

# Низкотемпературные проявления гибридных электронных состояний примесей железа в термоэдс селенида ртути

А.Т. Лончаков, В.И. Окулов, В.Л. Константинов, К.А. Окулова

*Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия*

С.Ю. Паранчич

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

E-mail: okulov@imp.uran.ru

Статья поступила в редакцию 30 декабря 2007 г., после переработки 28 октября 2008 г.

Исследована температурная зависимость коэффициента термоэдс в селениде ртути с примесями железа и кобальта при низких температурах. В кристаллах с примесями железа при концентрациях, близких к тем, которые отвечают концентрационному максимуму электронной подвижности, в температурном интервале ниже 25 К обнаружено аномально сильное уменьшение термоэдс, которое объясняется проявлением резонансного рассеяния электронов в гибридных состояниях на донорных примесях железа. Подгонка полученной теоретической зависимости к наблюдаемой позволила дать количественную интерпретацию экспериментальных данных и определить значения параметров гибридных состояний, согласующиеся с найденными при исследованиях других эффектов. В кристаллах с примесями кобальта не обнаружено аномалий, связанных с проявлением гибридизации электронных состояний, что согласуется с данными по проводимости и отвечает более низкому, чем у примесей железа, значению энергии резонанса у примесей кобальта.

Досліджено температурну залежність коефіцієнта термоерс у селеніді ртуті з домішками заліза й кобальту при низьких температурах. У кристалах з домішками заліза при концентраціях, близьких до тих, які відповідають концентраційному максимуму електронної рухливості, у температурному інтервалі нижче 25 К виявлено аномально сильне зменшення термоерс, що пояснюється проявом резонансного розсіювання електронів у гібридизованих станах на донорних домішках заліза. Підгонка отриманої теоретичної залежності до спостережуваної дозволила дати кількісну інтерпретацію експериментальних даних і визначити значення параметрів гібридизованих станів, що узгоджуються зі знайденими при дослідженнях інших ефектів. У кристалах з домішками кобальту не виявлено аномалій, пов'язаних із проявом гібридизації електронних станів, що узгоджується з даними по провідності й відповідає більш низькому, ніж у домішок заліза, значенню енергії резонансу у домішок кобальту.

PACS: 72.10.Fk Рассеяние точечными дефектами, дислокациями, поверхностями и другими несовершенствами (в том числе эффект Кондо);  
72.20.Dр Общая теория, механизмы рассеяния;  
72.80.Еу Полупроводники III–V и II–VI групп.

Ключевые слова: примеси переходных элементов, термоэдс, плотность электронных состояний, гибридизация электронных состояний, резонансное рассеяние электронов.

## Введение

Физические свойства полупроводников с примесями переходных  $3d$ -элементов при низких температу-

рах зависят от характера электронных состояний примесных атомов в полупроводниковой матрице. Если донорный уровень примеси в полупроводнике попадает в полосу проводимости, то образуются гибри-

зированные электронные примесные состояния, обладающие электронной плотностью как локализованной на примеси, так и распределенной по всему кристаллу. Существование таких состояний может проявляться в виде характерных аномалий температурных и концентрационных зависимостей физических величин, теоретическое описание которых развито в работах [1,2]. Экспериментальные исследования такого рода аномалий были недавно проведены применительно к проводимости, электронной теплопроводности, магнитной восприимчивости и коэффициенту поглощения ультразвука [3]. Основным объектом для экспериментов стал селенид ртути с примесями железа и других переходных элементов. Гибридизация электронных состояний в селениде ртути с примесями железа была подтверждена прямым рентгеноспектральным экспериментом [4]. На некоторых других системах были обнаружены лишь отдельные закономерности, характерные для проявлений гибридных состояний [5]. При этом не удалось, в частности, однозначно определить, существует ли донорный резонансный уровень энергии примесей кобальта в селениде ртути. Обоснованное определение подобных особенностей электронной структуры примесей переходных элементов требуется при анализе образования локализованных магнитных моментов и других явлений. Для решения связанных с этим проблем необходимо проведение наиболее полной совокупности таких экспериментов, в которых обнаруживается кардинальное влияние гибридизации электронных состояний в наблюдаемых закономерностях. К новым экспериментам такого рода принадлежит наблюдение температурных зависимостей термоэдс при низких температурах. В настоящей работе предпринято исследование низкотемпературной термоэдс селенида ртути с примесями железа и кобальта. Цель исследования — в рамках сравнительного анализа данных для систем HgSe:Fe и HgSe:Co, с одной стороны, подтвердить и развить разработанные представления для первой из них и, с другой стороны, продолжить поиск проявления эффектов гибридизации во второй.

