

Экспериментальное исследование проявлений резонансного рассеяния электронов проводимости на примесях переходных элементов в селениде ртути

В.И. Окулов, А.В. Гергерт, Т.Е. Говоркова, А.В. Королев,
А.Т. Лончаков, Л.Д. Сабирзянова

Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620219, Россия
E-mail: okulov@imp.uran.ru

С.Ю. Паранчич, М.Д. Андрийчук, В.Р. Романюк

Черновицкий национальный университет, ул. Коцюбинского, 2, г. Черновцы, 58012, Украина

Статья поступила в редакцию 31 декабря 2004 г., после переработки 23 апреля 2005 г.

Разработана интерпретация экспериментальных данных по низкотемпературной проводимости и магнитной восприимчивости селенида ртути с донорными примесями переходных элементов, основанная на применении теории резонансного рассеяния электронов в рамках подхода Фриделя. Рассматриваются данные как уже известные, так и полученные в настоящей работе, по твердым растворам хрома, кобальта и гадолиния. В итоге анализа результатов аппроксимации полученных зависимостей электронной подвижности от температуры в кристаллах HgSe:Cr и концентрационной зависимости константы Кюри в примесной магнитной восприимчивости кристаллов HgSe:Co получены количественные подтверждения предположений о существовании в полосе проводимости данных кристаллов резонансных донорных уровней примесей соответственно хрома и кобальта. Определены ширины резонансных уровней, которые оказались на порядок больше ширины резонансного уровня железа. Показано, что наблюдавшийся концентрационный максимум электронной подвижности в селениде ртути с примесями гадолиния может быть объяснен на основе теории резонансного рассеяния, однако для обоснования соответствующего такому объяснению происхождения этого максимума имеющихся данных недостаточно.

Разроблено інтерпретацію експериментальних даних по низькотемпературній провідності і магнітній сприйнятливості селеніду ртуті з донорними домішками перехідних елементів, яка заснована на застосуванні теорії резонансного розсіювання електронів в рамках підходу Фріделя. Розглянуто як уже відомі дані, так і отримані в дійсній роботі, по твердих розчинах хрому, кобальту і гадолінію. У підсумку аналізу результатів апроксимації отриманих залежностей електронної рухливості від температури в кристалах HgSe:Cr і концентраційної залежності константи Кюри в домішквій магнітній сприйнятливості кристалів HgSe:Co отримано кількісні підтвердження припущень про існування в смузі провідності даних кристалів резонансних донорних рівнів домішок відповідно хрому і кобальту. Визначено ширини резонансних рівнів, що виявилися на порядок більше ширини резонансного рівня заліза. Показано, що концентраційний максимум електронної рухливості, що спостерігався у селеніді ртуті з домішками гадолінію, може бути пояснено на основі теорії резонансного розсіювання, однак для обґрунтування відповідного такому поясненню походження цього максимуму наявних даних недостатньо.

PACS: 72.10.Fk, 72.20.Dp, 72.80.Ey

Введение

Примеси переходных элементов в узкощелевых и бесщелевых полупроводниках могут образовывать резонансные уровни энергии в полосе проводимости

кристалла-матрицы. Электронные состояния с энергиями в окрестности таких уровней являются гибридными, то есть обладают электронной плотностью, которая содержит как однородный вклад проводящих состояний, так и неоднородную

часть, отражающую локализацию на примесных центрах. В пределе низких температур данные уровни являются донорными в основном состоянии, поскольку занимающие их электроны объединяются с системой электронов проводимости матрицы. Теоретическое описание гибридных донорных состояний может проводиться на основе квантово-механической теории резонансного рассеяния. Если же энергетический уровень примеси отвечает не резонансному, а связанному состоянию, то это означает отсутствие гибридизации, и тогда донорные электроны появляются при неупругих процессах термической ионизации, а при низких температурах остаются после приготовления кристалла. В таком случае примесные уровни относятся к отдельным примесям и они либо свободны, либо заняты, тогда как резонансный уровень принадлежит всему кристаллу, он заполняется на какую-то долю, которой отвечает одинаковая для всех примесей электронная плотность.

Из полупроводниковых материалов, в которых обнаружены эффекты донорных уровней энергии в полосе проводимости, хорошо известен бесцелевой полупроводник селенид ртути с примесями железа. В нем были подробно исследованы основные из упомянутых эффектов — стабилизация концентрации электронов проводимости при достижении энергией Ферми донорного уровня и максимум электронной подвижности в зависимости от концентрации примесей. Они предсказываются, как недавно показано в работах [1,2], теорией резонансного рассеяния. Имеющиеся экспериментальные данные хорошо описываются этой теорией, так же как данные по концентрационной зависимости константы Кюри в спиновой магнитной восприимчивости локализованных резонансных состояний [3]. Ранее для интерпретации максимума подвижности использовали другие подходы, в частности применяли модель Андерсона [4,5], в которой примесные энергетические уровни также рассматриваются как резонансные. Но особенно большое распространение получили представления об ионах железа в селениде ртути как о донорных примесях со связанными состояниями. В модели, основанной на таких представлениях [6], предполагается, что при росте концентрации доноров после достижения энергией Ферми энергии примесного уровня в кристалле существуют примеси как отдавшие, так и не отдавшие электрон в полосу проводимости (ионы Fe^{3+} и Fe^{2+}). В этом предположении для объяснения наблюдаемого роста подвижности считается, что расположение ионизованных примесей (ионов Fe^{3+}), несмотря на малую их концентрацию, определенным образом упорядочено. Обсуждение экспериментальных данных на основе этой

