

# Низкотемпературные эффекты резонансных электронных состояний на примесях переходных элементов в кинетических, магнитных и акустических свойствах полупроводников

В.И. Окулов<sup>1</sup>, Т.Е. Говоркова<sup>1</sup>, В.В. Гудков<sup>1</sup>, И.В. Жевстовских<sup>1</sup>,  
А.В. Королев<sup>1</sup>, А.Т. Лончаков<sup>1</sup>, К.А. Окулова<sup>1</sup>, Е.А. Памятных<sup>2</sup>,  
С.Ю. Паранчич<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия

<sup>2</sup>Уральский государственный университет им. А.М. Горького, г. Екатеринбург, 620083, Россия

<sup>3</sup>Черновицкий национальный университет, ул. Коцюбинского, 2, г. Черновцы, 58012, Украина  
E-mail: okulov@imp.uran.ru

Статья поступила в редакцию 10 января 2007 г.

Изложены новые результаты исследований явлений, обусловленных существованием электронных резонансных энергетических уровней и гибридных состояний на примесях переходных элементов в полупроводниках. Приведены экспериментальные данные, демонстрирующие существование резонансных аномалий, связанных с влиянием примесей, в теплопроводности и ультразвуковых параметрах селенида ртути с примесями железа. Изложена детальная согласованная интерпретация совокупности наблюдавшихся эффектов гибридных состояний в селениде ртути с примесями железа. Обсуждается предлагаемая интерпретация данных, полученных на других системах.

Викладено нові результати досліджень явищ, які обумовлені існуванням електронних резонансних енергетичних рівнів і гібридизованих станів на домішках перехідних елементів у напівпровідниках. Наведено експериментальні дані, що демонструють існування резонансних аномалій, які пов'язані із впливом домішок, у теплопровідності й ультразвукових параметрах селеніду ртуті з домішками заліза. Викладено детальну погоджену інтерпретацію сукупності ефектів, що спостерігалися, гібридизованих станів у селеніді ртуті з домішками заліза. Обговорюється запропонована інтерпретація даних, які отримані на інших системах.

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

Ключевые слова: примеси переходных элементов, магнитная восприимчивость, электронная теплопроводность, электронное поглощение звука.

## 1. Введение

При низких температурах физические свойства полупроводников, отражающие влияние легирующих примесей переходных  $d$ -элементов, определяются характером модификации электронных состояний  $d$ -оболочки примесных атомов в полупроводни-

ковых матрицах. Проведенные исследования примесных эффектов в кристаллах различных типов [1–4] выявили характерные закономерности, присущие системам с различными возможными вариантами расположения примесных энергетических  $d$ -уровней относительно полос разрешенных и запрещен-

ных энергий в кристаллах. Если донорные уровни попадают в валентную полосу или полосу проводимости, то при энергиях, близких к соответствующим резонансным энергиям, возникают гибридные электронные примесные состояния, для которых характерно сосуществование локализованной на примесях и делокализованной электронной плотностей. Детальные исследования такого рода состояний проводились для валентной полосы энергий в широкозонных кристаллах [5]. Что же касается явлений гибридизации в полосе проводимости, которые характерны для бесщелевых и узкощелевых кристаллов, то до недавнего времени их роль недооценивалась из-за предполагаемой малости. Экспериментальные данные, которые следовало бы рассматривать как имеющие к ним отношение, интерпретировали на основе моделей, не предполагавших гибридизации [3,4,6]. Однако недавно в работах [7–9] было показано, что все связанные с влиянием донорных примесей закономерности, наблюдающиеся в низкотемпературных концентрационных и температурных зависимостях проводимости и магнитной восприимчивости, имеют естественное объяснение именно на основе представлений о гибридизации примесных электронных состояний в полосе проводимости.

В настоящей статье изложены результаты дальнейших исследований в этом направлении. Экспериментальные данные, о которых пойдет речь, получены на селениде ртути с примесями железа и других переходных элементов — объектах, которые стали основными в этого рода экспериментах. На главном из этих объектов — селениде ртути с примесями железа недавно было дано прямое обоснование гибридизации электронных примесных состояний с помощью анализа концентрационной зависимости рентгеновских спектров ионов железа [10]. Теоретическое описание эффектов гибридизации данного типа развивалось в работах [11–13] на основе применения теории резонансного рассеяния электронов на примесях и обобщении подхода Фриделя [14]. Проводимые в последнее время работы нацелены на развитие согласованной количественной интерпретации все большего числа наблюдаемых закономерностей для надежного определения основных параметров гибридных состояний. В рамках такого направления существенное значение имеют полученные нами результаты наблюдения аномалий, связанных с влиянием примесей железа на температурные зависимости электронной теплопроводности и ультразвуковых параметров селенида ртути. Изложение этих результатов и их интерпретации во взаимосвязи с выполнявшимися ранее экспериментами составляет содержание настоящей статьи.