**Результаты эксперимента и количественной интерпретации данных**

Измерения термоэдс на образцах HgSe:Fe и HgSe:Co проводились в интервале температур 2,5–25 К. Образцы имели форму прямоугольного параллелепипеда со средними размерами 1,4×2,3×10 мм. Основные характеристики исследованных образцов приведены в табл. 1.

Температурный градиент и средняя температура образца измерялись при  $T \gtrsim 10$  К двумя термопарами (Au + 0,012 % Fe)–Cu, а при  $T \lesssim 10$  К — парой гер-

Таблица 1. Параметры исследованных образцов

№ образца	Легирующая примесь	Концентрация примеси, $10^{20}$ см $^{-3}$	Концентрация электронов, $10^{18}$ см $^{-3}$ (4,2 К)	Подвижность электронов, $10^4$ см $^2$ /(В·с) (4,2 К)
1	Fe	0,1	4,6	10,5
2	Fe	2	5,05	4,85
3	Co	2	1,1	2,45

маниевых термометров. Расстояние между температурными зондами в среднем составляло 4,5 мм. Измеряемая разность температур не превышала 10% от средней температуры образца.

Результаты измерений представлены на рис. 1. Они показывают, что термоэдс  $\alpha(T)$  образца HgSe:Co линейно убывает при уменьшении  $T$  ниже 15 К, допуская экстраполяцию к нулю при  $T \rightarrow 0$ , как это и должно быть для температурного поведения термоэдс в случае вырожденного газа носителей заряда. С другой стороны, в обоих образцах HgSe:Fe, в которых электронный газ также вырожден, наблюдается существенный рост  $\alpha(T)$  с понижением  $T$  (рис. 1). Таким образом, обнаружено, что характер температурной зависимости термоэдс в кристаллах HgSe:Fe и HgSe:Co при достаточно низких температурах определяется сортом  $3d$ -ионов, а не их концентрацией. Столь существенное различие в температурной зависимости термоэдс для кристаллов HgSe:Fe и HgSe:Co естест-

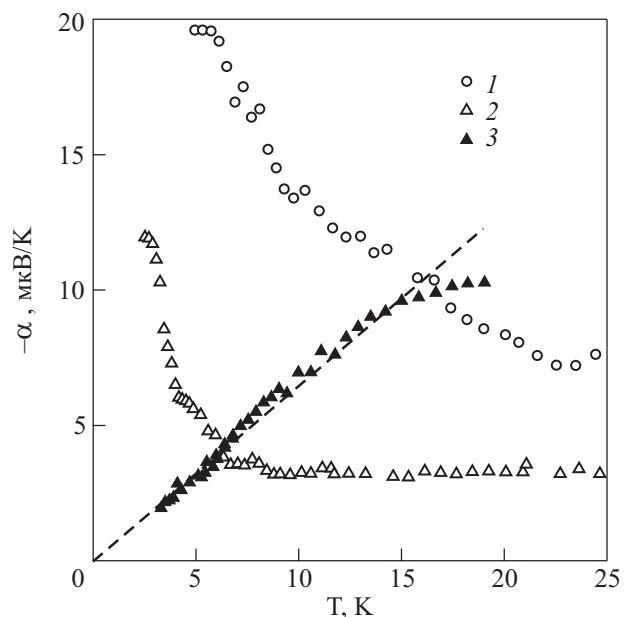


Рис. 1. Зависимость термоэдс от температуры для образцов HgSe:Fe и HgSe:Co. Цифры у символов означают номера образцов в табл. 1.