модели проводилось в ряде работ, обзор которых имеется в статьях [7,8]. Однако ее исходные допущения трудно обосновать, поскольку они сводятся к требованию полного отсутствия гибридизации донорного примесного энергетического уровня с состояниями полосы проводимости. Отличие связанного состояния от гибридного принципиально, и даже малая в каком-либо отношении гибридизация с полосой проводимости несовместима с существованием в основном состоянии ионизованного и неионизованного уровней с одной энергией. Принятый рядом авторов выбор модели связанных состояний для интерпретации явлений, обусловленных влиянием примесей железа на подвижность электронов в селениде ртути, как можно полагать, отражал существовавшие представления о невозможности объяснить на основе теории резонансного рассеяния возрастание подвижности с ростом концентрации примесей. В работах [1,2] на основе развития подхода Фриделя [9] применительно к донорным состояниям показано, что такие представления неверны и с помощью теории резонансного рассеяния (и тем самым с учетом гибридизации) можно просто объяснить наблюдаемые закономерности. С другой стороны, недавно был проведен эксперимент с целью прямого определения применимости модели связанных состояний к ионам железа в селениде ртути [10]. В итоге анализа концентрационной зависимости рентгеновских спектров поглощения на ионах железа установлено, что наблюдавшаяся зависимость существенно отличается от предсказываемой моделью связанных состояний и отвечает значительной гибридизации примесных состояний с полосой проводимости. Таким образом, исследования, выполненные на селениде ртути с примесями железа, показали возможность и целесообразность применения теории резонансного рассеяния электронов для описания эффектов проявления в свойствах электронной системы энергетических уровней донорных примесей переходных элементов.

Настоящая работа посвящена анализу экспериментальных данных по электронной подвижности и магнитной восприимчивости, полученных на селениде ртути с примесями хрома, кобальта и гадолиния. Наблюдаемые закономерности, свидетельствующие о существовании резонансных донорных состояний в рассматриваемых системах, обсуждаются на основе теории, развитой в работах [1,2]. При этом следует отметить, что на системах с хромом и кобальтом имеется большой объем данных, опубликованных в работах [11–19]. Наряду с их обсуждением рассмотрим также полученные нами новые результаты по температурным зависимостям электронной подвижности в системах с хромом и концентрационную зависимость константы Кюри в спиновой восприимчивости резо-

нансных состояний на примесях кобальта. Что же касается селенида ртути с примесями гадолиния, то мы приводим, по-видимому, впервые полученные данные по концентрационному максимуму подвижности и лишь предварительно обсуждаем его природу, демонстрируя возможности теории, но в то же время имея в виду, что для обоснованных выводов требуются дальнейшие исследования.

Основные результаты теории эффектов резонансного рассеяния

Перечислим сначала теоретические результаты, используемые нами при описании экспериментальных данных.

1. Рассмотрим состояния электронов с энергиями ϵ в полосе проводимости полупроводникового кристалла. Плотность состояний электронов проводимости с данной энергией обозначим $g_e(\epsilon)$. Пусть имеются донорные примесные центры, концентрация которых равна n_i . Если донорные состояния связанные, то электроны находятся на энергетических уровнях примесей и переходят в полосу проводимости при неупругой ионизации. Рассмотрим другую ситуацию, когда донорный энергетический уровень находится в полосе проводимости выше уровня заполнения электронами других доноров и ему отвечает определенный узкий интервал энергий, в котором примесные состояния гибридизованы с состояниями полосы проводимости. Это означает, что каждому состоянию в этом интервале энергий соответствует как делокализованная часть электронной плотности, описывающая свободное движение, так и локализованная часть, сосредоточенная вблизи примесных центров. Примесный уровень энергии при этом не имеет того же смысла, как для связанного состояния, а представляет собой энергию резонанса для рассеяния электронов проводимости. Строгое описание такой ситуации дает квантово-механическая теория резонансного рассеяния. В рамках этой теории получается следующее выражение для плотности электронных состояний $g(\epsilon)$ в резонансном интервале:

$$g(\epsilon) = g_e(\epsilon) + n_i g_i(\epsilon). \quad (1)$$

Второе слагаемое описывает вклад локализованной электронной плотности и отлично от нуля лишь в интервале $\epsilon_r - \Gamma < \epsilon < \epsilon_r + \Gamma$ вблизи резонансной энергии ϵ_r . Параметр Γ и полное выражение для $g_i(\epsilon)$ определены в статье [1]. Интеграл от функции $g_i(\epsilon)$ по всему резонансному интервалу равен ν — числу локализованных состояний, которые могут занимать электроны на одном примесном центре:

$$\nu = \int d\epsilon g_i(\epsilon). \quad (2)$$

Величина ν считается равной числу донорных электронов от каждой примеси, так что $n_d = \nu n_i$ — концентрация донорных электронов. Этим условием резонансный рассеивающий центр определяется как донорная примесь, отдающая ν электронов в общий коллектив, распределяющийся по состояниям полосы проводимости и гибридизованным состояниям. Отметим, что число ν задается равенством (2) исходя из заполнения состояний в атоме примеси и не совпадает, вообще говоря, с кратностью вырождения резонансного уровня, фигурирующей в теории рассеяния. Такое несовпадение, существенное в настоящей работе, в [1] для упрощения формулировки теоретических выводов не учитывалось, а полная формулировка приведена в статье [20]. Основываясь на существующих представлениях, полагаем, что примеси некоторых переходных элементов (например, железа и кобальта) могут иметь в первом приближении одинаковые резонансные энергии и отличаться именно степенью заполнения (валентностью) ν . Для резонансного уровня примесей железа, согласно имеющимся данным, принято $\nu = 1$.

На основе формулы (1) можно найти энергию Ферми донорных электронов. Однако нужно учесть, что в кристалле могут быть, кроме электронов от рассматриваемых доноров, собственные электроны с концентрацией n_{0e} и энергией Ферми ϵ_0 . Тогда для определения полной энергии Ферми ϵ_F следует найти число заполненных состояний, проинтегрировав правую часть равенства (1) от ϵ_0 до ϵ_F , и приравнять получившееся выражение определенной выше концентрации донорных электронов n_d . Если энергия Ферми меньше величины $\epsilon_r - \Gamma$, то она определяется из простого уравнения:

$$n_e(\epsilon_F) = n_{0e} + n_d, \quad \epsilon_F < \epsilon_r - \Gamma, \quad (3)$$

где $n_e(\epsilon_F)$ — концентрация электронов проводимости. После достижения резонансного интервала с ростом концентрации доноров уравнение (3) заменяется на следующее

$$n_d z(\epsilon_F) + n_e(\epsilon_F) - n_{0e} = n_d, \quad \epsilon_F > \epsilon_r - \Gamma, \quad (4)$$

