

# Новые данные и развитие представлений об электронной системе гибридизированных состояний примесных атомов кобальта в кристалле селенида ртути

Т.Е. Говоркова<sup>1</sup>, И.В. Жевстовских<sup>1,2</sup>, А.Т. Лончаков<sup>1</sup>, В.И. Окулов<sup>1,2</sup>, К.А. Окулова<sup>1</sup>,  
С.М. Подгорных<sup>1</sup>, С.Б. Бобин<sup>1</sup>, В.В. Дерюшкин<sup>1</sup>, Л.Д. Паранчич<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН  
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620990, Россия  
E-mail: okulov@imp.uran.ru*

<sup>2</sup>*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина  
пр. Ленина, 51, г. Екатеринбург, 620002, Россия*

<sup>3</sup>*Черновицкий национальный университет, ул. Коцюбинского, 2, г. Черновцы, 58012, Украина*

Статья поступила в редакцию 25 января 2017 г., опубликована онлайн 24 февраля 2017 г.

Получены новые экспериментальные данные о проявлениях эффектов гибридизации и спиновой поляризации  $3d$ -состояний донорных электронов примесных атомов кобальта низкой концентрации в кристаллах селенида ртути. Исследованы холловская концентрация и подвижность электронов проводимости в зависимости от концентрации примесей, температурные зависимости электронной подвижности, теплоемкости и упругих модулей при низких температурах. Выполнена количественная интерпретация наблюдаемых зависимостей на основе разработанной ранее теории в обоснованной упрощенной модели одного пика локализации в плотности состояний электронов. В итоге определены значения параметров гибридизированных состояний примесей кобальта, полученные согласованной подгонкой наблюдаемых экспериментальных зависимостей, и обнаружены свидетельства спонтанной спиновой поляризации электронов в температурных зависимостях примесной теплоемкости и примесного вклада в упругие модули.

Отримано нові експериментальні дані про прояви ефектів гібридизації і спінової поляризації  $3d$ -станів донорних електронів домішкових атомів кобальту низької концентрації у кристалах селеніду ртуті. Досліджено холлівську концентрацію та рухливість електронів провідності залежно від концентрації домішок, температурні залежності електронної рухливості, теплоємності і пружних модулів при низьких температурах. Виконано кількісну інтерпретацію спостережуваних залежностей на основі розробленої раніше теорії в обґрунтованій спрощеній моделі одного піку локалізації в щільності станів електронів. У результаті визначено значення параметрів гібридизованих станів домішок кобальту, які отримано погодженою підгонкою спостережуваних експериментальних залежностей, і виявлено свідчення спонтанної спінової поляризації електронів в температурних залежностях домішкової теплоємності і домішкового вкладу в пружні модулі.

PACS: 72.80.Ey Полупроводники III–V и II–VI групп;

72.10.Fk Рассеяние точечными дефектами, дислокациями, поверхностями и другими несовершенствами (в том числе эффект Кондо);

72.20.Dr Общая теория, механизмы рассеяния.

Ключевые слова: полупроводники, гибридизированные электронные состояния, холловская концентрация, подвижность электронов, электронная теплоемкость, упругие модули.

## Введение

В настоящей статье представлены результаты исследований в области изучения структуры и свойств системы донорных электронов примесей переходных  $3d$ -элементов низкой концентрации в кристалле полупроводника. Основным предметом этих исследований стали проявления гибридизации электронных состояний энергетических  $d$ -уровней примесного атома и полосы проводимости кристалла. Гибридизированные электронные состояния обладают сочетанием локализации электронной плотности и свободного движения электрона в кристалле. Благодаря такому сочетанию кристаллы, содержащие в соответствующем интервале концентраций примесей систему электронов в гибридизированных состояниях, демонстрируют характерные (аномальные по сравнению с обычными) низкотемпературные зависимости физических свойств от концентрации примесей, температуры и напряженности приложенного магнитного поля, а также свидетельства существования спонтанной спиновой поляризации данной электронной системы. Значительное число уже выполненных работ по изучению упомянутых закономерностей привело к получению интересных перспективных результатов. Актуальность ряда проблем в этой области возрастает в ходе развития исследований в связи с изучением различных аспектов физики особого класса спонтанной спиновой поляризации. Поэтому весьма злободневным для дальнейших разработок стало решение экспериментальных задач, которым посвящено настоящее сообщение. Речь идет о формировании достаточно полного комплекса представлений о структуре и значениях параметров гибридизированных электронных состояний примесей кобальта в кристалле селенида ртути.