## 2. Интерпретация экспериментальных данных по кинетическим и магнитным эффектам гибридных электронных состояний

Остановимся сначала на принципиальных моментах и результатах применяемого нами подхода к количественному описанию эффектов, обусловленных существованием электронных гибридных состояний в полосе проводимости кристалла. Такие эффекты наблюдаются при низких температурах в вырожденных проводниках в тех случаях, когда энергия Ферми электронов близка к резонансной энергии донорных примесей. В простом случае имеется один донорный резонансный  $d$ -уровень, который расположен существенно выше энергии Ферми собственных носителей тока. Такая ситуация осуществляется в селениде ртути с примесями железа. В других системах, в частности, в том же селениде ртути, но с примесями других переходных элементов, положение сложнее в отношении как существования лишь одного резонансного уровня, так и превышения примесных резонансных уровней энергии над энергией Ферми. Концентрация собственных электронов проводимости в селениде ртути по имеющимся оценкам составляет около  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>, а энергия резонансного уровня примесей железа близка к 200 мэВ.

В упомянутом простом случае в пределе низких температур при малых концентрациях донорных примесей  $n_i$  концентрация электронов проводимости  $n_e$  является линейной функцией  $n_i$ . В соответствии с этим энергия Ферми растет с ростом  $n_i$  вплоть до достижения донорного энергетического уровня. В ходе дальнейшего роста концентрации примесей поступление донорных электронов в полосу проводимости подавляется и энергия Ферми не выходит из окрестности достигнутого уровня. Таким образом, величина энергии Ферми остается близкой к энергии примесного донорного уровня, а концентрация электронов проводимости — к некоторому предельному значению в широком интервале изменения концентрации примесей выше определенной границы. Если рассматривать это известное явление «защепления» энергии Ферми для данного случая, предполагая отсутствие гибридизации примесных состояний с состояниями полосы проводимости, то нужно считать состояние электрона на примесном ионе связанным подобно тому, как в свободном ионе. Тогда следует полагать, что в пределе низких температур в упомянутом выше интервале концентраций часть примесей ионизована, обеспечивая почти постоянную концентрацию электронов, а остальная часть не ионизована. Тем самым нужно предположить существование потенциального барьера между связанными и проводящими состояниями

с одной энергией, а также возможность образования смешанной системы примесей, требующего определенной закалки при приготовлении кристалла. Альтернатива такой гипотетической системе осуществляется именно благодаря рассматриваемому нами известному явлению гибридизации связанных и свободных состояний электрона с одной энергией.

Гибридизированные состояния, возникающие в узком интервале энергий вблизи резонансной энергии  $\epsilon_r$ , описываются теорией резонансного рассеяния. Они характеризуются распределением электронной плотности, содержащим как однородный вклад, отвечающий свободному движению электрона, так и часть, локализованную на примеси вблизи орбиты связанного состояния в свободном атоме. Их природу можно пояснить с помощью понятия донорного электрона в основном состоянии. Если примесь является донором в основном состоянии, то это означает, что потенциал ионного остова примеси, удерживающий электрон в свободном атоме, при модификации в кристалле для состояния, отвечающего полосе проводимости, понижается. Такое состояние уже не может тогда быть связанным и вместо него возникает совокупность гибридизированных донорных состояний, электроны в которых принадлежат системе электронов проводимости, а в определенном резонансном интервале обладают свойством частичной локализации на примеси. Гибридизированные состояния формируют пик энергетической плотности состояний в резонансном интервале полосы проводимости. Эффект «зацепления» энергии Ферми состоит при этом в принадлежности ее к резонансному интервалу. Степень заполнения этого интервала определяет относительную долю локализованной электронной плотности, сосредоточенной на каждой примеси.

Тот или иной выбор между подходами в описании примесных донорных состояний в полосе проводимости (связанные состояния или гибридизированные состояния) требует серьезного обоснования. Очевидно предпочтительными являются прямые способы обоснования, использующие наблюдение электронных состояний на примесных ионах. Такой способ был реализован в работе, посвященной наблюдению и анализу концентрационной зависимости рентгеновских спектров поглощения примесных ионов железа в селениде ртути [10]. В этой работе измеряли интенсивность поглощения на примесях  $I(E)$  в зависимости от энергии  $E$  при различных концентрациях примесей. Независимо были определены интенсивности поглощения  $i_0(E)$  и  $i_1(E)$  на ионах железа соответственно с незаполненным и полностью заполненным донорным  $d$ -уровнем. Функция  $I(E)$  переходит в  $i_0(E)$  при малой концен-

трации примесей и в  $i_1(E)$  при большой концентрации. При промежуточных концентрациях по модели связанных состояний спектры должны быть смесью спектров ионизованных и неионизованных примесей согласно формуле:

$$I(E) = n_{0i} i_0(E) + (n_i - n_{0i}) i_1(E), \quad (1)$$

где  $n_{0i}$  — концентрация ионизованных примесей, равная концентрации электронов проводимости, которая была определена независимо (учет сравнительно малого вклада собственных электронов не влияет на результат). Подгонка определенных в экспериментах зависимостей  $I(E)$  к линейным комбинациям  $i_0(E)$  и  $i_1(E)$  привела к результатам, сильно противоречащим формуле (1). Полученные несоответствия находятся далеко за пределами возможных погрешностей. Существенно лучше аппроксимируются экспериментальные данные такой зависимостью отношения  $I(E)/n_i$  от концентрации, которая соответствует представлению о гибридизации примесных состояний. Таким образом, получено прямое подтверждение явления гибридизации.