где $z(\epsilon)$ — относительная заселенность локализованных состояний, определяемая как интеграл от функции $g_i(\epsilon)/\nu$. Равенство (2) сводится к виду $z(\epsilon_r + \Gamma) = 1$, так что из уравнения (4) следует, что энергия Ферми не может достигать верхней границы резонансного интервала $\epsilon_r + \Gamma$ при отличной от нуля концентрации электронов проводимости. Этот факт очевиден, поскольку полная занятость локализованных состояний отвечает отсутствию донорных электронов. Таким образом, с ростом кон-

центрации примесей значение энергии Ферми стабилизируется в узком интервале вблизи резонансной энергии, в этом заключается известный эффект «зацепления». Концентрация электронов проводимости также стабилизируется в интервале от $n_e(\varepsilon_r - \Gamma)$ до $n_e(\varepsilon_r + \Gamma)$. При вычислении энергии Ферми можно принять $n_e(\varepsilon_F) \approx n_e(\varepsilon_r)$ и ввести константу $n_0 = n_e(\varepsilon_r) - n_{0e}$, так что уравнение (4) примет вид

$$z(\varepsilon_F) = 1 - n_0/n_d. \quad (5)$$

Это уравнение имеет простой смысл и требует совпадения двух выражений для относительной заселенности локализованных состояний в основном состоянии. Резонансное значение концентрации n_d отвечает равенству относительных заселенностей локализованных и делокализованных состояний и равно $2n_0$. В окрестности резонанса для энергии Ферми можно получить простую формулу, используя приведенное в [1] выражение для $z(\varepsilon)$:

$$z(\varepsilon) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctg((\varepsilon - \varepsilon_r)/\Delta) + \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \arctg(\Gamma/\Delta) \right] (\varepsilon - \varepsilon_r)/\Gamma, \quad (6)$$

где Δ — ширина резонанса, значительно меньшая ширины резонансного интервала Γ . Эта формула имеет вид

$$\varepsilon_F = \varepsilon_r + \Delta \operatorname{ctg}(\pi n_0/n_d). \quad (7)$$

Она справедлива, когда разность $\varepsilon_F - \varepsilon_r$ по порядку величины не превышает Δ .

Вблизи границы резонансного интервала разность $\varepsilon_r + \Gamma - \varepsilon_F$ пропорциональна $\Gamma(n_0/n_d)$. Соответствующая формуле (7) зависимость концентрации электронов проводимости от n_d получается следующим образом:

$$\begin{aligned} n_e(\varepsilon_F) &\approx n_0 [1 + (\varepsilon_F - \varepsilon_r)/\Delta_e] = \\ &= n_0 [1 + (\Delta/\Delta_e) \operatorname{ctg}(\pi n_0/n_d)]. \end{aligned} \quad (8)$$

Первое выражение здесь — разложение в ряд около резонансной энергии, параметр Δ_e значительно превышает Δ .

2. Обсудим теперь концентрационную зависимость электронной подвижности в основном состоянии сначала на основе теории возмущений (борновского приближения) для рассеяния на заряженной примеси. Если энергия Ферми находится в резонансном интервале, то существенную роль играет рассеяние на заряженных донорных примесях. Его вклад в подвижность в первом борновском приближении обратно пропорционален квадрату эффективного заряда примеси. Нетрудно понять, что ве-

личина такого заряда пропорциональна $1 - z(\varepsilon_F) = n_0/n_d$ — доле отдельной примеси в полном заряде электронов проводимости. С ростом концентрации примесей эффективный заряд отдельной примеси убывает и становится существенным рассеяние на нейтральных примесях, которое можно описать аддитивным вкладом в вероятность рассеяния. Таким образом, концентрационная зависимость подвижности описывается формулой

$$\mu = \mu_0 (\pi n_0/n_d) [\alpha + (\pi n_0/n_d)^2]^{-1}, \quad (9)$$

где μ_0 не зависит от концентрации, константа α описывает вклад рассеяния на нейтральных примесях, а коэффициент π введен для упрощения формы последнего обобщения. Эта формула, справедливая при малых n_0/n_d и α , описывает концентрационный максимум подвижности. Именно для его объяснения она была предложена в работе [21], в которой на основе теории рассеяния была продемонстрирована возможность возрастания подвижности с ростом концентрации примесей. Резонансное рассеяние, в соответствии с распространенным убеждением, действительно приводит к падению подвижности, но при более низких концентрациях примесей, когда при расчете вероятности рассеяния теория возмущений неприменима. В таком случае справедлива следующая формула для подвижности:

$$\mu = \mu_0 (\pi n_0/n_d) [\alpha + \sin^2(\pi n_0/n_d)]^{-1}, \quad (10)$$

вывод которой дан в статье [1]. Она выглядит как результат простого обобщения формулы (9) и переходит в нее, когда аргумент синуса мал. Подвижность минимальна при резонансной концентрации n_d , равной $2n_0$. Однако концентрационный минимум подвижности сильно размыт, и в реальных условиях его трудно отделить от нерезонансного поведения. С ростом концентрации примесей выше резонанса подвижность возрастает, а затем падает, выходя на значение $\mu_0 n_0/n_d \alpha$, отвечающее рассеянию на нерезонансных примесях. Возникающий максимум хорошо проявляется в силу малости α , которая является естественным свойством нерезонансных примесей.