Теоретическое описание явления гибридизации примесных электронных состояний в полосе проводимости кристалла и связанных с ним физических закономерностей [1,2] сначала применялось для сопоставления с наблюдаемыми зависимостями в экспериментах, выполненных на кристаллах с примесями железа [2–7]. В этих экспериментах впервые были обнаружены предсказываемые теорией аномальные зависимости и с помощью подгонки их к наблюдаемым были определены численные значения параметров, характеризующих гибридизированные состояния системы донорных электронов примесей железа. Осуществление большого объема работ по исследованиям зависимостей от температуры, концентрации примесей и напряженности магнитного поля для представительного ряда измеряемых кинетических и термодинамических величин позволило подтвердить адекватность принятых теоретических представлений и получить надежные значения параметров, согласованные в рамках совокупности всего набора экспериментов. Параллельно

проводились отдельные исследования и на кристаллах с примесями других  $3d$ -элементов (кобальта [8–12], никеля и других), но оказалось значительно труднее осуществить на этих объектах в полной мере такую же программу количественной интерпретации, как для кристаллов с примесями железа. Объективные причины трудностей связаны с различиями электронной структуры примесей. По существующим обоснованным представлениям энергии квантовых состояний пяти электронов  $d$ -оболочки примесного атома железа располагаются в интервале энергий валентной полосы кристалла, тогда как энергия состояния шестого электрона  $d$ -оболочки оказывается в полосе проводимости, благодаря чему образуется рассматриваемое нами гибридизированное состояние. Эффекты гибридизации в таком случае можно изучать сравнительно просто, непосредственно основываясь на теории резонансного рассеяния электрона потенциальным центром, включающей описание частичной локализации электронной плотности лоренцевским пиком в плотности состояний с данной энергией. От примесных атомов кобальта и никеля в полосу проводимости приходят состояния двух и трех электронов, которые, очевидно, образуют гибридизированные состояния более сложной структуры, чем один электрон атома железа. Другое затрудняющее исследования обстоятельство, которое, скорее всего, имеет подобное же происхождение, состоит в том, что по сравнению с атомами железа, по известным свидетельствам хорошо замещающими атом ртути, другие примесные атомы создают значительно больше межузельных дефектов. Для преодоления имеющихся трудностей с помощью новых экспериментов и расширения круга исследуемых объектов и изучаемых закономерностей в представленной работе были предприняты усилия для того, чтобы все же достичь необходимой детализации в описании электронной системы гибридизированных состояний примесей кобальта. Серьезным стимулом для этого стали недавно полученные данные о том, что именно на кристаллах с примесями кобальта наблюдаются наиболее значительные проявления спонтанной спиновой поляризации электронов [11].

В последующих разделах статьи сначала приводятся уже известные результаты исследований низкотемпературных свойств кристалла селенида ртути с примесями кобальта. Затем описывается содержание новых работ, в которых с целью существенно дополнить имеющиеся данные расширен круг исследуемых объектов и сделаны методические усовершенствования. В результате проведенных экспериментов надежно подтверждено обнаружение эффектов, аналогичных по природе тем, которые наблюдались в кристаллах с примесями железа — характерной зависимости электронной концентрации от концентрации примесей, концентрационного максимума и аномальных темпе-

ратурных зависимостей электронной подвижности, а также низкотемпературных аномалий примесных электронных вкладов в теплоемкость и сдвиговые упругие модули. Количественная интерпретация экспериментальных данных выполнена с применением согласованной по совокупности проведенных экспериментов подгонки теоретических зависимостей к экспериментальным. В итоге определены численные значения параметров, характеризующих электронную систему гибридных состояний донорных примесных атомов кобальта, и получено подтверждение разработанных представлений об этой системе в целом.

