

На правах рукописи

Наливкин Вячеслав Юрьевич

Зависимость параметров электронной системы в кристаллах твёрдых растворов $\text{Vi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$) от состава и температуры по данным магнитной восприимчивости

Специальность 01.04.07 – «физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Чита – 2013

Работа выполнена в лаборатории термоэлектрического материаловедения кафедры физики, теории и методики обучения физике федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Забайкальский государственный университет»

Научный руководитель: Степанов Николай Петрович, доктор физико-математических наук, профессор ФГБОУ ВПО «Забайкальский государственный университет»

Официальные оппоненты: Немов Сергей Александрович, доктор физико-математических наук, профессор ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Гаврилюк Алексей Александрович, доктор физико-математических наук, доцент ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет», заведующий кафедрой электроники твердого тела

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Бурятский государственный университет»

Защита состоится 24 сентября 2013 г. в 16-00 на заседании диссертационного совета Д 212.074.04 при ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет» по адресу: 664003, Иркутск, бульвар Гагарина, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет».

Автореферат разослан _____ 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.074.04
канд. физ.-мат. наук, доцент



Б.В.Мангазеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования закономерностей изменения параметров электронной системы кристаллов твёрдых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ по данным магнитной восприимчивости определяется, с одной стороны, высокой практической значимостью информации об энергетическом спектре носителей заряда материалов, широко используемых в термоэлектрическом приборостроении. Знание закономерностей изменения таких параметров электронной системы как концентрация и эффективная масса, в зависимости от температуры и состава твердого раствора, может оказать существенную помощь при интерпретации температурного поведения кинетических коэффициентов: термоэдс, электропроводности, теплопроводности, непосредственно влияющих на термоэлектрическую эффективность полупроводниковых материалов. В настоящее время за счет относительно высокой термоэлектрической эффективности твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ они широко используются рядом российских промышленных предприятий, таких, как «Криотерм», «Норд» в производстве р - ветви термоэлектрических элементов, работающих в диапазоне от 200 до 600 К. Однако, абсолютная величина термоэлектрической добротности этих материалов требует увеличения, поскольку коэффициент полезного действия термоэлектрических преобразователей, величина которого варьируется в пределах 10 процентов, не позволяет в полной мере использовать их преимущества, например в охлаждении и кондиционировании. Исследование магнитной восприимчивости полупроводникового кристалла в этом отношении представляет несомненный интерес, поскольку она является равновесной термодинамической величиной, практически не зависящей от интенсивности релаксационных процессов, играющих определяющую роль в кинетических явлениях и, таким образом, маскирующих информацию об изменении параметров электронной системы материала.

С другой стороны, известные экспериментальные данные о температурных зависимостях магнитной восприимчивости широкого класса полупроводников свидетельствуют о необходимости изучения возможности применения подходов Паули и Ландау-Пайерлса для описания магнитного отклика анизотропного кристалла, что сопряжено с учетом изменений концентрации и эффективной массы свободных носителей заряда от температуры и состава твердого раствора. При корректном учете магнитной восприимчивости ионного остова и дефектов кристаллической решетки, из экспериментальных данных о величине магнитной восприимчивости, её анизотропии, зависимости от температуры и состава твердого раствора, можно получить информацию о динамике изменения параметров электронной системы, сделать выводы о структуре валентной зоны и характере изменения параметров зонной структуры от состава.

Предметом исследования являются закономерности изменения магнитной восприимчивости, содержащие информацию о характере эволюции параметров электронной системы кристаллов твёрдых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$

($0 < x \leq 1$) в зависимости от температуры и состава материала, имеющего высокую электропроводность и анизотропию физических свойств.

Объектом исследования являются монокристаллы твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$), содержащие 10, 25 и 50 мол.% Sb_2Te_3 , выращенные методом Чохральского.

Целью работы является: установление закономерностей изменения параметров электронной системы кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$) в зависимости от температуры и состава по данным магнитной восприимчивости; изучение особенностей применения подходов Паули и Ландау-Пайерлса для описания магнитного отклика кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$; исследование зависимости поведения магнитной восприимчивости и её анизотропии в диапазоне температур от 2 до 400 К.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Освоить методику и технику изготовления образцов для исследования магнитных свойств с учетом анизотропии материала.
2. Освоить методику и технику измерения магнитной восприимчивости при различных температурах.
3. Выявить закономерности изменения магнитной восприимчивости и её анизотропии в кристаллах твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$) от температуры.
4. Установить закономерности изменения температурных зависимостей магнитной восприимчивости кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$) от состава.
5. Произвести разделение вкладов в магнитную восприимчивость ионного остова, дефектов кристаллической решетки и свободных носителей заряда.
6. Выполнить расчет значений магнитной восприимчивости с учетом её анизотропии в рамках подходов Паули и Ландау-Пайерлса, установить возможность их применения.
7. Исследовать закономерности изменения параметров электронной системы кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$) от температуры и состава.

Методы исследования:

1. Экспериментальное исследование магнитной восприимчивости в зависимости от ориентации вектора напряженности магнитного поля (\vec{H}) относительно тригональной оси (C_3) кристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$), температуры и состава твердого раствора.
2. Анализ полученных результатов с учетом влияния вкладов в магнитную восприимчивость дефектов кристаллической решетки, ионного остова и свободных носителей заряда.
3. Моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости свободных носителей заряда в рамках подходов Паули и Ландау-Пайерлса.

Научная новизна работы заключается:

1. В получении температурных зависимостей магнитной восприимчивости ранее не исследованных составов монокристаллов $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$, BiSbTe_3 , выращенных методом Чохральского.

2. В разработке методики определения величины вклада ионного остова в общую магнитную восприимчивость кристалла.

3. В установлении факта существования диамагнитного максимума в температурных зависимостях магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$ и закономерностей изменения его положения в зависимости от содержания Sb_2Te_3 в составе твёрдого раствора.

4. В установлении закономерностей изменения параметров электронной системы кристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$) при увеличении температуры.

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием общепринятых методик, сертифицированного оборудования, соответствием измеренных физических величин, полученных на различных экспериментальных установках, а также качественным и количественным соответствием результатов экспериментальным данным других авторов, например, полученным в ходе исследования легированных кристаллов Bi_2Te_3 .

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Кристаллы твёрдых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$) в диапазоне температур от 2 до 400 К обладают диамагнитной восприимчивостью, величина которой зависит от ориентации вектора напряженности магнитного поля (\vec{H}) относительно тригональной оси C_3 , температуры и содержания Sb_2Te_3 в составе твердого раствора. Отношение χ_{\parallel} ($\vec{H} \parallel C_3$) к χ_{\perp} ($\vec{H} \perp C_3$) определяют величину анизотропии магнитной восприимчивости $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$, которая плавно уменьшается при увеличении температуры и слабо зависит от состава твёрдого раствора.

2. Магнитная восприимчивость ионного остова χ^G определяется из экспериментальных данных о величине χ_{\parallel} и χ_{\perp} в соответствии с выражением $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} = (\chi_{\parallel}^{eh} + \chi^G)/(\chi_{\perp}^{eh} + \chi^G)$ с использованием данных об анизотропии эффективной массы m_{\parallel}^* и m_{\perp}^* , обеспечивающей анизотропию магнитной восприимчивости свободных носителей заряда χ_{\parallel}^{eh} и χ_{\perp}^{eh} .

3. В диапазоне от 50 до 250 К поведение температурных зависимостей коэффициента Холла и плазменных частот кристаллов твёрдых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$) коррелирует с температурным поведением магнитной восприимчивости свободных носителей заряда, которая описывается в рамках подходов Паули и Ландау-Пайерлса. Рассчитанные таким образом температурные зависимости χ_{\parallel}^{eh} и χ_{\perp}^{eh} позволили установить закономерности изменения концентрации и эффективной массы свободных носителей заряда от состава и температуры.

4. Изменение характера температурной зависимости магнитной восприимчивости в области собственной проводимости в кристаллах твёрдых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$) обусловлено хаотизацией направлений

магнитных моментов, увеличением концентрации свободных носителей заряда и их эффективной массы. Расчет χ_{\parallel}^{eh} в диапазоне температур от 250 до 400 К в рамках подходов Паули и Ландау-Пайерлса позволил определить концентрацию и оценить эффективную массу свободных носителей заряда.

Теоретическая значимость работы заключается:

1. В изучении особенностей применения подходов Паули и Ландау-Пайерлса для описания магнитной восприимчивости свободных носителей заряда в анизотропных термоэлектрических материалах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$).

2. В апробации выражений для расчета магнитной восприимчивости слоистого полупроводникового кристалла, полученных в ряде теоретических работ.

3. В проверке применимости эллипсоидальной модели энергетического спектра носителей заряда Драббла-Вольфа для расчета магнитной восприимчивости свободных носителей заряда в исследованных кристаллах.

4. В разработке методики определения магнитной восприимчивости ионного остова по наблюдаемой анизотропии магнитной восприимчивости и анизотропии эффективных масс свободных носителей заряда, следующей из модели Драббла-Вольфа, проверенной в ходе исследований квантовых осцилляций магнитной восприимчивости и сопротивления.

Практическая значимость работы связана с установлением закономерностей изменения концентрации и эффективных масс легких дырок в зависимости от температуры и состава твердого раствора. Знание указанных закономерностей дает возможность, используя температурную зависимость электропроводности (σ), оценить величину времени релаксации, определяющего значения коэффициентов термоэдс (α), теплопроводности (κ), непосредственно влияющих на термоэлектрическую эффективность исследуемых материалов $z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}$.

Апробация работы. Основные результаты работы были заслушаны на XI Международной научно-практической конференции «Кулагинские чтения» – ЗабГУ, Чита (2011), VI Международной научно-практической конференции «Информационные технологии в технике и образовании» – ЗабГГПУ, Чита (2011), а также на XIII Межгосударственном научно-практическом семинаре «Термоэлектрики и их применения» – ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург (2012), II Всероссийской научно-практической конференции «Физические явления в конденсированном состоянии вещества», Чита (2013).

Публикации. Содержание работы отражено в 15 публикациях, в том числе в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов научных исследований – 4, 1 депонированная работа и 1 монография.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 135 наименований. Объем работы составляет 118 страниц печатного текста, 42 рисунка, 13 таблиц.