3. Приведем формулы, описывающие зависимость электронной подвижности от температуры, для случая, когда энергия Ферми находится в резонансном интервале. Рассмотрим область сравнительно низких температур, в которой температурная зависимость энергии Ферми (химического потенциала), определяемая значительно большим масштабом, чем резонансные параметры, не существенна. Тогда электронная подвижность $\mu(T)$ при резонансном рассеянии, зависящая от температуры T , описывается формулой

$$\mu(T) = \mu_0(\pi n_0/n_d) \int d\varepsilon [-f'(\varepsilon)] \{\alpha + \sin^2[\pi z(\varepsilon) - \varphi]\}^{-1}, \quad (11)$$

где $f'(\varepsilon)$ — производная функции Ферми, φ — фаза, отражающая роль отличия транспортного сечения рассеяния от полного, функция $z(\varepsilon)$ определена формулой (6), пределы интегрирования $\varepsilon_r \pm \Gamma$ определяются резонансным интервалом. Легко увидеть простое соотношение формулы (11) с формулой (10), относящейся при $T = 0$ к случаю малой разности $\varepsilon_F - \varepsilon_r$, когда справедливо равенство (7) и фазой φ можно пренебречь. В этих же приближениях можно преобразовать формулу (11) к следующему виду:

$$\mu(T) = \mu_0(x/\alpha) \int dE [-f'(E)] [1 - F^{-1}(E, x)], \quad (12)$$

$$x = \frac{\pi n_0}{n_d}; \quad f'(E) = \frac{1}{T} \frac{\exp(E/T)}{[\exp(E/T) + 1]^2},$$

$$F(E, x) = 1 + \alpha + \alpha (E/\Delta + \text{ctg}x)^2.$$

Пределы интегрирования можно считать равными $\pm\Gamma$, однако необходимо иметь в виду ограничение, которое возникло при получении подынтегрального выражения в предположении, что температура (измеряемая в единицах энергии) не велика по сравнению с Δ . Выражение (12) имеет сравнительно наглядный вид и показывает, что подвижность $\mu(T)$ слабо изменяется при низких температурах вплоть до определенного граничного значения, а затем спадает с ростом температуры. Масштаб граничной температуры определяется величиной Δ и зависит также от соотношения x^2 и α , которое связано с концентрационным максимумом подвижности при $x^2 \approx \alpha$.

4. Локализация электронной плотности в резонансных донорных состояниях приводит к существованию сильно зависящего от температуры вклада χ_d в спиновой магнитной восприимчивости. Исходной в его описании может быть известная формула для спиновой восприимчивости электронов, в которую входит плотность состояний n_i $g_i(\varepsilon) = n_d z'(\varepsilon)$. Рассмотрим область относительно высоких температур $T \gg \Delta$, в которой сохраняется условие сильного вырождения $T \ll \varepsilon_F$. Простая формула для восприимчивости в этой области без учета вклада обменного взаимодействия электронов выглядит следующим образом [1,3]:

$$\chi_d = \mu_e^2 (n_i - n_0)/T. \quad (13)$$

Она относится к случаю одного электрона на донорном резонансном уровне ($\nu = 1$) и справедлива

при малой величине $z(\varepsilon_F)$, т.е. при концентрациях примесей, близких к n_0 . Если считать в данной формуле эффективный магнитный момент μ_e равным магнетону Бора μ_B , то получится выражение для спиновой восприимчивости $(n_i - n_0)$ атомов с одним валентным электроном при равном нулю спине ионного остова. Феноменологический учет спина ионного остова с помощью формулировки подходящего выражения для μ_e^2 предложен в работе [3]. Результат применения такого подхода может быть получен и без упрощающего предположения о малости $n_i - n_0$. Для этого следует обобщить уравнение (5) на случай конечных температур и найти линейно зависящую от температуры добавку к энергии Ферми. Полученное с учетом такой добавки выражение для магнитной восприимчивости резонансных донорных состояний χ_d описывает концентрационную зависимость в случае, когда совокупность резонансных состояний не обладает собственным магнитным моментом. При этом вклад резонансных состояний в восприимчивость с ростом концентрации остается постоянным и преобладающим оказывается вклад ионных остовов. В более актуальном случае локализованный момент резонансных состояний существует, и в пределе больших концентраций его вклад в восприимчивость вместе с вкладом ионных остовов χ_{i0} образует выражение для восприимчивости, которое отвечает совокупности спинов примесей с заполненными донорными оболочками. Для этого случая формула для всей спиновой восприимчивости донорных примесей χ_i при концентрациях, существенно превышающих резонансную, имеет вид

$$\chi_i = \chi_{i0} + \chi_d = [\mu_{i0}^2 n_0 + \mu_i^2 (n_d - n_0)]/T. \quad (14)$$

Если ввести спины, отвечающие магнитным моментам ионного остова μ_{i0} и иона примеси с заполненным резонансным уровнем μ_i , то из этой формулы получается выражение для константы Кюри $C = \chi_i T$:

$$C = a(S_{i0})n_d + a(S_i)(n_d - n_0), \quad (15)$$

где $a(S) = 4\mu_B^2 S(S+1)/3k$, k — постоянная Больцмана. Такое выражение использовано в работах [3,21]. В качестве эффекта резонансного рассеяния в нем отражается донорный характер магнитной примеси, который приводит к зависимости от энергии резонансного уровня (величины n_0) и от степени его заполнения (различия величин спинов S_{i0} и S_i).

Итак, совокупность упомянутых здесь резонансных эффектов включает четыре таких эффекта: выход концентрации электронов проводимости на постоянное значение с ростом концентрации доноров, концентрационный максимум электронной подвижности, определенные аномалии температурных

зависимостей электронной подвижности и концентрационной зависимости константы Кюри. Изложенные теоретические предсказания приняты нами за основу при интерпретации экспериментальных данных по электронной подвижности и магнитной восприимчивости, полученных на селениде ртути с примесями переходных элементов.