венно связать с различием свойств ионов железа и кобальта в селениде ртути. Примесь железа образует резонансный донорный уровень в полосе проводимости, расположенный на 220 мэВ выше ее дна. В этом случае существенным является резонансное рассеяние электронов, которое отвечает гибридизации примесных электронных состояний и приводит к аномалиям ряда кинетических и термодинамических коэффициентов в HgSe:Fe, наиболее яркая из которых — максимум подвижности электронов [3]. Вместе с тем, в электропроводности и эффекте Холла не было обнаружено проявлений резонансного донорного уровня кобальта в HgSe. Причина этого может заключаться в малой величине энергии примесного донорного уровня Co в HgSe по сравнению с энергией донорного уровня железа, в результате чего пик плотности резонансных состояний в HgSe:Co оказывается полностью заполненным за счет неконтролируемых (собственных) электронов селенида ртути, концентрация которых может составлять  $(1-2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . В селениде ртути с примесями железа такая ситуация реализуется при дополнительном легировании кристалла мелкими донорами, например галлием с концентрацией  $\approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , что приводит к исчезновению резонансных особенностей в явлениях переноса [6].

Для объяснения аномального роста термоэдс в HgSe:Fe при низких температурах нами был рассчитан кинетический коэффициент  $\beta = \alpha\sigma$  с учетом гибридизации электронных примесных и свободных состояний. Сравнение полученных теоретических зависимостей с экспериментальными проведено для наиболее актуального случая, когда энергия Ферми близка к резонансной энергии, что соответствует концентрации примесей  $N_{Fe} = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (образец 1).

Исходная формула для кинетического коэффициента  $\beta$  выглядит следующим образом:

$$\beta = \frac{k_F^2 e}{3\pi^2 \hbar T} \int_0^\infty d\varepsilon \left( -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \varepsilon_F) l(\varepsilon), \quad (1)$$

где  $k_F$  — фермиевский волновой вектор;  $T$  — температура в энергетических единицах;  $f$  — функция Ферми от энергии  $\varepsilon$ ;  $l(\varepsilon)$  — длина свободного пробега электронов, которая в энергетическом интервале  $\varepsilon_r - \Gamma < \varepsilon < \varepsilon_r + \Gamma$  вблизи резонансной энергии  $\varepsilon_r$  имеет вид

$$l(\varepsilon) = \frac{l_0 a}{a + \sin^2 [\delta_r(\varepsilon) - \varphi]},$$

$l_0$  — постоянная длина свободного пробега вне резонансного интервала,

$$\delta_r(\varepsilon) = \frac{\pi}{2} + \arctg \left( \frac{\varepsilon - \varepsilon_r}{\Delta} \right) + \frac{\varepsilon - \varepsilon_r}{\Delta_{sm}}$$

— резонансная фаза рассеяния,  $a, \varphi$  — параметры, характеризующие нерезонансное рассеяние,  $\Delta$  — ширина резонансного уровня,  $\Gamma$  — ширина резонансного интервала ( $\Gamma \gg \Delta$ ),

$$\frac{1}{\Delta_{sm}} = \frac{1}{\Gamma} \left( \frac{\pi}{2} - \arctg \frac{\Gamma}{\Delta} \right).$$

На рис. 2 представлен результат подгонки формулой (1) экспериментальной температурной зависимости в области аномального уменьшения термоэдс. Сплошная линия — подгоночная кривая, полученная по формуле (1), точки — экспериментальные значения термоэдс, умноженные на соответствующие значения проводимости. Получены следующие значения подгоночных параметров:  $\Delta = 5 \text{ К}$ ,  $\Gamma = 100 \text{ К}$ ,  $\alpha = 0,1$ ,  $\varphi = 0,5$ , они согласуются с данными, полученными в работе [3]. Таким образом, оказалось, что впервые обнаруженная нами низкотемпературная аномалия термоэдс, обусловленная влиянием примесей железа, вполне удовлетворительно объясняется проявлением резонансного рассеяния электронов и гибридизацией примесных электронных состояний. Физический механизм, приводящий к аномальному падению термоэдс с температурой, определяется перераспределением электронной плотности между локализованными и делокализованными состояниями, приводящим к возрастанию доли локализации при возрастании температуры. Тот же механизм обеспечивает появление низкотемпературного максимума электронной теплопроводности [3]. В этом проявляется единая основа для объяснения всей совокупности явлений, обусловленных гибридизацией электронных состояний на примесях железа.