К этому следует добавить, что в статьях [7–9] и в настоящей статье изложена количественная интерпретация ряда наблюдаемых эффектов, которые получили естественное объяснение как проявления гибридизированных состояний. В то же время предлагавшиеся ранее объяснения некоторых закономерностей на основе модели связанных состояний требовали привлечения неочевидных гипотез, по сути не имеющих прямых экспериментальных обоснований. Основным аргументом для применения модели связанных состояний служили приведенные в обзорных статьях [3,4] соображения о невозможности объяснения наблюдаемых эффектов на основе представлений о гибридизации примесных состояний (резонансном рассеянии электронов). Однако упомянутые соображения согласно результатам работ [11,12] оказались необоснованными. Таким образом, на настоящий момент есть все основания объяснять проявлением гибридизированных состояний те характерные закономерности, которые обусловлены влиянием донорных примесей переходных элементов и выглядят как аномалии относительно наблюдаемых для примесей малой концентрации. Переходя к рассмотрению такого рода закономерностей, необходимо сначала остановиться на уже известных результатах.

Существование донорного примесного уровня в полосе проводимости приводит к характерной зависимости концентрации электронов проводимости от концентрации доноров, отражающей описанный выше эффект «зацепления» энергии Ферми. В экспериментах на селениде ртути с примесями железа в

ряде работ (цитированных в [3,4,7]) был обнаружен переход холловской концентрации электронов с линейно зависящей на постоянную величину с ростом концентрации примесей. Подгонка полученной в работе [11] теоретической зависимости к экспериментальной была выполнена в работе [7]. На рис. 1 приведен более полный набор данных и параметры уточненной подгонки.

В теории роль гибридизации описывается упомянутой выше модификацией энергетической плотности состояний электронов, которая состоит в том, что к плотности состояний электронов проводимости  $g_e(\varepsilon)$  добавляется слагаемое, отличное от нуля в узком резонансном интервале шириной  $2\Gamma$  в окрестности энергии  $\varepsilon_r$ . Зависимость от энергии этой части плотности состояний, относящейся к локализованной электронной плотности, имеет вид лоренцевского пика шириной  $\Delta$ , малой по сравнению с  $\Gamma$ , и плавно спадающих до нуля крыльев этого пика. Плотность состояний  $g_e(\varepsilon)$  и концентрация электронов проводимости внутри всего резонансного интервала близки к резонансным значениям  $g_e(\varepsilon_r)$  и  $n_0$  в силу малости величины  $\Gamma$  по сравнению с масштабом изменения  $g_e(\varepsilon)$ . Когда с ростом концентрации доноров энергия Ферми  $\varepsilon_F$  достигает окрестности пика, ее зависимость от концентрации  $n_i$  описывается простой формулой:

$$\varepsilon_F = \varepsilon_r + \Delta \operatorname{ctg} [\pi(n_0 - n_{0e})/n_i], \quad |\varepsilon_F - \varepsilon_r| \leq \Delta \quad (2)$$

которая записана здесь для случая, когда атом примеси имеет один донорный  $d$ -электрон (как у железа), в общем же случае ( $\nu$  донорных электронов от каждой

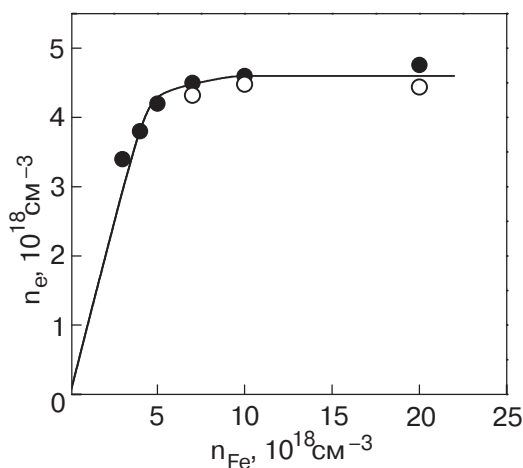


Рис. 1. Зависимость концентрации электронов  $n_e$  от концентрации примесей железа  $n_{Fe}$  в HgSe:Fe при  $T = 4,2$  К. Точки — экспериментальные данные для образцов двух серий, сплошная линия — теоретическая кривая при  $n_0 = 4,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $\Delta = 9$  К.

примеси) вместо  $n_i$  в такую формулу входит концентрация  $n_d = \nu n_i$  донорных электронов, добавляющихся к собственным электронам кристалла, имеющим концентрацию  $n_{0e}$ . Полная концентрация электронов проводимости в том же интервале энергий согласно соотношению  $n_e = n_0 + g_e(\varepsilon_r)(\varepsilon_F - \varepsilon_r)$  также определяется формулой (2), которой и отвечает подгоночная кривая на рис. 1. Резонансное значение  $n_0$  достигается, когда донорные электроны локализованы ровно наполовину, поскольку этому соответствует концентрация доноров  $n_i$ , равная  $2(n_0 - n_{0e})$ . С ростом концентрации примесей значительно выше  $2(n_0 - n_{0e})$  концентрация электронов проводимости асимптотически приближается к предельному значению  $n_0 + g_e(\varepsilon_r)\Gamma$  пропорционально  $n_i^{-1}$ . При этом локализация донорных электронов является почти полной, но заполнение всего резонансного интервала от  $\varepsilon_r - \Gamma$  до  $\varepsilon_r + \Gamma$  означало бы отсутствие электронов в полосе проводимости.

