H} \parallel \text{C}_3$. Для $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$ при температуре 175 К для $\text{H} \perp \text{C}_3$ и 50 К для $\text{H} \parallel \text{C}_3$. Для образца BiSbTe_3 наблюдается практически линейное уменьшение абсолютных значений магнитной восприимчивости, начиная с температуры 15 К для обеих компонент тензора магнитной восприимчивости.

Пятая закономерность: в области высоких температур, при которых происходит переход к собственной проводимости, зависимость магнитной восприимчивости всех образцов от температуры имеет вид линейной зависимости.

Шестая закономерность: в интервале температур от 50 К до 400 К происходит линейное уменьшение анизотропии магнитной восприимчивости для всех трех образцов, что отражено на рис. 2, где представлено температурное изменение анизотропии магнитной восприимчивости $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$.

Необходимо отметить, что абсолютные значения магнитной восприимчивости, ее анизотропия и даже вид зависимости $\chi(T)$ образцов № 1 и № 2, для которых наблюдается увеличение диамагнетизма в диапазоне температур от 50 до 220 К, согласуются с данными, полученными в работе [3].

Известно, что полная магнитная восприимчивость χ кристаллов может быть представлена как сумма вкладов ионного остова χ^G , валентных электронов χ^{CG} , дефектов кристаллической решетки χ^d , свободных носителей заряда χ^{eh} в следующем виде:

$$\chi = \chi^G + \chi^{CG} + \chi^d + \chi^{eh}.$$

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} . В работе [1] было отме-

чено на примере монокристаллов висмута, что за температурное поведение магнитной восприимчивости ответственны в большей степени электроны зоны проводимости. Несмотря на то, что эффективные массы электронов зоны проводимости гораздо меньше массы свободного электрона, их парамагнитный отклик связан с величиной g-фактора. Таким образом, в работе [1] делается заключение, что чем меньше эффективная масса свободных носителей заряда, тем больший парамагнитный отклик они способны оказать. Наличие аномально высокого диамагнетизма висмута автор работы [1] объясняет существованием диамагнитного вклада кристаллической решетки. Опираясь на выводы работы [1], можно сказать, что наблюдаемая анизотропия магнитной восприимчивости, представленная на рис. 2, обусловлена анизотропным вкладом кристаллической решетки.

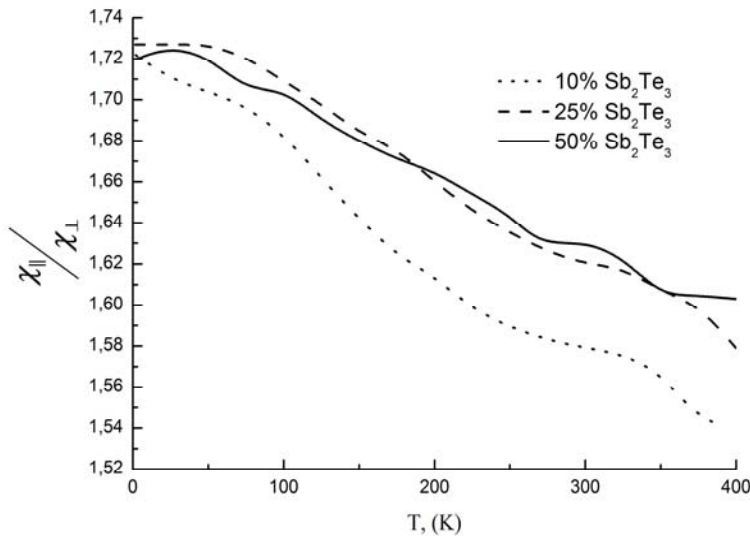


Рис. 2. Анизотропия магнитной восприимчивости, полученная в ходе эксперимента, образцов $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_3$ (10% Sb_2Te_3), $Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_3$ (25% Sb_2Te_3) и $BiSbTe_3$ (50% Sb_2Te_3)