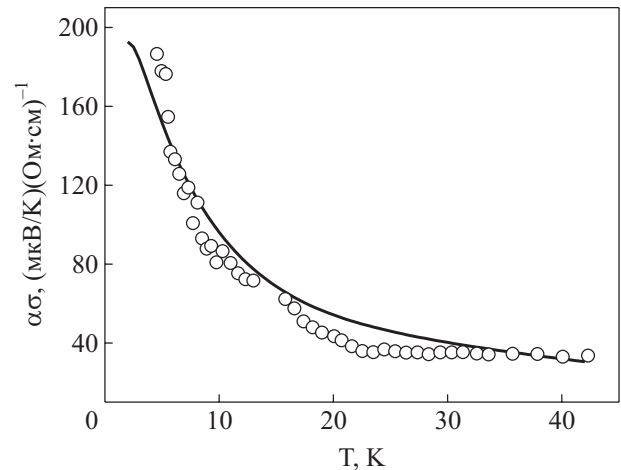


Рис. 2. Подгонка теоретической температурной зависимости коэффициента  $\beta$  (формула (1)) для кристалла HgSe с концентрацией железа  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Символы — экспериментальные значения, сплошная кривая построена по формуле (1) с параметрами  $\Delta = 5 \text{ К}$ ,  $\Gamma = 100 \text{ К}$ ,  $\alpha = 0,1$ ,  $\varphi = 0,5$ .

## Выводы

В узком низкотемпературном интервале наблюдалось аномальное спадание температурной зависимости термоэдс селенида ртути с примесями железа, отсутствующее в кристалле с примесями кобальта. Показано, что этот эффект объясняется проявлением резонансного рассеяния электронов, отвечающего гибридизации примесных электронных состояний в полосе проводимости кристалла. Выполненная количественная интерпретация наблюдаемой аномалии привела к подтверждению теоретических представлений о роли эффектов гибридизации. В селениде ртути с примесями кобальта проявлений резонансного донорного уровня в температурной зависимости термоэдс не обнаружено.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант №06-02-16919.

1. В.И. Окулов, *ФНТ* **30**, 1194 (2004).
2. В.И. Окулов, *ФММ* **100**, 23 (2005).
3. В.И. Окулов, Т.Е. Говоркова, В.В. Гудков, И.В. Жевстовских, А.В. Королев, А.Т. Лончаков, К.А. Окулова, Е.А. Памятных, С.Ю. Паранчич, *ФНТ* **33**, 282 (2007).
4. В.И. Окулов, Л.Д. Сабирзянова, Э.З. Курмаев, Л.Д. Финкельштейн, П.Ф. Каримов, А. Мувес, С.Ю. Паранчич, *Письма в ЖЭТФ* **81**, 80 (2005).
5. В.И. Окулов, А.В. Королев, А.Т. Лончаков, А.В. Гергерт, Т.Е. Говоркова, Л.Д. Сабирзянова, С.Ю. Паранчич, М.Д. Андрийчук, В.Р. Романюк, *ФНТ* **31**, 1143 (2005).
6. С. Skierbiszewski, Z. Wilamowski, T. Susri, J. Kossut, and B. Witkowska, *Semicond. Sci. Technol.* **8**, S40 (1993).

## Low-temperature effects of hybridized electronic states of iron impurities in thermoelectric power of mercury selenide

A.T. Lonchakov, V.I. Okulov, V.L. Konstantinov, K.A. Okulova, and S.Yu. Paranchich

The temperature dependence of thermoelectric power coefficient has been studied in mercury selenide with iron and cobalt impurities at low temperatures. The crystals with iron concentrations close to those which conform to the concentration maximum of electron mobility display an anomalous increase of thermoelectric power coefficient at temperatures below 25 K. This increase is supposed to be due to the resonance scattering of electrons in hybridized states by iron donor impurities. The fitting of the previously obtained theoretical dependence to the observed one allowed us to interpret quantitatively the experimental data and to determine the values of hybridized states parameters that are in agreement with the values found in studies of other effects. The crystals with cobalt impurities display no anomalies due to the effects of electronic state hybridization. This is in agreement with the data on conductivity and complies with the lower than that for iron impurities value of resonance energy for cobalt impurities.

PACS: 72.10.Fk Scattering by point defects, dislocations, surfaces, and other imperfections (including Kondo effect);  
72.20.Dp General theory, scattering mechanisms;  
72.80.Ey III–V and II–VI semiconductors.

Keywords: impurities of transition elements, thermoelectric power, electronic state density, electronic state hybridization, resonance scattering of electrons.