Основное содержание работы

Во введении приведено обоснование актуальности темы диссертационного исследования. Описаны предмет и объект исследования, поставлены цели и задачи, использованные методы, а также научная новизна, теоретическая и практическая значимости работы. Представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы.

В первой главе «Физико-химические свойства Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 и твердых растворов на их основе» выполнен литературный обзор исследований кристаллической и зонной структур, поверхности Ферми и энергетического спектра носителей заряда в кристаллах Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 , характеризующихся симметрией кристаллической решетки D_{3d}^5 с осью третьего порядка C_3 . Представлены данные о температурном поведении коэффициентов Холла, термоэдс, электропроводности, плазменного отражения. Анализ обзора исследований физико-химических свойств Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 и твердых растворов на их основе показывает, что их кристаллические свойства и кинетические явления в них исследованы достаточно подробно, благодаря большой практической значимости указанных материалов для термоэлектрического материаловедения. Это дает возможность использования обширного экспериментального материала в ходе дальнейших исследований особенностей изменения параметров их электронной системы в зависимости, например, от температуры и состава.

Во второй главе «Обзор исследований магнитной восприимчивости полупроводников» производится описание общего подхода к расчету магнитной восприимчивости полупроводникового изотропного и анизотропного кристаллов. Приведен обзор литературных данных посвященных исследованию магнитной восприимчивости в таких материалах, как Ge, Si, GaAs, PbTe-SnTe, InSb, InAs и магнитных свойств твердых растворов на основе Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 .

Общий подход к описанию магнитной восприимчивости полупроводников

Диамагнетизм проявляется только в тех веществах, в которых атомы не обладают постоянным магнитным моментом. Висмут, сурьма и теллур, входящие в состав рассматриваемых в данной работе полупроводниковых соединений Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 , относятся к классу материалов, которые отличаются достаточно высоким диамагнетизмом.

Магнитная восприимчивость полупроводникового кристалла может быть представлена в виде

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

где χ^G – восприимчивость ионного остова, χ^d – восприимчивость дефектов кристаллической решетки, χ^{eh} – восприимчивость свободных носителей заряда [1]. Рассмотрим каждое слагаемое выражения (1) более подробно.

В общем случае из расчета на один моль вещества восприимчивость ионного остова определяется следующим выражением:

$$\chi_{mol}^G = -\frac{N_0 e^2}{6m_0 c^2} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle + 2N_0 \sum_s \frac{|\langle s | \mu_z | 0 \rangle|^2}{E_s - E_0}, \quad (2)$$

где N_0 – постоянная Авагадро, e , m_0 – заряд и масса свободного электрона, r_i – расстояние между i -тым электроном и ядром, Z – количество электронов в молекуле, c – скорость света, $\langle s | \mu_z | 0 \rangle$ – матричный элемент z -компоненты орбитального магнитного момента для основного (0) и возбужденного (s) состояний, $E_s - E_0$ – разность энергий этих состояний. Первое слагаемое в выражении (2) учитывает классический ларморовский диамагнетизм. Второе слагаемое – поляризационный парамагнетизм Ван Флека. В работе [3] при исследовании магнитной восприимчивости поликристаллических образцов Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 было показано, что в этих материалах парамагнитным вкладом Ван Флека можно пренебречь.

Восприимчивость дефектов кристаллической решетки χ^d , как было показано в работах [2, 3] на примере Bi , и на примере поликристаллов Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 , вносит пренебрежимо малый вклад в общую магнитную восприимчивость χ .

Магнитная восприимчивость свободных носителей заряда состоит из двух слагаемых:

$$\chi^{eh} = \chi^P + \chi^{LP}, \quad (3)$$

где χ^P – парамагнитный вклад Паули, χ^{LP} – диамагнитный вклад Ландау-Пайерлса. В случае сильного вырождения свободных носителей заряда выражение (3) для изотропного полупроводникового кристалла принимает вид:

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

где μ_B – магнетон Бора, \hbar – постоянная Планка, m^* и p – эффективная масса и концентрация свободных носителей заряда [4, 5]. Из анализа выражения (4) следует, что отклик носителей заряда будет диамагнитным в том случае, если их эффективная масса меньше 0.577 m_0 . Величина соотношения между диа- и парамагнитными составляющими не зависит от степени их вырождения. При переходе свободных носителей заряда в невырожденное состояние χ^{eh} определяется выражением:

$$\chi^{eh} = \frac{\mu_B^2 p}{k_0 T} \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0}{m^*} \right)^2 \right). \quad (5)$$

Как видно из выражений (4) и (5), независимо от степени вырождения электронного газа диамагнитная составляющая восприимчивости больше парамагнитной в $\frac{1}{3} \left(\frac{m_0}{m^*} \right)^2$ раз.

В работах [6] и [7] было показано, что восприимчивость свободных носителей заряда анизотропного кристалла может быть описана следующими выражениями:

$$\chi^{eh}_{\perp} = \frac{3^{1/3}}{\pi^{4/3}} \cdot \frac{\mu_B^2 m_{\perp}^* p^{1/3}}{\hbar^2} \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0^2}{m_{\perp}^* m_{\parallel}^*} \right) \right), \quad (6)$$

$$\chi^{eh}_{\parallel} = \frac{3^{1/3}}{\pi^{4/3}} \cdot \frac{\mu_B^2 m_{\parallel}^* p^{1/3}}{\hbar^2} \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0}{m_{\perp}^*} \right)^2 \right), \quad (7)$$

где χ^{eh}_{\perp} и χ^{eh}_{\parallel} – восприимчивости, соответствующие геометрии $\vec{H} \perp C_3$ и $\vec{H} \parallel C_3$.

Обзор исследований магнитных свойств твердых растворов Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3

Первые исследования магнитной восприимчивости Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 и твердых растворов системы Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 отражены в работах [3, 8, 9]. В наиболее ранней работе [3] 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 от 100 К до 550 К.

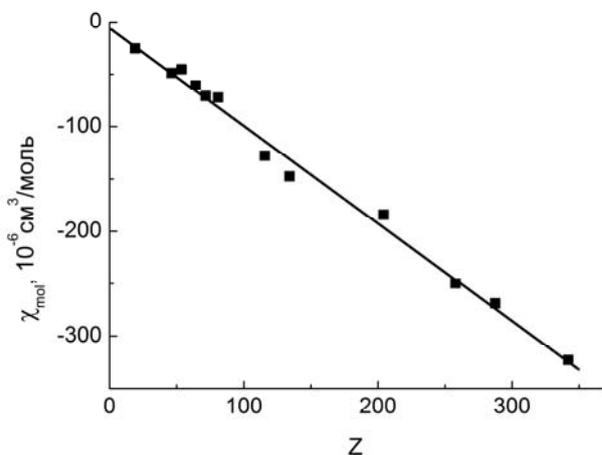


Рис.1. Зависимость молярной магнитной восприимчивости от количества электронов в молекуле по данным работы [3].

величины молярной восприимчивости (χ_{mol}) кристаллов Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 , опираясь на классическую формулу Лармора:

$$-\chi_{mol}^G = \frac{N_0 e^2}{6m_0 c^2} \sum r_i^2. \quad (8)$$

В выражении (8) приближенно можно считать, что сумма, содержащая квадраты радиусов электронных орбит, оказывается пропорциональна числу электронов в атоме с некоторым коэффициентом пропорциональности k .

$$-\chi_{mol}^G = \frac{N_0 e^2}{6m_0 c^2} kZ. \quad (9)$$

Используя эмпирическую зависимость молярной восприимчивости от общего количества электронов Z в молекуле, наблюдающуюся в ионных полупроводниках и изображенную на рис.1, в работе [3] было показано, что

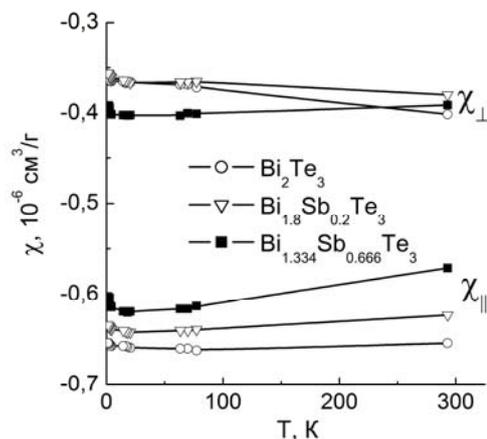
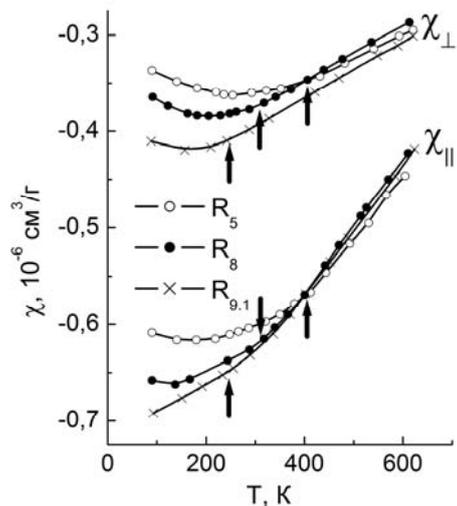


Рис.2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости по кристаллам Bi_2Te_3 , полученные в данной работе [8].

Рис.3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости по образцам Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 , полученные в данной работе [9].

диамагнитная восприимчивость Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 обусловлена, в основном, вкладом ионного остова и пропорциональна числу электронов в молекуле.

В работе [8] изучалось поведение магнитной восприимчивости монокристаллов Bi_2Te_3 в зависимости от легирования и температуры. Основные результаты этой работы представлены на рис.2, из которого видно, что наблюдается отчетливо выраженная анизотропия компонент магнитной восприимчивости, причем $|\chi_{\parallel}| > |\chi_{\perp}|$. Анизотропия заключается в зависимости χ от ориентации вектора напряженности магнитного поля \vec{H} по отношению к тригональной оси кристалла C_3 . Холл-факторы для образцов R_5 , R_8 и $R_{9.1}$ равны, соответственно, 0.2, 0.9 и $-1.7 \text{ см}^3/\text{Кл}$. Уменьшение концентрации свободных носителей заряда путем легирования приводит к увеличению диамагнитного отклика монокристаллов. Для всех образцов наблюдается рост абсолютной величины χ_{\perp} при увеличении температуры от 90 до 200-250 К. Для образцов р-типа R_5 и R_8 наблюдается также рост абсолютной величины χ_{\parallel} с увеличением температуры от 90 до 150-180 К. В области собственной проводимости наблюдается почти линейное уменьшение диамагнитной восприимчивости. На рис.2 температуры, при которых наступает собственная проводимость, отмечены стрелками.