Общее обсуждение постановки экспериментов

Приведенные выше теоретические результаты применимы для интерпретации данных по проявлениям резонансных донорных примесей переходных элементов в электронной подвижности и магнитной восприимчивости полупроводника с изотропным законом дисперсии электронов проводимости. Как уже упоминалось во Введении, нашей целью является исследование систем на основе селенида ртути, в котором может применяться приближение изотропного спектра. В работах [2,3] проведен анализ данных, полученных на кристаллах с примесями железа. На этих хорошо исследованных системах удалось надежно установить применимость развитой теории и путем аппроксимации теоретическими зависимостями экспериментальных зависимостей определить параметры, характеризующие резонансное рассеяние. В исследованиях систем с другими примесями ситуация намного сложнее. Вряд ли можно с полной определенностью утверждать, что для какой-либо из них решены проблемы самого существования и положения резонансного уровня энергии. Практически нет количественных данных о резонансных параметрах. В связи с этим на начальном этапе применения теории к таким системам нами предпринята попытка проанализировать на количественном уровне лишь те экспериментальные зависимости, которые представляются на данный момент подходящими для такого анализа. Но прежде всего нужно подчеркнуть следующее. По существующим представлениям, примеси переходных элементов в бесщелевых полупроводниках образуют электронные энергетические d -уровни вблизи края полосы проводимости. Если для исследуемых систем считать установленным факт существования такого донорного энергетического уровня в полосе проводимости, то имеющиеся экспериментальные данные без каких-либо противоречий на качественном уровне могут быть объяснены изложенной выше теорией. Это относится и к данным по системам с хромом и кобальтом, полученным нами в экспериментах, проводимых в качестве продолжения выполненных ранее работ, результаты которых опубликованы в статьях [11–13]. Мы, однако, считаем целесообразным сосредоточить внимание на получении именно обоснования существования

резонансов как главной проблеме, требующей решения. Приведенные в цитированных работах выводы и оценки имеют в большой степени качественный характер, поскольку получены в условиях недостатка необходимой количественной информации и без сравнения с теоретическими предсказаниями. По сути не получено достаточно определенных данных о первом резонансном эффекте — переходе к стабилизации концентрации донорных электронов. Для вывода о существовании концентрационного максимума электронной подвижности в системах с кобальтом и хромом имеющихся данных также совершенно недостаточно. Концентрационная зависимость константы Кюри, по-видимому, не изучалась. В такой ситуации представляется целесообразной именно изложенная выше и принятая нами постановка задачи.

Температурная зависимость электронной подвижности в селениде ртути с примесями хрома

Данные по свойствам селенида ртути с примесями хрома, относящиеся к рассматриваемой проблеме, приведены в работах [11,18]. Нами не обсуждаются здесь имеющиеся результаты по осцилляциям Шубникова–де Гааза и электронному парамагнитному резонансу, поскольку они требуют отдельного исследования, и не рассматриваются также структурные аспекты свойств данных систем. Рассматривая результаты исследований электронных явлений, следует еще раз отметить, что в кристаллах с примесями хрома по существу не удалось наблюдать зависимости концентрации электронов проводимости от концентрации примесей. Измеренная концентрация электронов в исследованных образцах практически одинакова в пределах погрешности ее определения, так что донорный характер примесей хрома в ней напрямую не проявляется. В концентрационной зависимости электронной подвижности были обнаружены свидетельства наличия максимума: наблюдалась аномально повышенная величина подвижности для одного или двух составов, однако набора данных, достаточного для количественной аппроксимации, не было получено. В температурной зависимости магнитной восприимчивости систем с примесями хрома в актуальном интервале концентраций не удается надежно выделить примесный вклад. В то же время характер температурных зависимостей электронной подвижности подобен наблюдаемому в системах с примесями железа. Поэтому после анализа имеющихся данных мы выбрали для проведения количественной подгонки теоретических результатов именно температурные зависимости подвижности. Экспериментальная ра-

бота стала практически продолжением исследований, результаты которых приведены в статье [11]. При этом тщательные измерения были выполнены в большем объеме, поэтому некоторые данные были уточнены и исправлены. Образцы были приготовлены по той же методике. Измерения электросопротивления и коэффициента Холла были выполнены на установке PPMS-9 фирмы QUANTUM DESIGN в центре магнитометрии Института физики металлов УрО РАН. Полученные результаты для температурной зависимости холловской подвижности в образцах трех составов в интервале от 2 до 140 К приведены на рис.1. Сравнение их с данными по температурной зависимости электросопротивления селенида ртути, приведенными в работе [22], дает основания считать, что наблюдаемые в указанном температурном интервале особенности связаны не с электрон-фононным рассеянием, а с эффектами электрон-примесного рассеяния. Подобные полученными нами температурные зависимости электронной подвижности в работе [22] относились к кристаллам с неконтролируемыми примесями и с существенно различным числом электронов проводимости. Интерпретируя наши результаты, принимаем за основу предположение о донорном характере примесей хрома и о существовании соответствующего резонансного уровня в полосе проводимости селенида ртути. Поскольку подвижность при концентрации примесей $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ оказалась более высокой, чем при меньших и больших концентрациях, такой состав можно считать отвечающим окрестности максимума подвижности. В этом предположении полагаем, что составы с концентрациями

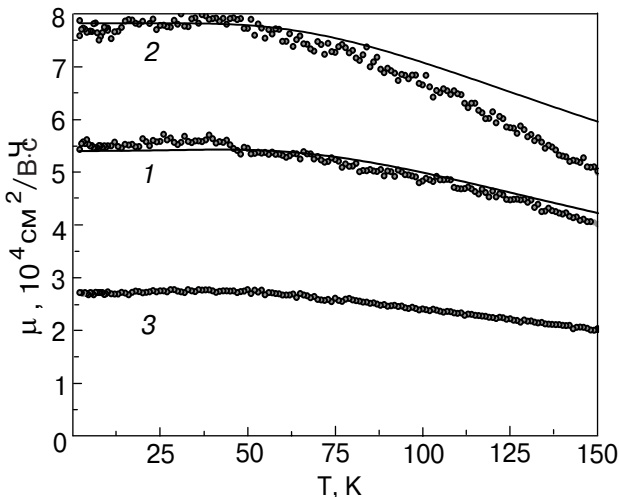


Рис. 1. Температурные зависимости электронной подвижности в селениде ртути с примесями хрома для различных концентраций $n_i, \text{ см}^{-3}$: $1 \cdot 10^{18}$ (1), $1 \cdot 10^{19}$ (2), $1 \cdot 10^{20}$ (3). Подгоночные кривые проведены по формуле (12) с параметрами $\Delta = 90 \text{ К}$, $n_0/v = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\alpha = 0,001$, $\mu_0 = 0,7 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

примесей $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ относятся к резонансному интервалу и что подвижности для этих концентраций описываются формулой (12). Кривые, полученные в результате согласованной подгонки по этой формуле двух температурных зависимостей холловских подвижностей, приведены также на рис. 1. Такая подгонка позволила достаточно однозначно найти значения резонансных параметров с ошибкой, не превышающей 10%.