Подгоночная кривая на рис. 1. отвечает формуле (2) с учетом приведенного выше выражения для  $n_e$ . Наблюдение линейной зависимости  $n_e$  от  $n_i$  до достижения граничного значения  $n_0 - g_e(\varepsilon_r)\Gamma$  на достаточно протяженном интервале затруднительно из-за того, что погрешность определения концентраций порядка  $n_{0e}$ . Те же погрешности в определении концентрации не позволяют найти параметр  $\Gamma$  по концентрационной зависимости  $n_e$ . В итоге подгонки была определена ширина резонанса  $\Delta$  и получены оценки для энергии резонанса  $\varepsilon_r$  и концентрации собственных электронов  $n_{0e}$ .

Другой характерный эффект в концентрационных зависимостях — это максимум электронной подвижности  $\mu$  при низких температурах. Он описывается полученной в работах [11,12] формулой для  $\mu$ :

$$\mu = \mu^0 (I/\xi) [\alpha + \sin^2(\pi/2\xi)]^{-1}, \quad (3)$$

где  $\xi = n_i/2(n_0 - n_{0e})$ ,  $\alpha$  — малая величина, характеризующая нерезонансное рассеяние электронов,  $\mu^0$  не зависит от концентрации примесей. Резонансное рассеяние электронов, вклад которого отражает слагаемое  $\sin^2(\pi/2\xi)$ , приводит к спаданию подвижности и к минимуму в концентрационной зависимости при  $\xi = 1$ , накладывающемуся на обычную пропорциональность  $n_i^{-1}$ . Этот минимум не имеет резонансного характера и наблюдение его оказывается затруднительным из-за того, что погрешности определения соответствующих значений концентраций порядка их самих. С возрастанием концентрации примесей при  $\xi \gg 1$  слагаемое  $\sin^2(\pi/2\xi) \approx \pi^2/4\xi^2$  уменьшается до величин порядка  $\alpha$ , и при  $\pi^2/4\xi^2 = \alpha$  подвижность достигает максимального значения  $\mu^0/\pi\alpha^{1/2}$ . При дальнейшем росте  $\xi$  при  $\xi \gg 1/\alpha^{1/2}$  подвиж-

ность выходит на нерезонансные значения  $\mu^0(1/\xi\alpha)$ . Концентрационный максимум электронной подвижности в селениде ртути с примесями железа наблюдался в ряде работ, обзор которых имеется в статьях [3,4]. Результаты его интерпретации на основе формулы (3) изложены в работе [7]. На рис. 2 приведены более полный набор данных и результаты уточненной подгонки.

Температурная зависимость электронной подвижности также отражает влияние резонансного рассеяния электронов, которое приводит к характерным особенностям при низких температурах. Теоретическое описание таких особенностей обсуждалось в работах [11,12]. Приведем сначала сравнительно простую формулу для интервала температур  $T$ , малых по сравнению с шириной резонансного интервала (измеряемой в тех же единицах), и в окрестности значений концентраций примесей, в которой находится обсуждавшийся выше концентрационный максимум:

$$\mu = \mu^0(1/\xi) \int du \{ [\alpha + (\pi/2\xi - Tu/T_0)^2] \times [2 \cosh(u/2)]^2 \}^{-1} \quad (4)$$

Интегрирование здесь выполняется в бесконечных пределах,  $T_0 = \Gamma^2/\Delta$ .

Согласно этой формуле, электронная подвижность в пределе низких температур возрастает пропорционально  $T^2$ . Это предсказание имеет существенное значение, поскольку с последующим возрастанием температуры подвижность спадает как  $1/T$ , такая закономерность описывается общей формулой, приведенной ниже. Таким образом, предсказывается максимум в температурной зависимости подвижности, который имеет по сути ту же природу,

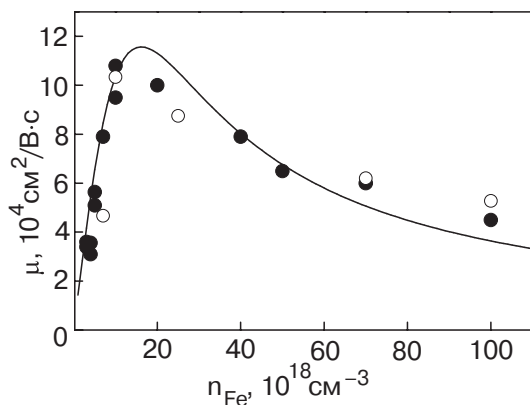


Рис. 2. Зависимость подвижности электронов  $\mu$  от концентрации примесей железа  $n_{Fe}$  при  $T = 4,2$  К. Точки — экспериментальные данные для образцов двух серий, сплошная линия — теоретическая кривая, полученная по формуле (3) при  $\alpha = 0,16$ ,  $\phi = 0,1$  в приближении  $n_0/n_i \ll 1$ .