В работе [9] была исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости в диапазоне от 1.28 К до 293 К образцов 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 , слабо изменяющиеся с ростом температуры, представленные на рис.3.

В работе [10], посвященной исследованию монокристаллов Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 при температуре 293 К, наблюдалась сложная зависимость магнитной восприимчивости и её анизотропии от состава твердого раствора, что отражено на рис.4, из которого видно, что при увеличении Sb_2Te_3 в составе твердого

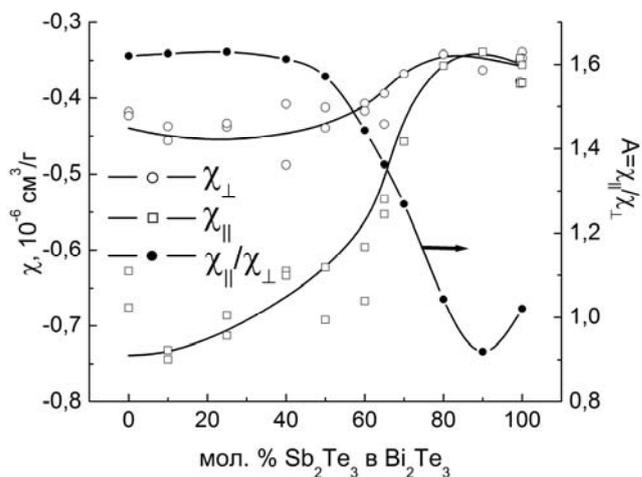


Рис.4. Зависимость магнитной восприимчивости и её анизотропии от состава твердого раствора при комнатной температуре [10].

раствора наблюдается изменение $\chi_{||}$ и χ_{\perp} , в результате приводящее к уменьшению её анизотропии и даже её инверсии в составе, содержащем 90 мол.% Sb_2Te_3 . В связи с этим, необходимо отметить, что как показывает обзор исследований магнитных свойств широкого круга полупроводников, интерпретация результатов экспериментального исследования магнитной восприимчивости в каждом конкретном случае связана с необходимостью учета анизотропии, вида энергетического спектра носителей заряда, наличия парамагнитных примесей, и других факторов. В ряде случаев по концентрационным и температурным зависимостям магнитной восприимчивости можно сделать вывод о степени соответствия наблюдаемых зависимостей общетеоретическим представлениям, в других это сделать сложнее в силу недостаточного количества информации об энергетическом спектре и других особенностях материала. В этом плане исследование температурных зависимостей магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ представляется привлекательным, вследствие того, что они являются термоэлектрическими материалами и исследуются на протяжении нескольких десятков лет в лучших лабораториях мира. В современных условиях не составляет особого труда получить сведения о результатах их исследования в США, Западной Европе, Японии и составить объективную картину закономерностей изменения их кинетических коэффициентов от состава и температуры. Даже сопоставление, например, температурных зависимостей кинетических коэффициентов и магнитной восприимчивости, способно дать представление о степени влияния свободных носителей заряда на магнитные свойства кристалла.

Таким образом, задачами настоящего исследования является установление возможности описания температурных зависимостей магнитной восприимчивости твёрдых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ в рамках подходов Паули и Ландау-Пайерлса, сопоставление температурных зависимостей магнитной восприимчивости и кинетических коэффициентов, определение вида зависимости параметров электронной системы от состава и температуры.

В третьей главе «Методика и техника эксперимента» приведено описание метода Фарадея и магнитных маятниковых весов Доменикали, при помощи которых были выполнены исследования магнитной восприимчивости при температуре 293 К. Относительная погрешность определения χ для

маятника с внутренней компенсацией составляет 4-5%. Температурные зависимости магнитной восприимчивости ряда кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ в диапазоне от 2 до 400 К были получены 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 \mathbf{C}_3 ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}_3$ и $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}_3$). Относительная погрешность определения магнитной восприимчивости на СКВИД-магнетометре не превышает 2.5%.

В качестве материалов для исследования магнитной восприимчивости послужили 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 % основного вещества. Химический состав выращенных монокристаллов определялся методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Качество монокристаллов контролировалось методом рентгеновской дифракционной топографии. Исследованные монокристаллы имели толщину 15 – 20 мм, с хорошо выраженными плоскостями 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 на СКВИД-магнетометре составляют $2 \times 2 \times 4$ мм. Использование сертифицированного прибора, в котором реализованы современные технологии установки и контроля температуры образца, накопления и усреднения результатов серии измерений, выполненных при фиксированной температуре, позволяет получить значения магнитной восприимчивости, с относительной погрешностью, не превышающей 2.5%. Это обстоятельство и даёт возможность изучения зависимости параметров электронной системы исследованных кристаллов от состава и температуры по данным магнитной восприимчивости.

В четвертой главе «Закономерности изменения параметров электронной системы кристаллов твёрдых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$) в зависимости от состава и температуры по данным магнитной восприимчивости» приведены основные результаты исследования.

Описание результатов эксперимента

Первоначально магнитная восприимчивость 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 , была измерена методом Фарадея при $T = 293$ К. Результаты измерений, выполненных с учётом анизотропии кристаллов, отражены в табл.1, из которой видно, что все исследованные образцы обладают диамагнитным откликом и отчетливо выраженной анизотропией магнитной восприимчивости. Величина анизотропии слабо увеличивается при переходе от состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$ к BiSbTe_3 , что обусловлено уменьшением χ_{\perp} . В целом, измеренные при комнатной температуре значения χ_{\parallel} и χ_{\perp} согласуются с данными, представленными в работах [3, 8 - 10].

Табл.1. Зависимость магнитной восприимчивости и её анизотропии от состава твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ при температуре 293 К.				
№	Состав	$\chi_{\perp} \cdot 10^6, \text{см}^3/\text{Г}$	$\chi_{\parallel} \cdot 10^6, \text{см}^3/\text{Г}$	$\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$
1	$\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$	-0.430	-0.660	1.53
2	$\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$	-0.415	-0.650	1.56
3	BiSbTe_3	-0.405	-0.650	1.60

Как уже было отмечено наблюдающиеся на рис.4 изменение величин χ_{\parallel} и χ_{\perp} , а также отношения $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$ наиболее вероятно связаны с изменениями, происходящими в электронной системе, поскольку нет оснований полагать, что они обусловлены χ^G , либо χ^d . Тем более, что именно в тех составах, в которых наблюдается быстрое изменение χ_{\parallel} и $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$, было зафиксировано и резкое увеличение ширины оптической запрещенной зоны $E_{g(Opt)}$ [11]. Для того чтобы понять причины изменения χ в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$, содержащих более 50 мол. % Sb_2Te_3 , целесообразно вначале определить механизмы формирования магнитного отклика кристаллов, содержащих до 50 мол. % Sb_2Te_3 , в которых при $T = 293$ К наблюдаются практически неизменные значения χ_{\parallel} и χ_{\perp} . Решение этой задачи целесообразно осуществить в широком интервале температур, что дает возможность сопоставить температурные зависимости магнитной восприимчивости и кинетических коэффициентов α , σ , κ , и, тем самым, существенно увеличить достоверность исследования. Кроме этого, температурные зависимости магнитной восприимчивости должны содержать информацию о характере изменения параметров электронной системы, при плавном изменении положения уровня химического потенциала в валентной зоне. В связи с этим, в данной работе были выполнены исследования магнитной восприимчивости и её анизотропии кристаллов твёрдых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$, содержащих до 50 мол. % Sb_2Te_3 , в интервале температур от 2 до 400 К.

Результаты исследования χ_{\parallel} и χ_{\perp} 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 – 400 К представлены на рис.5, из которого видно, что восприимчивость χ_{\parallel} и χ_{\perp} всех образцов имеет диамагнитный характер во всем исследованном интервале температур.

Для всех исследованных образцов наблюдается небольшое уменьшение диамагнетизма при понижении температуры от 15 до 2 К, что отражено на рис.5, из которого видно, что для всех исследованных кристаллов наблюдается ярко выраженная анизотропия магнитной восприимчивости: $A_{\text{exp}} = \chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$, причём $|\chi_{\parallel}| > |\chi_{\perp}|$ во всем исследованном интервале температур. Величина анизотропии уменьшается с ростом температуры, что отражено на рис.6.

Рассмотрим динамику изменения $\chi(T)$ в зависимости от состава твердого раствора. Как следует из рис.5, увеличение количества Sb_2Te_3 приводит к росту абсолютных значений $|\chi_{\parallel}|$ и $|\chi_{\perp}|$ при низких температурах, и их уменьшению при высоких. Также наблюдается общее изменение характера температурной зависимости χ . В исследованных кристаллах холловская концентрация свободных носителей заряда, определенная при комнатной температуре, увеличивается от образца №1 к образцу №3, что отражено на рис 5.