Итак, можно сделать заключение, что поведение магнитной восприимчивости вышеуказанных твердых растворов связано в большей степени с влиянием двух вкладов валентных электронов и свободных носителей заряда. При этом следует отметить, что сумму вкладов ионного остова (χ^G), который в большей степени изотропен, и валентных электронов чаще всего считают вкладом кристаллической решетки. Из представленных экспериментальных данных на рис.1 и 2 не представляется возможным на сегодняшний день определить точно вклад кристаллической решетки. Его лишь приближенно можно оценить так: $\chi_{\perp}^G \approx -0.35 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ и $\chi_{||}^G \approx -0.55 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Остальная доля восприимчивости — а это примерно не более 10–13% — будет приходиться на парамагнитные, свободные носители заряда.

Изменение магнитной восприимчивости для всех образцов в интервале от 2 до 400 К составляет приблизительно $\Delta\chi_{\perp} \approx -0.04 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ и $\Delta\chi_{||} \approx -0.12 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, что возможно может быть связано с поведением свободных носителей заряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грабов В. М. Энергетический спектр и механизмы релаксации носителей заряда в легированных кристаллах висмута, сурьмы и сплавах висмут-сурьма: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 1998. 528 с.

2. *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.
3. *Mansfield R.* The magnetic susceptibility of bismuth telluride // *Proc. Phys. Soc.* 1960. № 74. P. 599–603.
4. *Matyas M.* The susceptibility of selenides and tellurides of heavy elements // *Czechosl. J. Phys.* 1958. № 8. P. 309–314.

REFERENCES

1. *Grabov V. M.* Jenergeticheskij spektr i mehanizmy relaksatsii nositelej zarjada v legirovannyh kristal-lah vismuta, sur'my i splavah vismut–sur'ma: Dis. ... d-ra fiz.-mat. nauk. SPb.: Izd-vo RGPU im. A. I. Gert-sena, 1998. 528 s.
2. *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.
3. *Mansfield. R.* The magnetic susceptibility of bismuth telluride // *Proc. Phys. Soc.* 1960. №74. P. 599–603.
4. *Matyas M.* The susceptibility of selenides and tellurides of heavy elements // *Czechosl. J. Phys.* 1958. № 8. P. 309–314.

A. B. Ляпцев

СИММЕТРИЯ РЕГУЛЯРНЫХ И ХАОТИЧЕСКИХ ДВИЖЕНИЙ В ЗАДАЧАХ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКИ. РОТАТОР В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Предложен метод исследования симметрии регулярных и хаотических движений в задачах нелинейной динамики. При регулярных движениях исследуется симметрия фазовой траектории системы. При хаотических движениях симметрия исследуется при помощи сечений Пуанкаре. Показано, что для одномерного ротатора, во внешнем периодическом поле, группа симметрии уравнений в зависимости от параметров внешнего воздействия изоморфна различным точечным группам. При этом симметрия решений может быть такой же, как симметрия исходной группы или нарушаться в зависимости от параметров задачи.

Ключевые слова: нелинейная динамика, динамический хаос, сечения Пуанкаре, симметрия.

A. Liaptsev

Symmetry of Regular and Chaotic Motions in Nonlinear Dynamic Problems. Rotator in Periodic Field

The method of investigation of symmetry of regular and chaotic motions in nonlinear dynamic problems is suggested. The symmetry of regular motions is investigated by means of the analysis of phase trajectory. The symmetry of chaotic motions is investigated by means of the analysis of Poincare cross-sections. It is shown that for a one-dimensional rotator which is under the influence periodic external field, group of symmetry of the equations depending on parameters of the field is isomorphic to a variety of point groups. At the same time the symmetry of the solutions might be the same as the symmetry of the initial group or violated depending on the parameters of the problem.

Keywords: nonlinear dynamics, dynamic chaos, the Poincare cross-section, of symmetry.