что и концентрационный максимум. Однако этот максимум слабо выражен и в наблюдаемых зависимостях надежно не выявляется. Формула, описывающая температурную зависимость электронной подвижности во всем интервале температур, малых по сравнению с энергией Ферми, выглядит следующим образом:

$$\mu = \mu^0 \frac{1}{\xi} \left\{ \frac{1}{\alpha} + \int_{-\Gamma}^{\Gamma} d\varepsilon [4T \cosh^2\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{T}\right)]^{-1} \times \left[ \frac{1}{\alpha + \sin^2[\delta_r(\varepsilon) - \phi]} - \frac{1}{\alpha} \right] \right\}, \quad (5)$$

где  $\varepsilon$  — энергия, отсчитываемая от резонансной энергии,

$$\delta_r(\varepsilon) = \pi/2 + \arctg(\varepsilon/\Delta) + [\pi/2 - \arctg(\Gamma/\Delta)](\varepsilon/\Gamma) \quad (6)$$

— резонансная фаза рассеяния,  $\phi$  — сдвиг фазы, отражающий отличие транспортного сечения от полного. Энергия Ферми  $\varepsilon_F$ , отсчитываемая от резонансной энергии, определяется уравнением

$$\delta_r(\varepsilon_F) = \pi(1 - 1/2\xi). \quad (7)$$

Выражение (5) в различных модификациях применяли для описания полученных температурных зависимостей электронной подвижности селенида ртути с примесями железа [7] и хрома [9]. Подгонка кривых для двух образцов этих кристаллов показана на рис. 3. Результаты определения численных значений параметров показали, что ширина резонансного уровня  $\Delta$  для примеси железа близка к 10 К, а для примеси хрома на порядок больше, причем надо отметить, что относительно обоснования самого существования резонансного уровня хрома еще требуются дополнительные исследования. Полученные значения других подгоночных параметров не могут считаться однозначно определенными до согласования с результатами анализа данных других экспериментов. Однако однозначно установленной является возможность количественного описания всех особенностей температурных зависимостей электронной подвижности и электропроводности в изучаемых системах на основе учета роли гибридных состояний на примесях переходных элементов.

Важное значение для изучения локализации электронной плотности гибридных состояний на примесях переходных элементов имеет исследование температурной зависимости примесной части магнитной восприимчивости. Эта зависимость при температурах, превышающих ширину резонансного интервала  $\Gamma$ , имеет вид закона Кюри–Вейсса. Такой вид температурной зависимости предсказывается

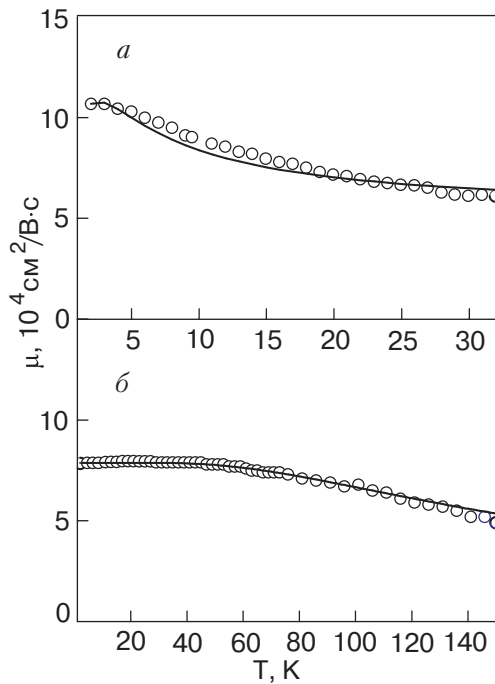


Рис. 3. Температурные зависимости подвижности электронов: для образца HgSe:Fe с концентрацией железа  $n_{Fe} = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , значение резонансных параметров:  $\Delta = 5 \text{ K}$ ,  $\alpha = 0,15$ ,  $\varphi = 0,12$ ,  $(n_0 - n_{0e})/n_i = 0,18$  (а); для образца HgSe:Cr с концентрацией хрома  $n_{Cr} = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , значение резонансных параметров:  $\Delta = 60 \text{ K}$ ,  $\alpha = 0,15$ ,  $(n_0 - n_{0e})/n_i = 0,08$  (б). Символы — экспериментальные данные, кривые получены по формуле (5).

даже в том случае, когда локализованный спин в гибридном состоянии не образуется [13]. Параметры, характеризующие локализацию электронной плотности гибридного состояния (эффективный магнитный момент, энергию обменного взаимодействия), и резонансная концентрация донорных электронов определяют концентрационную зависимость константы Кюри  $C$ . Для обычной ситуации, когда ионный остов донорной примеси имеет известный спин (для примесей железа это спин иона  $Fe^{3+}$ , равный  $5/2$ ), в работах [8,9] применялась простая аппроксимация константы Кюри следующего вида:

$$C = a(S_{i0})(n_0 - n_{0e}) + a(S_i)[n_i - (n_0 - n_{0e})], \quad (8)$$

где  $a(S) = 4\mu_B^2 S(S+1)$ ,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $S_{i0}$  — спин ионного остова примеси,  $S_i$  — предельное значение эффективного спина примеси при полной локализации гибридных состояний. Формула (8) относится к рассматриваемому нами случаю  $n_i > (n_0 - n_{0e})$ , при меньших концентрациях примесей остается лишь первое слагаемое, в котором  $(n_0 - n_{0e})$  заменяется на  $n_i$ . Приближенный характер такой аппроксимации связан с предположением

об отсутствии зависимости коэффициентов  $a(S)$  от электронной концентрации, которое оказывается достаточно оправданным. В работе [8] с помощью подгонки по формуле (8) концентрационной зависимости константы Кюри в селениде ртути с примесями железа был определен эффективный спин  $S_i$ , который оказался равным 2,1. При выполнении такой же подгонки на других системах требуется более сложный анализ, поскольку недостаточно известной оказывается величина  $(n_0 - n_{0e})$ . Такого рода анализ был проведен в работе [9] для селенида ртути с примесями кобальта, в результате чего были определены вероятные значения величин  $S_i$  и  $(n_0 - n_{0e})$ . Дополненные экспериментальные данные и аппроксимирующая кривая приведены на рис. 4.