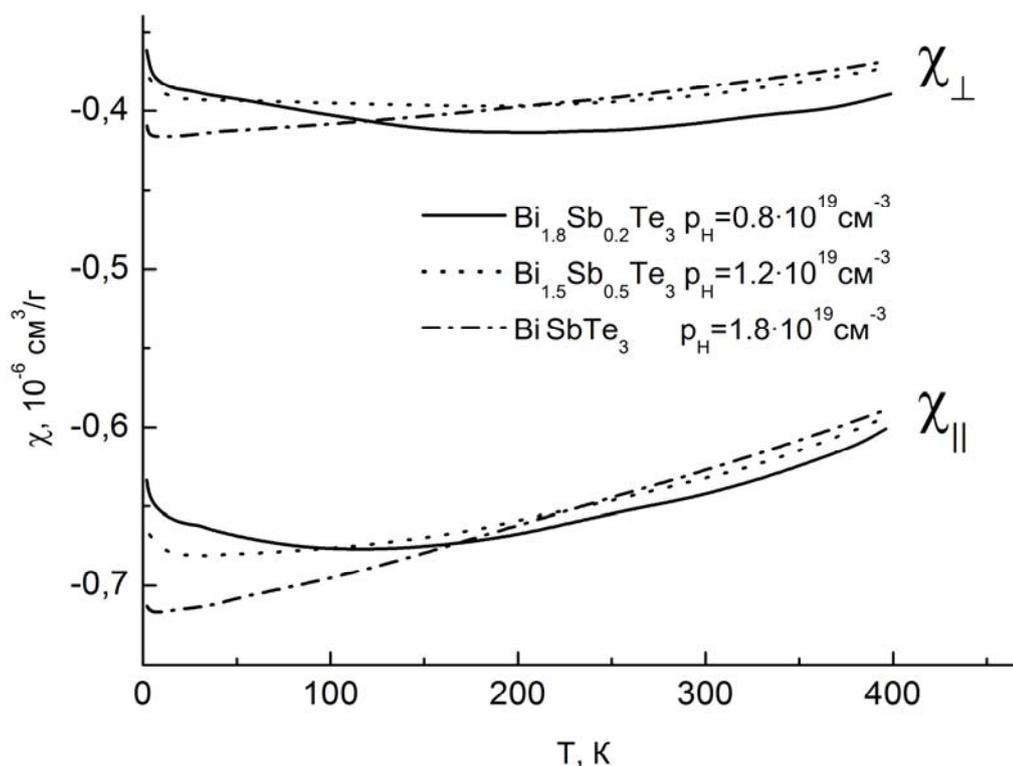


Рис.5. Температурные зависимости магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$).

Разделение вкладов в магнитную восприимчивость кристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$)

Как было отмечено выше, полная магнитная восприимчивость χ кристалла может быть представлена как сумма вкладов ионного остова χ^G , дефектов кристаллической решетки χ^d , свободных носителей заряда χ^{eh} . В работах [2, 3] было показано, что χ^d в $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ можно пренебречь.

Вклады χ^G и χ^{eh} могут быть сопоставимы по величине, и существует необходимость решения задачи по их разделению. Обычно в полупроводниках при низких температурах концентрация свободных носителей заряда существенно уменьшается. На основании этого авторами работы [12] при описании магнитной восприимчивости в области низких температур было высказано предположение, что вклад носителей заряда вносит пренебрежимо малый отклик в общую восприимчивость кристалла. Однако в кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$, за счет нарушения стехиометрии и наличия примесей с малым

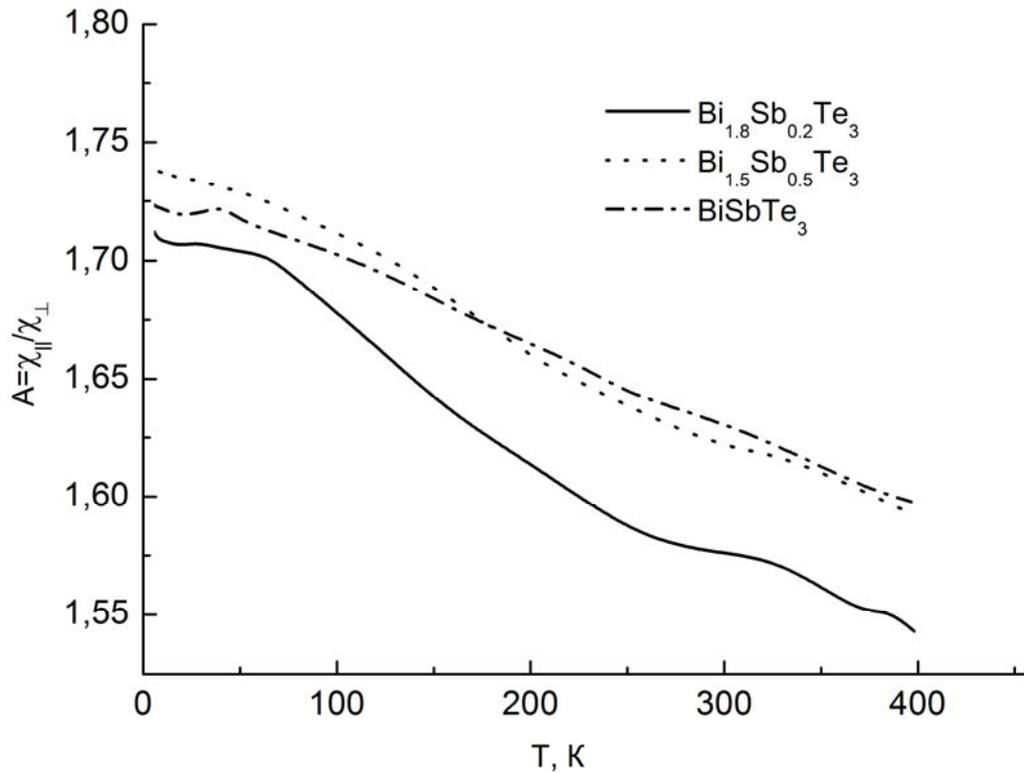


Рис.6. Температурные зависимости анизотропии магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$).

потенциалом ионизации, концентрация свободных носителей заряда, даже при гелиевых температурах, составляет $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что указывает на необходимость учета их влияния на магнитную восприимчивость. Тем более, что начиная уже 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 работе [3] было показано, что для Bi_2Te_3 значение $\chi^G = -0.4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, которое имеет оценочный характер и не может быть использовано в количественных расчётах.

Действительно, как следует из рис.5, величина $\chi_{||} = -0.679 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ для кристалла $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$ при 2 К значительно превосходит расчетное значение χ^G , полученное в соответствии с выражением (9), которое имеет изотропный характер и не способно объяснить наблюдающуюся анизотропию. Можно предположить, что и за анизотропию магнитной восприимчивости также отвечают свободные носители заряда, обладающие диамагнитным откликом и, таким образом, увеличивающие абсолютные значения $\chi_{||}$ по сравнению с χ^G . В связи с вышеизложенным, для определения χ^G оказывается необходим расчёт вклада свободных носителей заряда χ^{eh} в общую магнитную восприимчивость χ и её анизотропии $\chi_{||}^{eh} / \chi_{\perp}^{eh}$.

Для описания вклада свободных носителей заряда χ^{eh} воспользуемся выражениями (6) и (7), полученными в работах [6, 7]. В выражениях (6) и (7)

фигурируют значения эффективных масс восприимчивости m_{\perp}^* и m_{\parallel}^* , рассчитываемые в рамках хорошо проверенной в ходе гальваномагнитных исследований шестиэллипсоидальной модели Дрэббла-Вольфа [11], следующим образом:

$$\frac{1}{m_{\parallel}^*} = \frac{\alpha_{33}}{m_0}, \quad \frac{1}{m_{\perp}^*} = \frac{1}{2m_0}(\alpha_{11} + \alpha_{22}), \quad (10)$$

где $\alpha_{11}=c^2\alpha_1+s^2\alpha_3$; $\alpha_{22}=\alpha_2$; $\alpha_{33}=s^2\alpha_1+c^2\alpha_3$, $c=\cos(\nu)$, $s=\sin(\nu)$, а ν – угол наклона эллипсоида, центрированного на плоскости xOz , к оси кристалла y [11]. Ось C_3 направлена вдоль z . В p - типе Bi_2Te_3 угол $\nu \approx 24^\circ$. Подстановка компонент тензора эффективных масс для p - Bi_2Te_3 $1/\alpha_1=m_0/m_1=0.43$; $1/\alpha_2=m_0/m_2=0.048$; $1/\alpha_3=m_0/m_3=0.19$ в выражение (10) позволяет получить $m_{\perp}^* = 0.09m_0$, $m_{\parallel}^* = 0.22m_0$. В кристаллах твердых растворов $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ указанные массы могут незначительно изменяться, например, вследствие изменения угла наклона эллипсоидов. Поскольку m_{\perp}^* и m_{\parallel}^* оказываются значительно меньше $0.577 m_0$, то χ_{\perp}^{eh} и χ_{\parallel}^{eh} будут обладать диамагнитным характером, что подтверждает выводы, сделанные при первоначальном анализе экспериментальных данных.

Подстановка анизотропных эффективных масс носителей заряда в выражения (6) и (7) позволяет оценить величину анизотропии и $\chi_{\parallel}^{eh}/\chi_{\perp}^{eh} = 6.26$ и произвести уточнение значения восприимчивости ионного остова χ^G . Действительно, значение $\chi_{\parallel}^{eh}/\chi_{\perp}^{eh} = 6.26$ оказывается намного больше величины анизотропии, наблюдающейся в ходе эксперимента, например, для кристалла №1 $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} = 1.70$ при 2 К. Однако, если рассмотреть отношение $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} = (\chi_{\parallel}^{eh} + \chi^G)/(\chi_{\perp}^{eh} + \chi^G)$, то тогда подстановка значений $m_{\perp}^* = 0.09m_0$, $m_{\parallel}^* = 0.22m_0$ в выражения (6) и (7), а также использование значения $\chi^G = -0.35 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{Г}$ позволяет получить наблюдаемую при температуре 2 К анизотропию магнитной восприимчивости, $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} = 1.70$. Это позволяет утверждать, что восприимчивость ионного остова кристаллов $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ $\chi^G = -0.35 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{Г}$.

Таким образом, зная величину вклада χ^G и полагая, что его величина изотропна и не зависит от температуры и состава твердого раствора, в соответствии с выражениями $\chi_{\text{exp}\parallel}^{eh} = \chi_{\parallel} - \chi^G$, $\chi_{\text{exp}\perp}^{eh} = \chi_{\perp} - \chi^G$, можно выделить вклад в магнитную восприимчивость свободных носителей заряда $\chi_{\text{exp}\parallel}^{eh}$ и $\chi_{\text{exp}\perp}^{eh}$, где индекс exp означает, что эти значения следуют из экспериментальных данных.