### Образцы и методика экспериментов

Монокристаллы селенида ртути, содержащие примеси кобальта в диапазоне концентраций от  $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , были выращены методом Бриджмена в Черновицком национальном университете. Образцы имели форму параллелепипеда с размерами  $1 \times 2 \times 8 \text{ мм}$ . Измерения температурных зависимостей коэффициента Холла были проведены на многофункциональной установке PPMS-9 (Quantum Design Co., USA) в магнитном поле 20 кЭ в интервале температур 1,8–300 К. Электросопротивление и теплоемкость также измерялись на установке PPMS-9 в температурном интервале 1,8–300 К. В ультразвуковых исследованиях использовалась описанная в [13] установка, работающая по принципу перестраиваемого по частоте высокочастотного моста. Ультразвуковые волны возбуждались и регистрировались пьезопреобразователями из ниобата лития на частоте 53 МГц и распространялись вдоль кристаллографической оси  $\langle 110 \rangle$ . Образцы имели форму параллелепипеда с размерами, приблизительно равными  $3 \times 7 \times 10 \text{ мм}$ . Температурные зависимости упругих модулей получены в интервале 1,3–100 К. Измерения температурных зависимостей упругих модулей и теплоемкости были выполнены также и на нелегированном кристалле селенида ртути.

### Концентрация донорных электронов проводимости

Одним из основных свидетельств гибридизации донорных электронных состояний в полосе проводимости кристалла является наблюдение характерной зависимости холловской концентрации электронов от концентрации примесей при низких температурах, отражающей резкий переход от простой пропорциональности числу примесных атомов к очень медленному изменению (стабилизации) при достижении энергией Ферми интервала гибридизации. В кристаллах с примесями железа такая зависимость хорошо известна, и в работе [6] была выполнена подгонка к ней полученной теоретической кривой и определены соответствующие значения параметров. Но для кристаллов с примесями кобальта аналогичных результатов в достаточно пол-

ном объеме до сих пор не удавалось достичь. Первоначальные экспериментальные данные работ [14–17], по сути, сводились к наблюдению постоянной величины концентрации электронов проводимости в интервале концентрации примесей от  $10^{18}$  до  $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , и оставалось неясным, можно ли связать такой результат со стабилизацией в условиях гибридизации состояний или примеси просто не являются донорами. Затем в работе [9] прецизионными измерениями удалось показать донорный характер примесей кобальта, обнаружив монотонный рост концентрации электронов в интервале  $(1-7) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , который можно признать началом интервала стабилизации. Согласно такому результату следовало считать, что интервал свободной ионизации примесных атомов кобальта отвечает концентрациям менее  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . В связи с этим для полного решения рассматриваемой проблемы в настоящей работе предпринято детальное экспериментальное исследование холловской концентрации электронов проводимости в селениде ртути с более низкой, чем в предыдущих экспериментах концентрацией примесей кобальта. Коэффициент Холла был измерен при температуре 4,2 К на серии образцов с концентрациями  $n_{\text{Co}}$  примесей в интервале  $(6-70) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Полученные значения концентрации электронов проводимости представлены на рис. 1. В зависимости наблюдаются три интервала, которые отвечают проявлению эффекта стабилизации электронной концентрации, который ранее был обнаружен на системах с железом и связывается с гибридизацией электронных состояний. Первый концентрационный интервал  $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} < n_{\text{Co}} < 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  демонстрирует рост концентрации донорных электронов, который связан со свободной ионизацией