Подводя итог краткого изложения результатов наблюдения и интерпретации эффектов, обусловленных проявлением гибридных электронных состояний на примесях переходных элементов, отметим, что актуальная задача сейчас состоит в надежном определении численных значений параметров гибридных состояний из экспериментальных данных. Как отмечалось выше, решение этой задачи только начато. Содержание данного раздела было, главным образом, предназначено для иллюстрации того, что на настоящий момент теоретическая основа для изучения эффектов существует и тем самым строго определен круг упомянутых параметров и исходных положений для описания новых закономерностей. Именно наблюдение новых явлений и закономерностей того же круга необходимо для полного решения поставленной задачи. Двум из таких явлений посвящены последующие разделы.

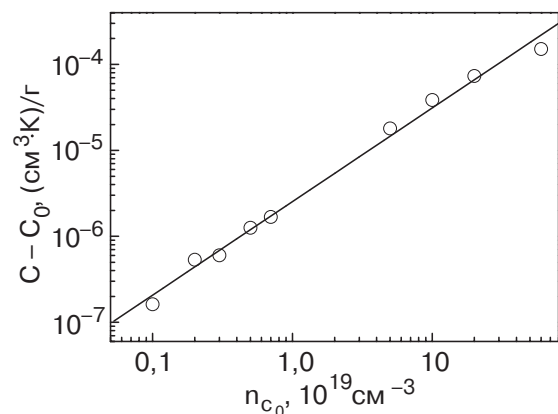


Рис. 4. Зависимость от концентрации примесей кобальта  $n_{Co}$  константы Кюри в магнитной восприимчивости локализованных моментов на примесях кобальта в селениде ртути.  $C_0$  — значение константы Кюри при  $n_{Co} = n_0$ .

### 3. Температурная зависимость электронной теплопроводности селенида ртути с примесями железа

В этом разделе мы приводим данные измерений электронной теплопроводности селенида ртути с примесями железа и интерпретацию аномалий ее температурной зависимости. Электронную часть теплопроводности  $k_e$  в экспериментах определялась с использованием метода, применявшегося в работе [15] и основанного на проведении независимых измерений электросопротивления и продольного эффекта Нернста–Эттингсгаузена, по полевой зависимости которого находилось число Лоренца.

Образцы имели форму прямоугольного параллелепипеда со средними размерами  $1,5 \times 2,5 \times 10$  мм. Температурный градиент и среднюю температуру образца измеряли при  $T \geq 10$  К двумя термопарами (Au + 0,012% Fe)–Cu, а при  $T \leq 10$  К – парой германиевых термометров.

Полученные температурные зависимости для четырех концентраций примесей железа  $n_{Fe}$  показаны на рис. 5. Сравнение их с приведенными здесь же данными для кристалла без примесей железа обнаруживает значительные примесные аномалии. Особенно ярким является максимум для концентрации  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ , которая отвечает окрестности концентрационного максимума электронной подвижности. Для зависимости, относящейся к этой концентрации, проведена подгонка теоретической зависимостью, описываемой формулой, которая была получена в тех же приближениях, что и формула (4) для электронной подвижности. Эта формула имеет вид:

$$k_e = AT \int du u^2 \{ [\alpha + (\pi/2\xi - Tu/T_0)^2 [2 \cosh(u/2)]^2 ]^{-1}, \quad (9)$$

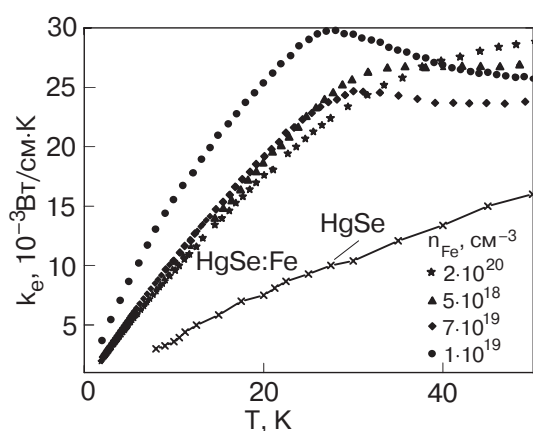


Рис. 5. Температурная зависимость электронной теплопроводности селенида ртути с примесями железа.

где  $A$  – константа, пропорциональная предельному низкотемпературному значению числа Лоренца. Экспериментальная и подгоночная кривые для образца с концентрацией  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  показаны на рис. 6. В результате подгонки определены параметры  $\pi^2/4\xi^2\alpha = 0,9$  и  $T_0 = 90$  К. Таким образом, впервые найдена величина  $T_0$ , характеризующая ширину резонансного интервала энергий, в котором существуют гибридные состояния.