Поведение магнитной восприимчивости кристаллов $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ ($0 < x \leq 1$) в температурном интервале от 15 до 50 К

Будем считать, что свободные носители заряда в температурном интервале от 15 до 50 К находятся в состоянии сильного вырождения, и их концентрация не зависит от температуры, а магнитная восприимчивость

Табл.2. Температурная зависимость эффективных масс.		
T,(K)	m_{\perp}^*/m_0	m_{\parallel}^*/m_0
Bi _{1.8} Sb _{0.2} Te ₃ , p=0.8·10 ¹⁹ см ⁻³		
15	0.119	0.297
30	0.116	0.290
40	0.115	0.288
50	0.114	0.285
Bi _{1.5} Sb _{0.5} Te ₃ , p=1.2·10 ¹⁹ см ⁻³		
15	0.125	0.314
30	0.125	0.312
40	0.125	0.312
50	0.125	0.312
BiSbTe ₃ , p=1.8·10 ¹⁹ см ⁻³		
15	0.143	0.350
30	0.140	0.351
40	0.141	0.353
50	0.142	0.355

ионного остова $\chi^G = -0.35 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. С учетом этого был произведен расчет $\chi_{\text{теор}\parallel}^{eh}$ и $\chi_{\text{теор}\perp}^{eh}$, выполненный в соответствии с выражениями (6) и (7), для ряда температур, в ходе которого эффективные массы m_{\perp}^* и m_{\parallel}^* варьировались до достижения наилучшего совпадения $\chi_{\text{теор}}^{eh}$ с $\chi_{\text{эксп}}^{eh}$. Результаты расчета представлены в табл.2, из которой следует, что удается получить значения m_{\perp}^* и m_{\parallel}^* , соответствующие модели Дрэббла-Вольфа, согласующиеся с результатами других экспериментов, и тем самым показать возможность применения подходов Паули и Ландау-Пайерлса для описания поведения магнитной восприимчивости в кристаллах твердых растворов Bi₂Te₃ – Sb₂Te₃.

**Зависимость параметров
электронной системы кристаллов
твердых растворов Bi_{2-x}Sb_xTe₃ (0<x≤1)
в диапазоне температур от 50 до
250 К**

Результаты расчёта величины магнитной восприимчивости χ^G и χ^{eh} в

интервале температур от 15 до 50 К, позволяют приступить к интерпретации температурной зависимости χ в интервале температур от 50 К до 250 К. Как видно из рис.5, для образцов, содержащих 10% и 25% Sb₂Te₃, наблюдается увеличение диамагнитной восприимчивости в диапазоне от 50 К до 250 К. 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.5, наблюдается увеличение диамагнитной восприимчивости в диапазоне температур от 50 до 250 К, согласуется с данными, полученными в работе [8] и представленными на рис.2. 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} , позволяет убедиться в достоверности самого факта его существования. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что увеличение диамагнитной восприимчивости наблюдается в том же температурном интервале, в котором происходит аномальное изменение

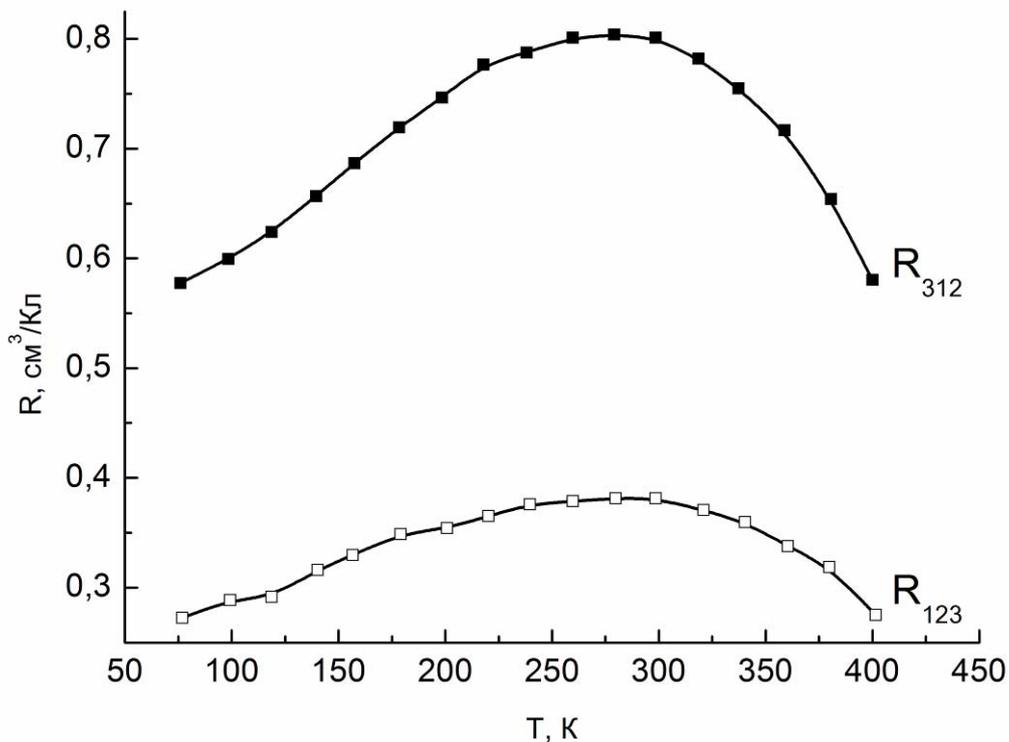


Рис.7. Температурная зависимость коэффициентов Холла кристалла $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_3$ [13].

коэффициента Холла, а, именно, его увеличение с ростом температуры [11]. Это обстоятельство указывает на то, что физические причины обоих процессов являются одними и теми же.

Факт увеличения коэффициента Холла с ростом температуры зафиксирован в целом ряде работ [11, 13] и отражен на рис.7. Необходимо отметить, что он наблюдается как в p - типе, так и в n - типе Bi_2Te_3 . В обзоре [11] отмечается, что в p - типе аномальное поведение коэффициента Холла может быть связано, либо с температурной зависимостью времени релаксации, либо с уменьшением концентрации легких дырок, вследствие перераспределения носителей заряда между неэквивалентными экстремумами легких и тяжелых дырок валентной зоны. Как следует из выражений (6) и (7) магнитная восприимчивость не зависит от времени релаксации. Это позволяет утверждать, что причиной увеличения коэффициента Холла с ростом температуры, так же как и увеличения диамагнитной восприимчивости, является перераспределение носителей заряда между экстремумами легких и тяжелых дырок. Уменьшение концентрации легких дырок за счет такого перераспределения способно объяснить наблюдаемое увеличение коэффициента Холла. В работе [8] также наблюдалось увеличение диамагнитной восприимчивости при уменьшении концентрации свободных носителей заряда легированием монокристалла Bi_2Te_3 . Однако, магнитная восприимчивость свободных носителей заряда носит диамагнитный характер, и

уменьшение их концентрации должно было бы привести к уменьшению диамагнитной восприимчивости. В связи с этим, наблюдающееся на рис.2 и рис.5 увеличение диамагнитной восприимчивости с ростом температуры может быть обусловлено непараболичностью энергетического спектра легких дырок. В этом случае уменьшение концентрации легких дырок будет сопровождаться уменьшением их эффективных масс, вследствие смещения уровня химического потенциала к потолку валентной зоны.

Непараболичность спектра легких дырок в монокристаллах p - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ подтверждается исследованиями осцилляционных эффектов де Газа – ван Альфена, на это же указывают и данные, полученные в работе [14], в которой приведены значения плазменных частот и холловских концентраций дырок образцов p - типа Bi_2Te_3 , легированных акцепторной примесью олова, полученные при комнатной температуре. Было установлено, что увеличение концентрации примеси олова в Bi_2Te_3 приводит к увеличению концентрации дырок, а, следовательно, и плазменных частот ω_p , величина которых определяется выражением:

$$\omega_{p\perp} = \sqrt{\frac{4\pi p e^2}{m_{\perp}^* \varepsilon_{\infty} \varepsilon_0}}, \quad (13)$$

где e – заряд электрона, ε_{∞} – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, ε_0 – электрическая постоянная. При подстановке определяемых в ходе эксперимента величин $\omega_{p\perp}$, ε_{∞} и p в выражение (13) можно найти m_{\perp}^* . Результаты расчета $m_{\perp}^*(p^{2/3})$ представлены на рис.8, из которого видно, что наблюдается зависимость m_{\perp}^* от концентрации дырок, которая усиливается по мере увеличения примеси олова в монокристалле. Таким образом, и из анализа данных работы [14] следует, что энергетический спектр легких дырок в Bi_2Te_3 отличается от параболического.

Из вышесказанного следует, что смещение уровня химического потенциала при изменении температуры приводит к одновременному изменению концентрации и эффективной массы свободных носителей заряда, а, следовательно, и таким образом влияет на магнитную восприимчивость. Учитывая это, проведем совместный анализ результатов исследования температурной зависимости коэффициентов Холла и магнитной восприимчивости. Так, из анализа поведения коэффициента Холла следует, что концентрация дырок уменьшается примерно в 1.5 раза в интервале температур от 50 К до 250 К. Исходя из этого, для анализа 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 К до 250 К допустим уменьшение концентрации легких дырок в 1.5 раза. Опираясь на выражения (1), (6) и (7), рассчитаем эффективные массы легких дырок с учетом того, что $\chi^G = -0.35 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Результаты расчета $m_d^*(p^{2/3})$ представлены на рис.9 в единицах массы свободного электрона, на котором также показаны результаты расчета m^* в параболической модели и с учетом