Полученное значение ширины резонансного уровня энергии примеси хрома $\Delta = 90 \text{ К}$ на порядок больше, чем у примеси железа. В соответствии с ним применимость формулы (12) (подгоночных кривых) ограничена температурой, не намного превышающей 100 К. Отметим также, что согласие подгоночной кривой с экспериментальной зависимостью при концентрации $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ может быть улучшено при учете температурной добавки к энергии Ферми (химическому потенциалу), однако такую добавку для простоты не вводим, не внося при этом существенной погрешности в определяемые параметры.

Подгонка дает значение параметра $x = \pi n_0/vn_i$, близкое к 0,1 для концентрации $n_i = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При этом измеренная величина концентрации электронов проводимости $n_e(\epsilon_F)$ близка к $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в широком интервале концентраций примеси ($10^{18} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$), а концентрация n_{0e} по оценкам составляет произведение нескольких единиц на 10^{17} см^{-3} . Таким образом, можно считать, что в исследованных кристаллах концентрация n_0 по порядку величины равна 10^{17} см^{-3} , энергия донорного уровня близка к энергии Ферми собственных электронов и согласно оценке по концентрации $n_e(\epsilon_F)$ составляет 0,07 эВ. Кратность ионизации доноров v определить с достоверностью не удастся, но вероятные значения равны 2 или 3.

Полученное значение параметра α оказалось более чем на порядок меньшим по сравнению с найденным для примесей железа. Это отражается в более широком концентрационном интервале влияния резонансного рассеяния электронов проводимости на примесях хрома, более низкой максимальной подвижности и сравнительно больших значениях нерезонансной подвижности. На рис. 2 показана кривая, описывающая предсказываемый концентрационный максимум электронной подвижности в зависимости от x при полученном α . На эту кривую попадает, кроме подгонявшихся значений подвижности, также и величина μ , относящаяся к концентрации примесей 10^{20} см^{-3} .

В целом предложенная количественная интерпретация температурных зависимостей электронной подвижности кристаллов селенида ртути с примесями хрома подтвердила возможность существования

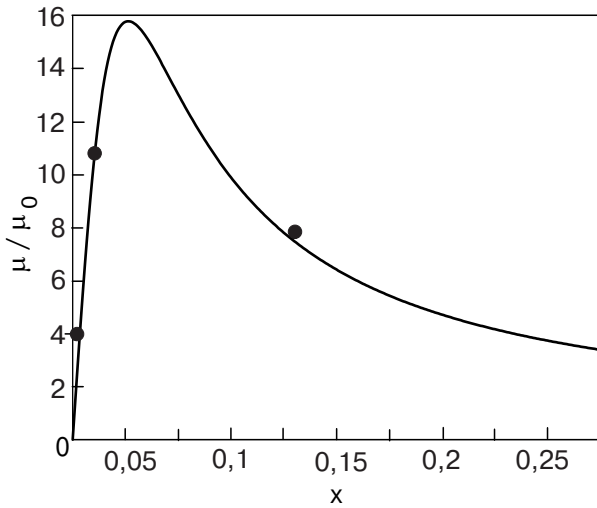


Рис. 2. Зависимость относительной электронной подвижности в селениде ртути с примесями хрома от относительной обратной концентрации примесей (параметра x), рассчитанная по параметрам, полученным подгонкой кривых на рис. 1, при температуре 4 К. Точками обозначены значения подвижности, относящиеся к кривым на рис. 1.

резонансного энергетического уровня доноров хрома и позволила определить основные резонансные параметры.

Концентрационная зависимость константы Кюри в магнитной восприимчивости селенида ртути с примесями кобальта

Электронная подвижность в кристаллах селенида ртути с примесями кобальта исследована в работах [12,13,15,19]. Температурные зависимости подвижности, полученные в работе [15], имеют такой же вид, как и в системах с железом и хромом, и могли бы аппроксимироваться теоретическими кривыми так же, как описано выше для системы с хромом, если бы в определенном интервале наблюдался достаточно ярко выраженный рост подвижности с ростом концентрации примесей. В имеющихся данных можно усмотреть некоторые свидетельства немонотонного поведения (предполагаемого максимума) в зависимости подвижности от концентрации примесей. Но в рамках реальных пределов точности определения концентрации в настоящий момент вряд ли есть надежные основания для выводов о наблюдении концентрационного роста подвижности в системе с кобальтом. В системах с хромом были получены данные для концентраций, между которыми за пределами погрешностей наблюдается рост подвижности. Именно такие данные использованы нами для согласованной подгонки и определения резонансных параметров. Подобная подгонка к имеющимся зависимостям для систем с кобальтом дает

значения параметров, которые менее обоснованы, поскольку при их получении отсутствует элемент согласования различных зависимостей, заведомо относящихся к области резонанса. Кроме того, следует обратить внимание на результаты работы [19], в которой на основании анализа данных по зависимости электронной концентрации от давления при концентрации кобальта $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ показано, что такая концентрация, скорее всего, не относится к области резонанса. Тем не менее достаточных оснований для утверждения об отсутствии резонансного уровня примесей кобальта все же нет. Поэтому представляется целесообразным извлечь из наблюдаемых зависимостей имеющуюся информацию о резонансе в предположении, что он существует. Тогда можно считать справедливой оценку ширины возможного резонансного уровня как величины порядка 100 К, а концентрацию n_0 , согласно данным по коэффициенту Холла и концентрации неконтролируемых доноров, можно считать принадлежащей интервалу $(0,5-1,5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Дальнейшего существенного продвижения в получении данных о возможном резонансном состоянии в системах с кобальтом оказалось возможным достичь при анализе температурных зависимостей магнитной восприимчивости, которые вполне аналогичны наблюдавшимся на системах с железом (рис. 3). После выделения парамагнитного примесного вклада была проведена подгонка полученной концентрационной зависимости константы Кюри в этом вкладе по формуле (15). Нами рассмотрены варианты однократной и двукратной ионизации донорной примеси ($\nu = 1$ и $\nu = 2$). В первом случае считается, что спин ионного остова равен $5/2$, и тогда следует ожидать, что спин неои-