Итак, проведенными экспериментами обнаружены максимумы в температурных зависимостях электронной теплопроводности, обусловленные влиянием примесей. Показано, что такие максимумы связаны с проявлением электронных гибридных состояний, дана их количественная интерпретация. Физическая причина появления максимума электронной теплопроводности связана с тем, что существует характерная энергия передачи тепла электронами  $Tu_0$ , определяемая положением максимума  $u_0$  функции  $u^2 [2 \cosh(u/2)]^{-2}$  в интеграле (9). В свою очередь и длина свободного пробега в том же интеграле имеет максимум того же происхождения, что и концентрационный максимум электронной подвижности. При совпадении этих максимумов при температуре  $T_m$ , определяемой по порядку величины равенством  $\pi/2\xi = T_m u_0 / T_0$ , и возникает максимум теплопроводности.

### 4. Температурная зависимость коэффициента поглощения ультразвука в селениде ртути с примесями железа

Этот раздел посвящен результатам исследования температурной зависимости коэффициента поглощения поперечного звука в кристаллах селенида ртути с примесями железа.

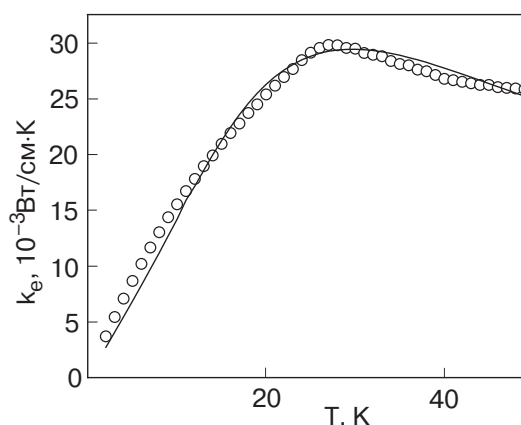


Рис. 6. Подгонка максимума в температурной зависимости электронной теплопроводности селенида ртути с примесями железа с концентрацией  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  по формуле (9) при  $T_0 = 90$  К.

Эксперимент выполнен с использованием установки, работающей по принципу перестраиваемого по частоте моста [6]. Ультразвуковые волны генерировались и принимались пьезопреобразователями из ниобата лития с резонансной частотой  $\omega/2\pi \approx 52$  МГц. Монокристаллический образец селенида ртути с концентрацией примесей железа  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  имел форму цилиндра с длиной  $h = 4,8$  мм. Ось цилиндра была параллельна оси  $\langle 110 \rangle$  кристалла. Получены температурные зависимости коэффициентов поглощения и скорости нормальных мод, распространяющихся в направлении  $\langle 110 \rangle$ . В кривых, относящихся к медленной поперечной волне, определяемых упругим модулем  $(C_{11}-C_{12})/2$ , обнаружены немонотонные зависимости, обусловленные влиянием примесей. На рис. 7 показаны результаты, полученные на частоте 51,6 МГц для коэффициента поглощения этой волны. Температурная зависимость примесного вклада в коэффициент поглощения имеет ярко выраженный пик, а скорость звука — соответствующую аномалию вблизи 5 К.

Возникновение резонансной температурной аномалии в поглощении звука, обусловленной влиянием примесей, следует связать с квантовыми переходами под воздействием звука между гибридизированными состояниями электронов, энергии которых при выбранной концентрации примесей сосредоточены в окрестности энергии Ферми. Таким переходам отвечают матричные элементы энергии взаимодействия (деформационного потенциала). Резонансные эффекты описываются слагаемыми деформационного потенциала, связывающими локализованные составляющие гибридизированных состояний, которым соответствует резонансная энергия  $\epsilon_r$ , с проводящими. Записав известную формулу для коэффициента поглощения электронами ультразвука рас-

сматриваемой поляризации с учетом только упомянутых резонансных слагаемых деформационного потенциала, аппроксимируемых константами, для температур, малых по сравнению с энергией Ферми, получим следующие выражения для  $\beta$  — мнимой части комплексного модуля упругости:

$$\beta = \hbar\omega n_i C_e \int d\epsilon \frac{df(\epsilon)}{d\epsilon} \frac{\gamma}{(\epsilon - \epsilon_r)^2 + \gamma^2} = -\hbar\omega n_i C_e \int du \frac{1}{[2ch(u/2)]^2} \frac{\gamma}{(uT + \epsilon_0)^2 + \gamma^2}, \quad (10)$$

где  $\omega$  — частота звука,  $C_e$  — константа размерности модуля упругости,  $f(\epsilon)$  — функция Ферми,  $\epsilon_0 = \epsilon_F - \epsilon_r$  и  $\gamma$  — энергия и ширина рассматриваемого резонанса, а интегрирование можно распространить на все положительные значения  $\epsilon$  или на все отрицательные значения  $u$ . При  $\gamma \ll \epsilon_0$  полученное выражение описывает максимум поглощения ультразвука, отвечающий совпадению тепловой энергии  $T$  с энергией резонанса  $\epsilon_0$ . Подгонка его к экспериментально наблюдаемому максимуму показана на рис. 8. При этом получены значения параметров  $\epsilon_0 = 9$  К и  $\gamma = 0,3$  К. Расхождение зависимостей выше резонанса скорее всего связано с необъясненными пока особенностями плавной температурной зависимости коэффициента поглощения.