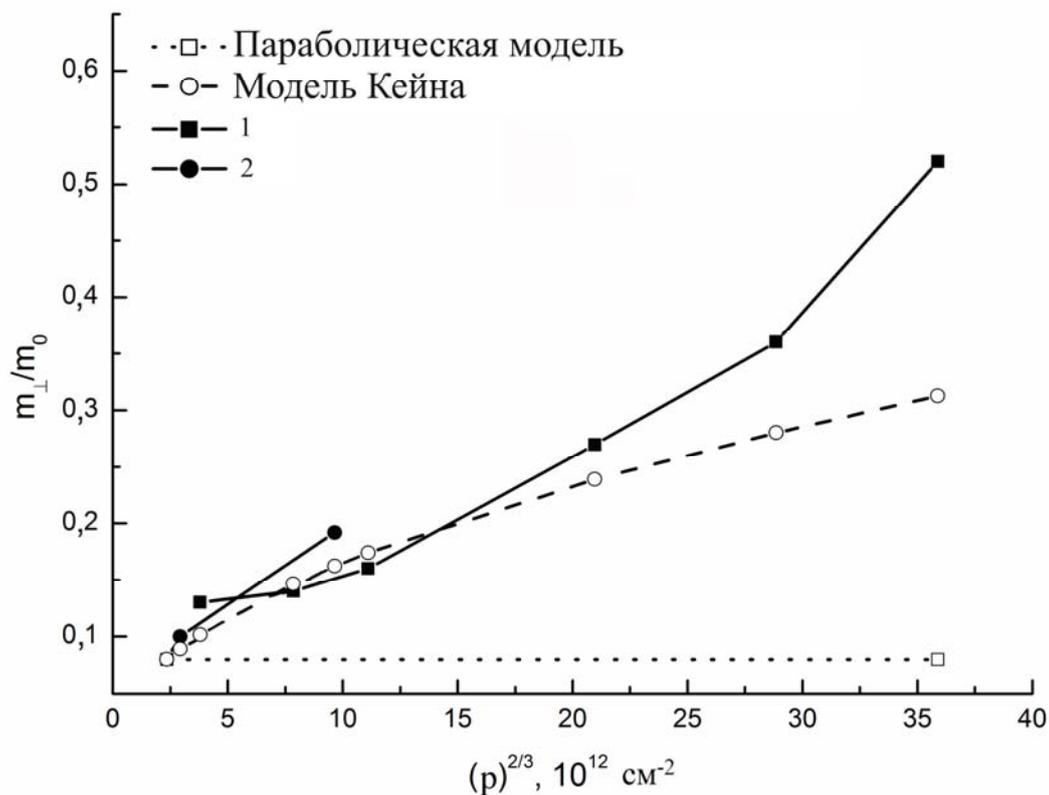


Рис.8. Зависимость $m_{\perp}^*(p^{2/3})$ по результатам работ [13] – 1 и [8] – 2.

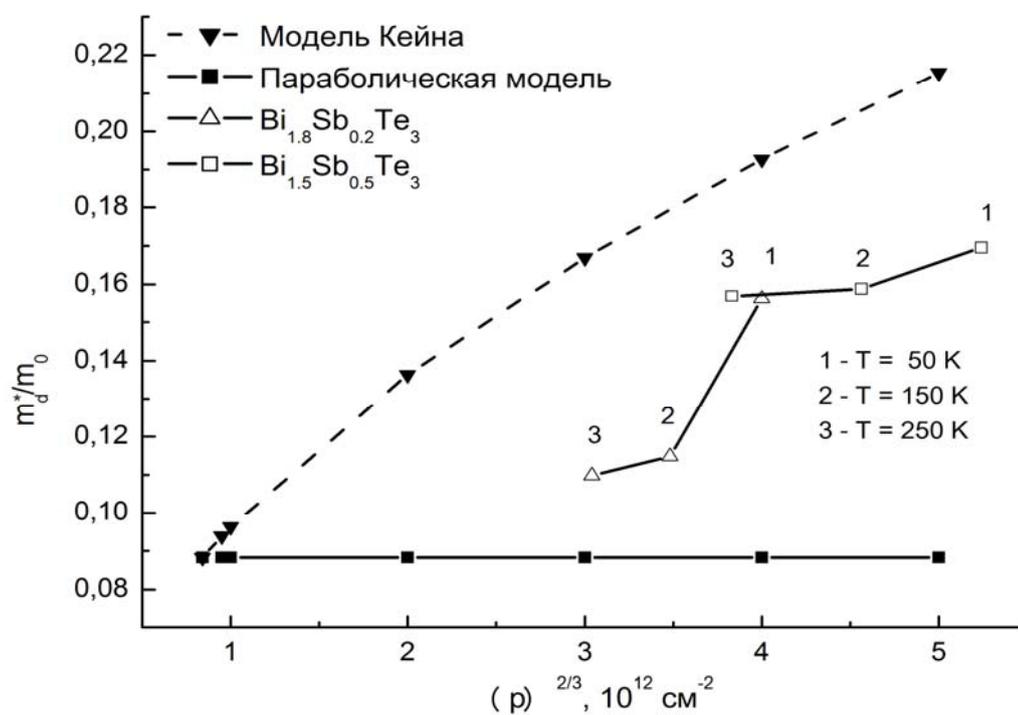


Рис.9. Зависимость эффективной массы плотности состояний от концентрации свободных носителей заряда для образцов $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$ при температурах 50 К, 150 К, 250 К.

непараболичности по Кейну. Как видно из рис.9, наблюдается уменьшение эффективных масс легких дырок с ростом температуры.

Таким образом, совокупность представленных данных и наблюдаемых закономерностей позволяет утверждать, что причина существования диамагнитного максимума в температурных зависимостях магнитной восприимчивости связана с изменением концентрации легких дырок.

В то же время существует предположение о наличии в глубине валентной зоны Bi_2Te_3 зоны тяжелых дырок, влияние которых должно существенно усиливаться с ростом температуры, поскольку уменьшение концентрации легких дырок обеспечивается перераспределением носителей заряда между неэквивалентными экстремумами валентной зоны. В данной работе при расчете полной магнитной восприимчивости парамагнетизм тяжелых дырок не учитывался, вследствие его малости. Для аргументации этого утверждения рассмотрим вклад тяжелых дырок в общую магнитную восприимчивость кристалла. Рассчитаем величину магнитной восприимчивости тяжелых дырок. Пусть их эффективная масса $m_d = 2.4m_0$, $m_d = ((m_{\perp})^2 \cdot m_{\parallel})^{1/3}$, а анизотропия $m_{\parallel}/m_{\perp} = 2.5$ [11]. Концентрацию тяжелых дырок будем считать равной концентрации легких дырок в $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$ т.е. $p = 0.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. После подстановки данных значений эффективных масс и концентрации в выражения (6) и (7), 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 видно, парамагнетизм тяжелых дырок на порядок меньше диамагнетизма легких дырок и поэтому им можно пренебречь.

Существует возможность независимой проверки утверждения об одновременном уменьшении концентрации легких дырок и их эффективных масс в диапазоне температур от 50 до 250 К, путем совместного анализа

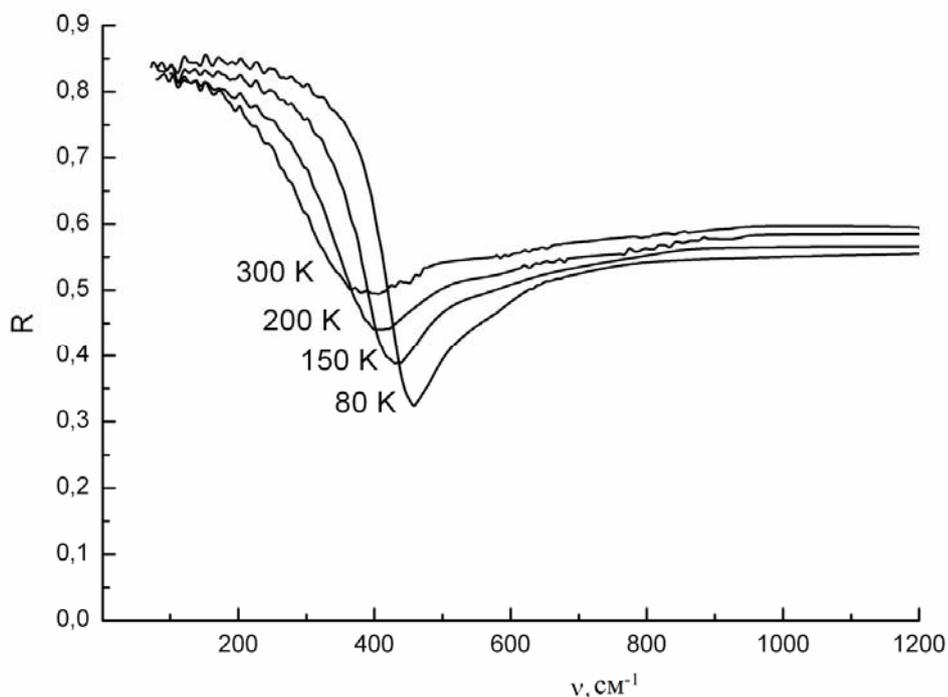


Рис.10. Спектры отражения образца $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$ при различных температурах, полученные в работе [14], $E \perp C_3$.

результатов оптических и магнитных исследований изучаемых образцов. Рассмотрим результаты исследования температурной зависимости спектров плазменного отражения, приведенных в работе [15], и магнитной восприимчивости образца $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$ в интервале температур от 85 до 300 К. На рис.10 приведена динамика изменения спектров плазменного отражения образца $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$, из которой видно, что по мере увеличения температуры плазменный минимум смещается в низкочастотную область спектра. Методика расчета плазменных частот и величины поляризационного фона кристалла подробно рассмотрены в работе [15]. Используя значения плазменных частот $\omega_{p\perp}$ и высокочастотной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\infty\perp}$, полученные из спектров отражения, а также значения магнитной восприимчивости при температурах фиксации спектров отражения 80, 150, 200 и 300 К, можно проследить за динамикой изменения концентрации и эффективной массы носителей заряда при увеличении температуры. В табл.3 приведены значения $\omega_{p\perp}$, $\varepsilon_{\infty\perp}$ и результаты расчета концентраций и эффективных масс свободных носителей заряда для образца $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$ в интервале температур от 80 до 300 К. Расчет производился с учетом того, что магнитная восприимчивость свободных носителей заряда определяется выражениями (6) и (7), а частота плазменного резонанса выражением (13). Подставив уравнения (6) и (7) в уравнение (1) считая, что $\chi^d = 0$ получим:

$$\chi_{\perp} = \chi^G + \frac{3^{1/3}}{\pi^{4/3}} \frac{\mu_B^2 m_{\perp}^* p^{1/3}}{\hbar^2} \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0^2}{m_{\perp}^* m_{\parallel}^*} \right) \right), \quad (14)$$

$$\chi_{\parallel} = \chi^G + \frac{3^{1/3}}{\pi^{4/3}} \frac{\mu_B^2 m_{\parallel}^* p^{1/3}}{\hbar^2} \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0}{m_{\perp}^*} \right)^2 \right). \quad (15)$$

Табл.3. Экспериментальные значения $\omega_{p\perp}$, $\varepsilon_{\infty\perp}$, $\chi_{\text{exp}\perp}$, $\chi_{\text{exp}\parallel}$, кристалла $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$, а также значения, m_{\perp}/m_0 , m_{\parallel}/m_0 и p , полученные в ходе численного расчета. $\omega_{p\perp}$, $\varepsilon_{\infty\perp}$ определены в геометрии $E \perp C_3$, $\chi^G = -0.35 \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^3/\text{Г}$.