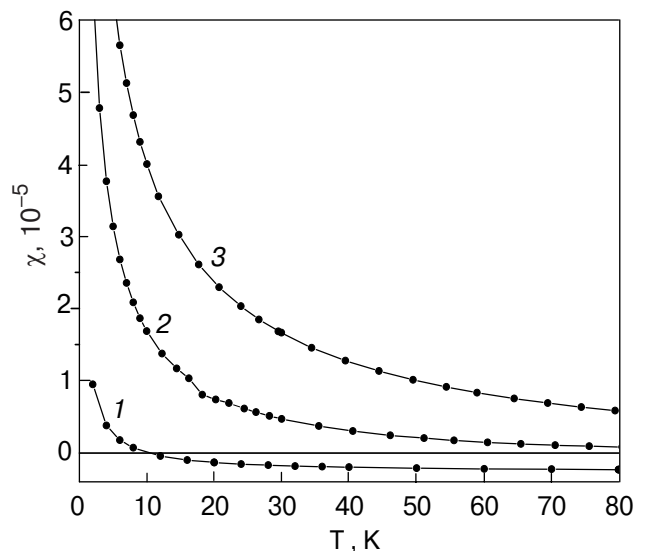


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости селенида ртути с примесями кобальта для различных концентраций n_i , см^{-3} : $7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (1); $5 \cdot 10^{19}$ (2); $2 \cdot 10^{20}$ (3).

низованной примеси близок к 2. При двукратной ионизации и том же спине остова ожидаемый спин примесного иона близок к $3/2$. Согласно полученным результатам, значительно более вероятным оказался вариант двукратной ионизации при концентрации n_0 , близкой к $1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Такой вариант интересен прежде всего тем, что он согласуется с данными по системам с примесями железа в рамках упоминавшихся выше представлений, согласно которым расположения энергетических уровней ионов примесей железа и кобальта в данной матрице мало отличаются, т.е. различие этих примесей состоит в основном в степени заполнения донорных уровней. Значительно большую ширину резонансного донорного уровня у примесей кобальта можно объяснить тем, что она в нашем рассмотрении включает расщепление в кристаллическом поле, поскольку два донорных электрона принадлежат двум близким резонансным уровням, совокупность которых мы описываем как один. Вывод о соответствии в указанном смысле данных на системах с железом и кобальтом, хотя и требует для своего полного обоснования еще серьезных дальнейших подтверждений, может служить важной отправной точкой для последующих исследований.

Концентрационный максимум электронной подвижности в селениде ртути с примесями гадолиния

Экспериментальные данные по концентрационной зависимости электронной подвижности в селениде ртути с примесями гадолиния наряду с другими результатами исследований электронных свойств и атомной структуры упомянутой системы приведены в [23]. В интересующем нас интервале концентраций рассматриваемая зависимость, изображенная на рис. 4, имеет ярко выраженный максимум. На достигнутом сейчас уровне исследований можно искать разные механизмы возникновения такой аномалии. Мы применили интерпретацию максимума, основанную на предположении о существовании резонансного уровня гадолиния в полосе проводимости кристалла селенида ртути. Концентрационный максимум описывается тогда формулой (10). Результат соответствующей подгонки показан на рис. 4 сплошной кривой. Полученные значения параметров есть основания считать вполне реалистическими, однако нельзя, конечно, с полной определенностью утверждать, что резонансный уровень действительно существует. Необходимы еще серьезные экспериментальные подтверждения такой интерпретации и ее преимуществ по сравнению с другими. Тем не менее можно считать, что уже получен

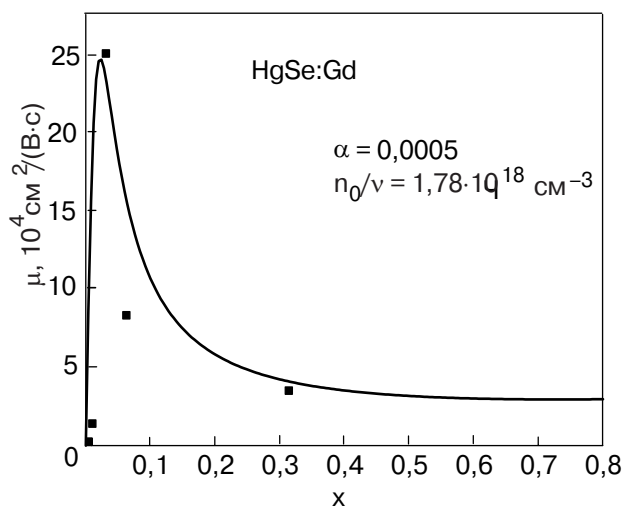


Рис. 4. Зависимость электронной подвижности в селениде ртути с примесями гадолиния от относительной обратной концентрации примесей (параметра $x = \pi n_0 / \nu n_i$), экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия по формуле (9)).

на количественном уровне конкретный аргумент в ее пользу.

Итак, нами показано, что наблюдавшийся в селениде ртути с примесями гадолиния концентрационный максимум подвижности может быть описан формулой, полученной в рамках теории резонансного рассеяния. Однако для обоснования возможности применения этой теории к данной системе имеющихся экспериментальных результатов пока недостаточно.

Результаты и выводы

1. Показано, что экспериментальные данные, полученные на кристаллах селенида ртути с примесями хрома и кобальта, согласуются с представлением о существовании в этих кристаллах резонансных донорных энергетических уровней примесей переходных элементов. Такой вывод получен на основе количественной теоретической интерпретации температурных зависимостей электронной подвижности и концентрационной зависимости константы Кюри.