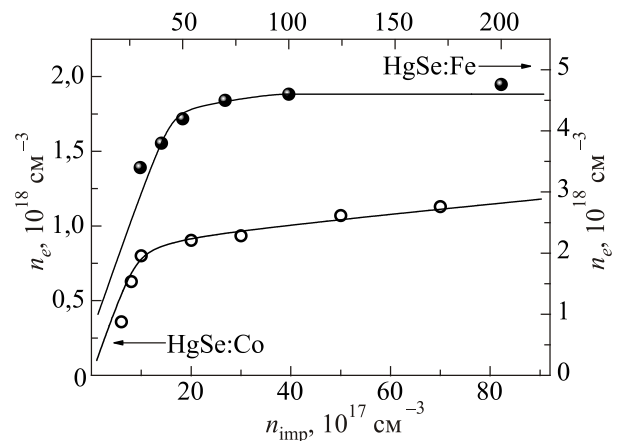


Рис. 1. Зависимость концентрации электронов проводимости  $n_e$  от концентрации примесей  $n_{\text{imp}}$  в кристаллах HgSe:Co (○) и HgSe:Fe (●) [6] при  $T = 4,2 \text{ К}$ . Символы — экспериментальные данные, сплошные линии — теоретические зависимости при следующих интервалах значений подгоночных параметров:  $\Delta = 10-15 \text{ К}$ ,  $n_0 = (0,9-1,3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (для примеси кобальта),  $\Delta = 3-5 \text{ К}$ ,  $n_0 = 4,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (для примеси железа).

атомов примесей. Далее при значениях концентрации  $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} < n_{\text{Co}} < 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  наблюдается переходная область медленного изменения концентрации донорных электронов, обусловленная тем, что энергия Ферми попадает в интервал энергий, соответствующих гибридизации состояний. При последующем увеличении концентрации примесей происходит стабилизация электронной концентрации. Такая закономерность приближенно отражает частичную локализацию двух электронов с энергиями, близкими к энергии единого резонансного донорного уровня. Таким образом, для описания электронных состояний примесей кобальта в определенном приближении оказалось возможным использовать подход, который детально обоснован для примесных атомов железа [3,6], моделируя резонанс в плотности состояний более широким лоренцевским пиком с параметрами  $\varepsilon_r$  (резонансная энергия) и  $\Delta$  (полуширина пика).

На рис. 1 представлены экспериментальные данные по концентрации электронов проводимости  $n_e$  в окрестности предельного значения  $n_0 = 1,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , которое близко к значению, представленному в работе [17]. Теоретическая кривая получена так же, как для системы с примесями железа [6] при условии, что  $\varepsilon_r = \varepsilon_F$ . Определены интервалы значений параметров, характеризующих плотность состояний донорных электронов примесей кобальта:  $\Delta = 10\text{--}15 \text{ K}$ ,  $n_0 = (0,9\text{--}1,3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Для сравнения на рис. 1 представлены данные для системы HgSe:Fe, полученные в работе [6].

Резонансное значение  $n_0$  достигается, когда донорные электроны локализованы ровно наполовину, т.е. этому соответствует концентрация примесей  $n_i = 2(n_0 - n_{0e}) = 2 n_{0d}$ , где  $n_{0e}$  — концентрация собственных электронов кристалла. Для примесей Co величина  $n_{0d} = 0,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  определена из анализа концентрационной зависимости константы Кюри в примесной магнитной восприимчивости [8]. Тогда  $n_i = 2(0,5 \cdot 10^{18}) = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что согласуется с определенной зависимостью  $n_e(n_i)$  и означает, что при этом значении концентрации примесей уровень Ферми стабилизируется в области резонансных значений энергии. Существенно большее, чем для атома железа, значение ширины резонансного уровня для примесей кобальта согласуются с изложенными ранее качественными представлениями о гибридизации примесных состояний атомов Co [8,9].

### Концентрационная зависимость электронной подвижности

Электронная подвижность для кристаллов HgSe с примесями кобальта исследовалась сначала в работах [14–17]. Значения подвижности во всем исследуемом интервале концентраций примесей кобальта оказались близкими к значениям электронной подвижности для кристалла HgSe с мелкими донорами (Ga, In) и практи-