T, (K)	$\omega_{p\perp}$, 10^{13} с^{-1}	$\varepsilon_{\infty\perp}$	$\chi_{\text{exp}\perp} \cdot 10^6$, $\text{см}^3/\text{Г}$	$\chi_{\text{exp}\parallel} \cdot 10^6$, $\text{см}^3/\text{Г}$	m_{\perp}/m_0	m_{\parallel}/m_0	$p \cdot 10^{-19}$, см^{-3}
85	8.2	54	- 0.395	- 0.680	0.130	0.350	1.55
150	7.52	60	- 0.397	- 0.671	0.130	0.330	1.40
200	6.91	62	- 0.397	- 0.659	0.127	0.310	1.18
300	6.21	64	- 0.390	- 0.633	0.130	0.340	1.05

При совместном численном решении уравнений (13), (14), (15) были получены значения p , m_{\perp}^* , m_{\parallel}^* , отраженные в табл.3, из которой видно, что в интервале температур от 80 до 200 К происходит одновременное уменьшение эффективных масс m_{\perp}^* и m_{\parallel}^* и концентрации легких дырок. Причем концентрация дырок в интервале температур от 80 до 300 К уменьшается в 1.47 раза, что практически совпадает с величиной изменения коэффициента Холла [11, 12].

Температурное поведение магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$) в диапазоне от 250 до 400 К

Исследование температурного поведения магнитной восприимчивости монокристаллов Bi_2Te_3 в области собственной проводимости было выполнено в работе [8], результаты которой отражены на рис.2, 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 $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$. Стрелки на рис.2 соответствуют температурам, при которых наблюдается увеличение электропроводности на 10 процентов, что свидетельствует о начале перехода кристаллов Bi_2Te_3 к собственной проводимости [8] и подтверждается результатами исследований температурных зависимостей коэффициентов Холла, термоэдс и Нернста.

Аналогичные закономерности в поведении $\chi(T)$ были получены и в ходе данного 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.5, из которого видно, что тенденции изменения χ в высокотемпературной области, характерные для образцов Bi_2Te_3 , сохраняются и в кристаллах твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$. Переход к монотонному уменьшению величины диамагнитной восприимчивости наблюдается в области наступления собственной проводимости. Для описания наблюдаемого поведения $\chi(T)$ в области высоких температур будем исходить из выражения (1), в котором $\chi^G = -0.35 \cdot 10^{-6}$ см³/Г и не зависит от температуры и ориентации образца в магнитном поле, а $\chi_d = 0$.

Наступление собственной проводимости, сопровождающиеся переходом электронной системы кристалла в невырожденное состояние при температурах больших 250 К обуславливает необходимость использования выражения

$$\chi_i^{eh} = \frac{\mu_B^2}{k_0} \cdot \frac{n_i}{T} \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0}{m_n^*} \right)^2 \right) + \frac{\mu_B^2}{k_0} \cdot \frac{(p_0 + p_i)}{T} \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0}{m_p^*} \right)^2 \right), \quad (16)$$

приведенного работе [1]. В данном выражении 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

электронов и дырок соответственно. Как известно, соотношение между парамагнитной и диамагнитной составляющими магнитной восприимчивости свободных носителей заряда не изменяется при варьировании степени вырождения электронного газа. Однако, это соотношение может изменяться, например, в случае увеличения эффективных масс носителей заряда и их анизотропии. В соответствие с результатами работы [7], с учетом анизотропии эффективных масс, выражение (16) должно быть переписано в следующем виде

$$\chi_{\perp}^{eh} = \frac{\mu_B^2}{k_0} \cdot \frac{n_i}{T} \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0^2}{m_{n\perp}^* m_{n\parallel}^*} \right) \right) + \frac{\mu_B^2}{k_0} \cdot \frac{p}{T} \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0}{m_{p\perp}^* m_{p\parallel}^*} \right) \right), \quad (17)$$

$$\chi_{\parallel}^{eh} = \frac{\mu_B^2}{k_0} \cdot \frac{n_i}{T} \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0}{m_{n\perp}^*} \right)^2 \right) + \frac{\mu_B^2}{k_0} \cdot \frac{p}{T} \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0}{m_{p\perp}^*} \right)^2 \right). \quad (18)$$

Как следует из выражений (17) и (18) величина χ_{\parallel}^{eh} , определяется только m_{\perp}^* в отличии от χ_{\perp}^{eh} , зависящей как от m_{\perp}^* , так и от m_{\parallel}^* . В связи с более высокой чувствительностью χ_{\parallel}^{eh} к изменению температуры и её зависимостью только от 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 (18), температурная зависимость магнитной восприимчивости обусловлена изменением таких параметров как n_i и p и m_{\perp}^* . Изменение концентрации собственных носителей заряда с ростом температуры можно рассчитать в соответствии с выражением

$$n_i = p_i = \frac{\left(2\sqrt{m_n^* m_p^*} k_0 T \right)^{3/2}}{4\pi^{3/2} \hbar^3} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_0 T} \right), \quad (19)$$

где m_n^* и m_p^* – эффективные массы электрона и дырки, которые в первом приближении можно принять равными друг другу [11], $E_g = 120$ мэВ – ширина запрещенной зоны в кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$, содержащих от 24.2 до 60 мол. % Sb_2Te_3 .

Таким образом, зная закономерность изменения концентрации собственных носителей заряда, можно, исходя из выражения (18), определить изменение эффективной массы m_{\perp}^* , необходимое для обеспечения наблюдаемого изменения χ_{\parallel}^{eh} , а, соответственно, и $\chi_{\parallel}(T)$ в диапазоне от 250 до 400 К. В первом приближении эффективные массы собственных электронов, а также собственных и примесных дырок считались одинаковыми.

Результаты расчета m_{\perp}^* приведены в табл.4, из которой видно, что для того, чтобы обеспечить наблюдаемое уменьшение абсолютных значений $\chi_{\parallel}(T)$ с ростом температуры, интерпретируя его как уменьшение абсолютных значений $\chi_{\text{exp}\parallel}^{eh}$, необходимо увеличивать значения m_{\perp}^* . Причем, это увеличение становится

явно выраженным в диапазоне температур больших 300 К, в котором концентрация собственных носителей заряда начинает превышать концентрацию примесных.

Табл.4. Экспериментальные значения магнитной восприимчивости χ_{\parallel} и восприимчивости свободных носителей заряда $\chi_{\text{exp}\parallel}^{eh} = \chi_{\parallel} - \chi^G$, а также расчетные значения концентрации $p = p_0 + p_i + n_i$, и эффективной массы (m_{\perp}/m_0). 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.

T, К	$\chi_{\parallel} \cdot 10^6$, см ³ /Г	$\chi_{\text{exp}\parallel}^{eh} \cdot 10^6$, см ³ /Г	$p \cdot 10^{-19}$, см ⁻³	m_{\perp}/m_0
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

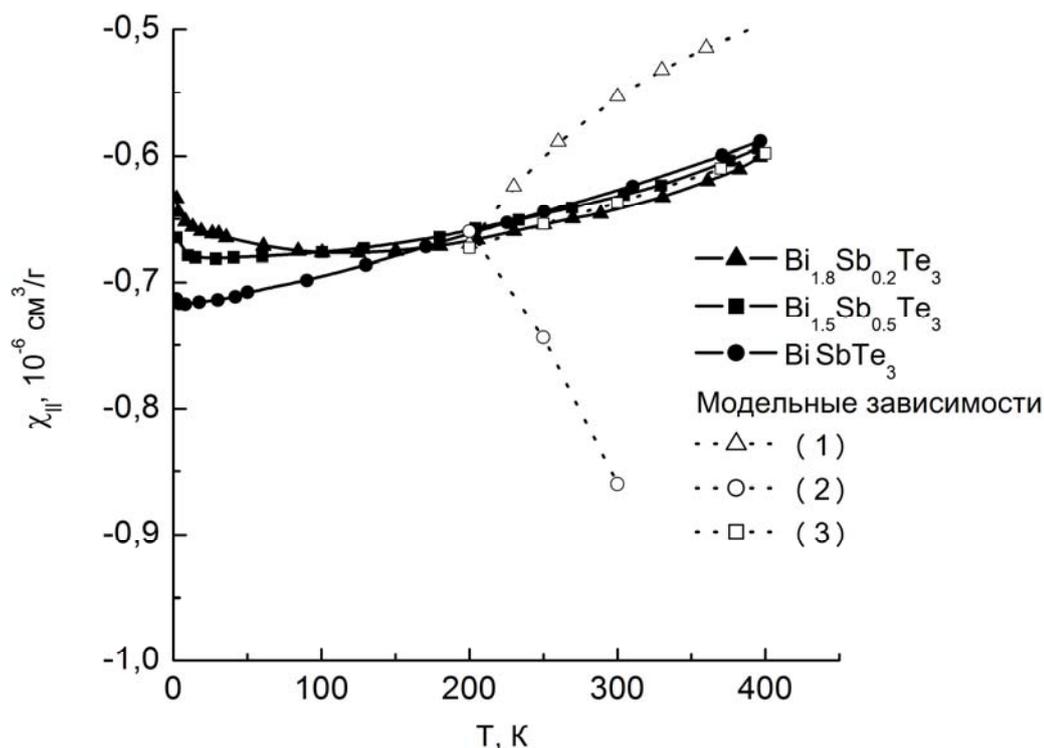


Рис.11. Экспериментальные и модельные температурные зависимости магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$). Сплошные линии – эксперимент. Пунктирные линии – расчет в соответствии с выражением (4), учитывающий: 1 – только хаотизацию направлений магнитных 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. $\chi^G = -0.35 \cdot 10^{-6}$ см³/Г.