Таким образом, в работе впервые наблюдались резонансные температурные аномалии коэффициента поглощения ультразвука, которые объясняются проявлениями гибридизированных электронных состояний на примесях переходных элементов, и дана их количественная интерпретация, позволившая получить новые данные о гибридизированных состояниях.

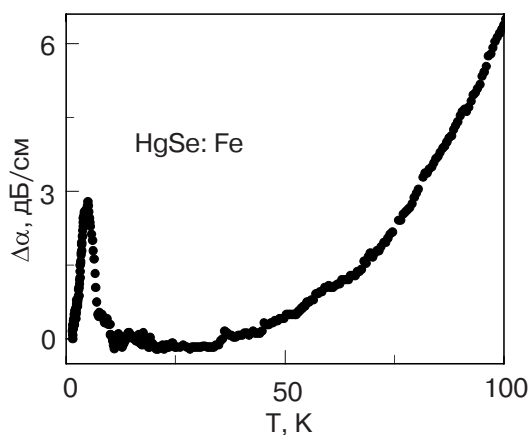


Рис. 7. Температурная зависимость коэффициента поглощения  $\Delta\alpha \sim \beta$  медленной поперечной звуковой волны частотой 52 МГц, распространяющейся вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  в кристалле селенида ртути с примесями железа концентрацией  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

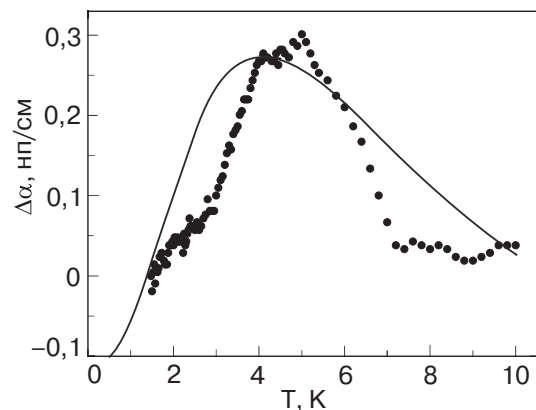


Рис. 8. Подгонка максимума в температурной зависимости коэффициента поглощения ультразвука, представленной на рис. 7, кривой, полученной по формуле (10) при  $\epsilon_0 = 9$  К,  $\gamma = 0,3$  К



## 5. Результаты и выводы

Проведено детальное обсуждение предлагаемого объяснения и теоретического описания эффектов, обусловленных проявлениями гибридных состояний и резонансного рассеяния электронов на примесях переходных элементов.

Обнаружены резонансные температурные аномалии электронной теплопроводности и коэффициенты поглощения поперечного ультразвука в селениде ртути с примесями железа, которые объясняются существованием локализованной электронной плотности гибридных состояний.

На основе развитой теории эффектов гибридных электронных состояний разработана интерпретация обнаруженных эффектов и получена новая количественная информация о параметрах таких состояний.

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

1. И.И. Ляпилин, И.М. Цидильковский, *УФН* **146**, 35 (1985).
2. *Полуманитные полупроводники*, Я. Фурдына, Я. Косут (ред.) Мир, Москва (1992).
3. Z. Wilamowski, *Acta Phys. Polonica* **A77**, 133 (1990).
4. И.М. Цидильковский, *УФН* **162**, 63 (1992).
5. К.А. Кикоин, *Электронные свойства примесей переходных металлов в полупроводниках*, Энергоатомиздат, Москва (1991).
6. J. Mucielski, *Solid State Commun.* **60**, 165, (1986).
7. В.И. Окулов, Л.Д. Сабирзянова, К.С. Сазонова, С.Ю. Паранчич, *ФНТ* **30**, 441 (2004).
8. В.И. Окулов, Г.А. Альшанский, В.Л. Константинов, А.В. Королев, Е.А. Памятных, С.Ю. Паранчич, *ФНТ* **30**, 558 (2004).
9. 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).
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. В.И. Окулов, *ФНТ* **30**, 1194 (2004).
12. В.И. Окулов, *ФММ* **100**, 23 (2005).
13. В.И. Окулов, Е.А. Памятных, А.В. Гергерт, *ФММ* **101**, 11 (2006).
14. J. Friedel, *Nuovo Cimento Suppl.* **2**, 287 (1958).
15. И.Г. Кулеев, И.И. Ляпилин, А.Т. Лончаков, И.М. Цидильковский, *ЖЭТФ* **106**, 1205 (1994).

### Low-temperature effects of the resonance electron states on the impurities of transition elements in kinetic, magnetic and acoustic properties of semiconductors

V.I. Okulov, T.E. Govorkova, V.V. Gudkov,  
I.V. Zhevstovskikh, A.V. Korolyov, A.T. Lonchakov,  
K.A. Okulova, E.A. Pamyatnykh,  
and S.Yu. Paranchich

New experimental results on the phenomena caused by the existence of resonance impurity levels of transition elements in semiconductors are reported. The data show that there are impurity-induced resonance anomalies in thermal conductivity and ultrasound parameters of mercury selenide with the iron impurities. A detailed consistent interpretation of the observed resonance scattering effects in mercury selenide is proposed. The interpretation is discussed as applied to the data obtained on other systems.

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: transition elements impurities, magnetic, magnetic sensibility, electron thermoconductivity, electron sound absorption.