2. В итоге детальной согласованной подгонки к экспериментальным данным температурных зависимостей электронной подвижности, предсказываемых теорией резонансного рассеяния, определена предельная концентрация донорных электронов и параметры, определяющие положение концентрационного максимума подвижности в кристаллах селенида ртути с примесями хрома.

3. При анализе наблюдавшейся концентрационной зависимости константы Кюри в примесной спиновой магнитной восприимчивости кристаллов селенида ртути с примесями кобальта на основе представления о существовании резонансного донор-

ного уровня определены возможные предельные значения концентрации донорных электронов и спина примеси. Установлено, что экспериментальные данные можно объяснить, предполагая примерно одинаковым положение резонансного уровня донорных примесей железа и кобальта с учетом соответственно однократной и двукратной их донорной ионизации.

4. Показано, что наблюдавшийся концентрационный максимум электронной подвижности в кристаллах селенида ртути с примесями гадолиния может быть объяснен на основе теории резонансного рассеяния с разумными значениями резонансных параметров.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 03-02-16246.

1. В.И. Окулов, *ФНТ* **30**, 1194 (2004).
2. В.И. Окулов, Л.Д. Сабирзянова, К.С. Сазонова, С.Ю. Паранчич, *ФНТ* **30**, 441 (2004).
3. В.И. Окулов, Г.А. Альшанский, В.Л. Константинов, А.В. Королев, Е.А. Памятных, С.Ю. Паранчич, *ФНТ* **30**, 558 (2004).
4. И.Г. Кулеев, И.И. Ляпилин, В.В. Карягин, *ЖЭТФ* **99**, 172 (1991)
5. I.G. Kuleev, I.I. Lyapilin, and V.V. Karyagin, *Phys. Status Solidi* **B163**, 449 (1991).
6. J. Mycielski, *Solid State Commun.* **60**, 165 (1986).
7. Z. Wilamowski, *Acta Phys. Polonica* **A77**, 133 (1990).
8. И.М. Цидильковский, *УФН* **162**, 63 (1992).
9. J. Friedel, *Nuovo Cimento Suppl* **2**, 287 (1958).
10. В.И. Окулов, Л.Д. Сабирзянова, Э.З. Курмаев, Л.Д. Финкельштейн, Р.Ф. Каримов, А. Мувес, С.Ю. Паранчич, *Письма в ЖЭТФ* **81**, 80 (2005).
11. Н.Г. Глузман, Н.К. Леринман, Л.Д. Сабирзянова, И.М. Цидильковский, С.Ю. Паранчич, Ю.С. Паранчич, *ФТП* **25**, 121 (1991).
12. И.М. Цидильковский, Н.К. Леринман, Л.Д. Сабирзянова, С.Ю. Паранчич, Ю.С. Паранчич, *ФТП* **26**, 1894 (1992).
13. И.М. Цидильковский, Н.К. Леринман, Л.Д. Сабирзянова, С.Ю. Паранчич, Ю.С. Паранчич, *Phys. Status Solidi* **B171**, 153 (1992).
14. В.Д. Прозоровский, И.Ю. Решидова, С.Ю. Паранчич, Л.Д. Паранчич, *ФТТ* **34**, 882 (1992).
15. M. Averous, C. Fau, S. Charar, M.El Kholdi, V.D. Ribes, and Z. Golacki, *Phys. Rev.* **B47**, 10261 (1993).
16. S.K. Misra, J. Peskia, M. Averous, G. Ablart, L. Allam, C. Fau, S. Charar, M. El Kholdi, and M.D. Pace, *Solid State Commun.* **90**, 273 (1994).
17. В.Д. Прозоровский, И.Ю. Решидова, Ю.С. Паранчич, *ФНТ* **21**, 576 (1995).
18. В.Д. Прозоровский, И.Ю. Решидова, А.И. Пузыня, Ю.С. Паранчич, *ФНТ* **22**, 1396 (1996).

19. Э.А. Нейфельд, К.М. Демчук, Г.И. Харус, А.Э. Бубнова, Л.И. Доманская, Г.Л. Штрапенин, С.Ю. Паранчич, *ФТП* **31**, 318 (1997).
20. В.И. Окулов, *ФММ* **100**, №2 (2005).
21. G.A. Alshanskii, V.L. Konstantinov, A.V.Korolyov, E.A. Neifeld, V.I. Okulov, S.U. Paranchich, and L.D. Sabirzyanova, *Phys. Met. Metallogr.* **93**, Suppl. 1, 142 (2002).
22. T. Dietl and W. Szymanska, *J. Phys. Chem. Sol.* **39**, 1041 (1978).
23. М.Д. Андрийчук, И.В. Гуцул, В.Р. Романюк, Л.Д. Паранчич, С.М. Калитчук, *2 Украинская научная конференция по физике полупроводников, Черновцы—Вишняца, 20–24 сентября 2004 г. Тезисы докладов*, **2**, 31 (2004).

Experimental study of the manifestations
of resonance scattering of conduction electrons
by transition elements impurities in mercury selenide

V.I. Okulov, A.V. Gergert, T.E. Govorkova,
A.V. Korolyov, A.T. Lonchakov, L.D. Sabirzyanova,
S.Yu. Paranchich, M.D. Andriyichuk,
and V.P. Romanyuk

The experimental data on low-temperature conductivity and magnetic susceptibility of mercury selenide are interpreted by the effects of electron resonance scattering by donor impurities of transition elements. Based on the resonance scattering theory, both the known data and the data obtained in the present work on solid solutions of chromium, cobalt and gadolinium are considered in the framework of Friedel's approach. The analysis of the fitting results of the temperature dependences of electron mobility in the HgSe:Cr crystals and concentration dependence of the Curie constant in the impurity magnetic susceptibility of the HgSe:Co crystals allowed us to obtain quantitative regifications of the suggestions as to the presence of resonance donor impurity levels of chromium and cobalt in these crystals. The widths of the resonance levels were determined. They proved to be by an order of magnitude larger than the width of the iron resonance level. It is shown that the concentration maximum of electron mobility observed recently by us in mercury selenide with gadolinium impurities can be explained by the resonance scattering theory. However, the available data are inadequate substantiate the origin of this maximum in line with the above treatment.