Отметим, что рост эффективной массы при увеличении температуры наблюдался в работе [16] при исследовании магнитооптических эффектов в кристаллах InSb, InAs, InP, GaP и др. Например, для InSb в диапазоне температур от 78 до 300 К увеличение эффективной массы составляет $\approx 30\%$. На рис.11 приведены результаты моделирования температурного поведения χ_{\parallel}^{eh} при использовании различных подходов. Как видно из рис.11, 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, удается добиться совпадения экспериментальной и модельной кривых.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что поведение магнитной восприимчивости кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$) в области температур, соответствующих собственной проводимости, удается описать в рамках подходов Паули и Ландау-Пайерлса, если учитывать не только хаотизацию направлений магнитных моментов, увеличение концентрации собственных носителей заряда, а также увеличение эффективной массы, наиболее вероятно обусловленное рядом факторов, в том числе непараболичностью энергетического спектра, электрон-фононным взаимодействием и вкладом тяжелых дырок дополнительных экстремумов валентной зоны.

В конце главы приведены следующие **выводы**:

1. Величина магнитной восприимчивости кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ определяется изотропным вкладом ионного остова и анизотропным вкладом свободных носителей заряда, который можно рассчитать в рамках подходов Паули и Ландау-Пайерлса. Магнитная восприимчивость свободных носителей заряда зависит от концентрации и эффективной массы, что дает возможность исследования закономерностей изменения указанных величин от состава и температуры по данным магнитной восприимчивости.

2. Магнитная восприимчивость свободных носителей заряда χ^{eh} исследуемых кристаллов, выделенная в соответствии с выражением $\chi^{eh} = \chi - \chi^G$, согласуется с расчетом, выполненным в рамках подходов Паули и Ландау-Паули при использовании холловских концентраций и эффективных масс, соответствующих эллипсоидальной модели Дрэббла-Вольфа.

3. Температурные зависимости χ^{eh} коррелируют с температурными зависимостями коэффициента Холла и плазменных частот, что указывает на единство физической природы причин, вызывающих эти изменения.

4. Совместный анализ температурных зависимостей магнитной восприимчивости, плазменных частот и коэффициента Холла, указывает на уменьшение концентрации лёгких дырок, сопровождающееся уменьшением эффективных масс, что, наиболее вероятно, обусловлено непараболичностью их энергетического спектра.

5. Тяжелые дырки дополнительного экстремума валентной зоны не оказывают заметного влияния на величину магнитной восприимчивости исследованных кристаллов.

6. В области собственной проводимости температурное поведение магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$) удается удовлетворительно описать в рамках подходов Паули и Ландау-Пайерлса, учитывая хаотизацию направлений магнитных моментов, а также изменение концентрации и эффективных масс носителей заряда.

7. Температурные зависимости магнитной восприимчивости закономерно изменяются в зависимости от состава твёрдого раствора, что свидетельствует об изменениях в состоянии электронной системы, обусловленных перестройкой зонной структуры.

В заключении приведены основные результаты работы.

Основное содержание и результаты диссертации отражены в следующих публикациях:

Монографии

1. Степанов, Н.П. Оптические и магнитные свойства кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ / Н.П. Степанов, В.Ю. Наливкин – Чита.: Изво ЗИП Сиб УПК, 2012. – 192 С.

Статьи в реферируемых журналах

2. Степанов, Н.П. Магнитная восприимчивость твердых растворов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ($0 < x < 1$) в диапазоне температур от 2 до 50 К / Н.П. Степанов, В.Ю. Наливкин, Г.А. Потапов // ФТП. – 2012. Т. – 46. – № 1. – С. 24-31.

3. Степанов, Н.П. Магнитная восприимчивость кристаллов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ($0 < x < 1$) при температурах от 2 до 400 К // Н.П. Степанов, В.Ю. Наливкин, Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина // Неорганические материалы. – 2012. Т. – 48. – № 2. – С. 1-5.

4. Степанов, Н.П. Природа диамагнитного максимума в температурных зависимостях магнитной восприимчивости кристаллов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ($0 < x < 1$) / Н.П. Степанов, В.Ю. Наливкин, А.К. Гильфанов // ФТП. – 2012. – Т. 46. – № 8. – С. 1004-1011.

5. Степанов, Н.П. Анизотропия магнитной восприимчивости твердых растворов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ($0 < x < 1$) в диапазоне температур от 2 до 50 К / Н.П. Степанов, В.Ю. Наливкин // Ученые записки ЗабГГПУ. – 2012. – Т. 44. – № 3. – С. 112-117.

Депонированные статьи

6. Степанов, Н.П. Закономерности проявления диамагнитного максимума в температурных зависимостях магнитной восприимчивости твердых растворов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ($0 < x < 1$) / Н.П. Степанов, В.Ю. Наливкин // ЗабГГПУ им. Н.Г. Чернышевского. – Чита 2011. – 35 С. Депонировано в ВИНТИ 01.11.11 № 474-В2011.

Материалы международных и Всероссийских конференций

7. Степанов, Н.П. Анизотропия магнитной восприимчивости кристаллов твердых растворов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ в диапазоне температур 2...50 К / Н.П. Степанов, В.Ю. Наливкин, В.К. Назаров, С.Г. Виблый // XI

8. Степанов, Н.П. Температурные зависимости магнитной восприимчивости кристаллов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ($0 < x < 1$) / Н.П. Степанов, Г.А. Потапов, В.Ю. Наливкин, А.К. Гильфанов // Материалы IV Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в технике и образовании». – Чита 2011. – С. 97-103.

9. Степанов, Н.П. Магнитная восприимчивость кристаллов $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ / Н.П. Степанов, В.К. Назаров, В.Ю. Наливкин // X Международная научно-практическая конференция «Кулагинские чтения». – Чита 2010. – С.232-234.

10. Степанов, Н.П. Магнитная восприимчивость кристаллов Sb_2Te_3 , легированных селеном / Н.П. Степанов, Б.Б. Жалсабон, В.К. Назаров, С.Г. Виблый, В.Ю. Наливкин // Материалы IV Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в технике и образовании». – Чита 2011. – С. 87-94.

11. Степанов, Н.П. Магнитные свойства кристаллов $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ / Н.П. Степанов, В.К. Назаров, В.Ю. Наливкин, С.Г. Виблый // Сборник трудов V-ой международной конференции: «Молодежь и предпринимательство». – Чита 2011. – С. 174-181.

12. Степанов, Н.П. Магнитные свойства кристаллов твердых растворов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ($0 < x < 1$) в диапазоне от 2 до 50 К. / Н.П. Степанов, В.Ю. Наливкин, В.К. Назаров, С.Г. Виблый // Научно-технический журнал «Кооперативное образование и наука Сибири». – 2011. – №4. – С. 152-165.

13. Степанов, Н.П. Оптические и магнитные свойства кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ / Н.П. Степанов, А.А. Калашников, В.Ю. Наливкин // Термоэлектрики и их применение: сборник статей. С-Пб.: Изд-во ФТИ (РАН). – 2012. – С. 94–99.

14. Степанов, Н.П. Магнитная восприимчивость нормальных металлов / Н.П. Степанов, В.Ю. Наливкин // XII Международная научно-практическая конференция «Кулагинские чтения». – Чита 2012. – С.14-17.

15. Степанов, Н. П. Магнитная восприимчивость кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 1$) в области температур, соответствующих собственной проводимости / Н.П. Степанов, В.Ю. Наливкин // Физические явления в конденсированном состоянии вещества: сборник материалов II Всероссийской научно-практической конференции. – Чита 2013. – С.14-17.

Список цитируемой литературы

1. Ансельм, А.И. Введение в физику полупроводников / А.И. Ансельм – М.: Наука, 1978. – 616 С.

2. Коришев, В.И. Магнитная восприимчивость сплавов висмут-сурьма легированных оловом и телуром в интервале температур от 77 до 300 К / В.И. Коришев // Канд. дисс. Ленинград, 1972 г. – 127 С.

3. Matyas, M. The susceptibility of selenides and tellurides of heavy elements / M. Matyas // Chechosl. J.Phys. – 1958. – No. 8. – p. 309 – 314.

4. Ландау, Л.Д. Собрание трудов. Том 1 / Л.Д. Ландау – М.: Наука, 1969. – 512 С.
5. Пайерлс, Р. Квантовая теория твердых тел / Р. Пайерлс – М.: Иностранная литература, 1956. – 259 С.
6. Маслюк, В.Т. Магнитное квантование в слоистых кристаллах / В.Т. Маслюк, Д.М. Берча // – ФНТ. – 1977. – Т. 3. – №8. – с. 1025-1035.
7. Заячковский, М.П. Влияние эффектов слоистости на магнитную восприимчивость кристаллов BiTeJ / М.П. Заячковский, Д.М. Берча, Н.Ф. Заячковская // – УФЖ. – 1978. – Т. 23. – №7. – с. 1119-1124.
8. Mansfield, R. The magnetic susceptibility of bismuth telluride / R. Mansfield // Proc. Phys. Soc. – 1960. – № 74. – p. 599–603.
9. Van Itterbeek, A. 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 / A. Van Itterbeek, N. Van Deynce, C. Herinkx // Physica. – 1966. – № 32. – p. 2123–2128.
10. Степанов, Н.П. Магнитная восприимчивость твердых растворов Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 / Н.П. Степанов, А.К. Гильфанов, Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина // ФТП. – 2008. – Т. 42. – № 4. – с. 410–414.
11. Гольцман, Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов – М.: Наука, 1972. – 320 С.
12. Busch, O. Magnetic susceptibility of firm solutions / O. Busch, E. Mooser // Helv. Phys. Acta. – 1953. – №.26. – P. 611-614.
13. Житинская, М.К. Легирование твердого раствора $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_3$ примесью Sn / М.К. Житинская, С.А. Немов, В.Р. Мухтаров, Т.Е. Свечникова // ФТП. – 2011. – Т. 45. – № 8. – с. 1021-1025.
14. Horak, J. Bi_2Te_3 crystals heavily doped with tin atoms / J. Horak, P. Lostak, J. Geurts // Phys. Stat. Sol. (b). – 1991. – №.167. – P. 459–464.
15. Степанов, Н.П. Анизотропия плазменного отражения твердых растворов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ($0 < x < 1$) в диапазоне температур от 78 до 293 К / Н.П. Степанов, А.А. Калашников, А.К. Гильфанов, Ю.В. Улашкевич, Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина // Оптика и спектроскопия. – 2011. – Т. 111. – № 6. – с. 967-973.
16. Уиллардсон, Р. Оптические свойства полупроводников (полупроводниковые соединения типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$) / Р. Уиллардсон, И.А. Бир – М.: Мир, 1970. – 488 с.