чески не изменяющимися во всем концентрационном интервале. Затем в работе [9] на концентрационной зависимости подвижности наблюдался интервал спада подвижности при концентрации примесей, превышающей  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Однако, вследствие более низкой резонансной энергии, в кристалле HgSe:Co не удалось обнаружить концентрационный максимум подвижности, подобный ярко проявляющемуся в системе HgSe:Fe. Этот эффект является одним из основных проявлений гибридизации электронных состояний донорных примесей с состояниями полосы проводимости. С целью обнаружения такого эффекта нами проведены измерения температурных зависимостей удельного электросопротивления на серии образцов, начиная с самых низких концентраций примесей кобальта от  $6 \cdot 10^{17}$  до  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . С использованием значений удельного электросопротивления и коэффициента Холла при температуре 4,2 К были получены значения электронной подвижности, и в области концентраций примесей кобальта близких к  $(1\text{--}2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  проявился максимум, подобный тому, который был детально исследован в системе HgSe:Fe. Такой эффект обнаружен впервые в настоящей работе благодаря наличию образцов с достаточно низкой концентрацией кобальта, близкой к  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Наблюдаемое подобие соответствующих зависимостей электронной подвижности от концентраций примесей железа и кобальта дает нам возможность интерпретировать их на основе представлений о гибридизированных примесных состояниях в полосе проводимости кристалла на основе изложенного в статьях [3,6] подхода, который применялся ранее для описания электронных состояний примесей железа в кристалле селенида ртути.

На рис. 2 приведены экспериментальные данные по концентрационной зависимости электронной подвижности кристалла HgSe с примесями кобальта и теоретическая зависимость, полученная на основе упомянутого выше подхода. Соответствующая формула для подвижности с учетом температурной зависимости приведена ниже в следующем разделе. Подгонка формы концентрационного максимума проводилась набором параметров, в который, кроме величин, характеризующих нелегированный кристалл ( $\mu_0$  — подвижность,  $\alpha$  — нерезонансная фаза рассеяния), входил сдвиг резонансной фазы  $\varphi$  и концентрация собственных электронов  $n_{0e}$ . Значение параметра  $n_{0e} = (0,6\text{--}0,8) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  было определено при описании стабилизации электронной концентрации, а параметры  $\alpha = 0,08$  и  $\varphi = 0,6$  получены при подгонке.

Вставка на рис. 2 демонстрирует незначительное изменение положения и формы максимума электронной подвижности при более точной подгонке (при близких значениях параметров:  $\mu_0 = 7,75 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ;  $\alpha = 0,1$ ,  $\varphi = 0,3$ ). Концентрация примесей кобальта в максимуме подвижности  $n_i = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

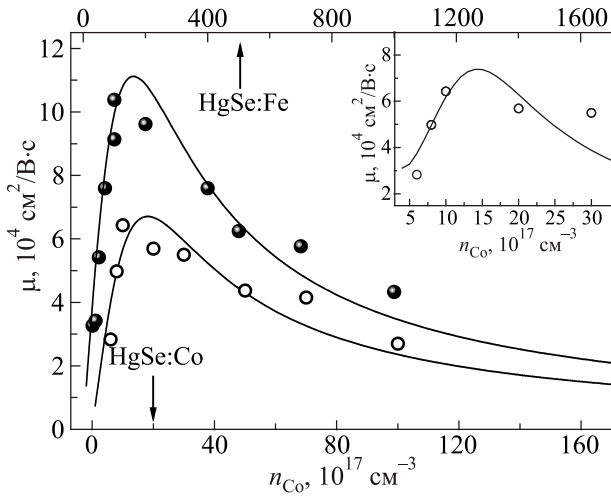


Рис. 2. Зависимость подвижности электронов  $\mu$  от концентрации примесей в кристаллах ( $\circ$ ) и HgSe:Fe ( $\bullet$ ) [6] при  $T = 4,2$  К. Символы — экспериментальные данные, сплошные линии — теоретические зависимости при значениях подгоночных параметров, для HgSe:Co  $\alpha = 0,08$ ,  $\varphi = 0,6$ ,  $n_{0d} = 0,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , на вставке — подгонка области максимума при близких значениях параметров. Для примеси железа  $\alpha = 0,16$ ,  $\varphi = 0,1$ ,  $n_{0d} = 2,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [6].

### Температурные зависимости электронной подвижности

Влияние резонансного рассеяния электронов проводимости в условиях гибридизации отражается в температурных зависимостях электронной подвижности кристалла HgSe с примесями железа и кобальта [6,9]. Существенная зависимость от температуры возникает при температурах значительно ниже температуры Дебая (144 К для HgSe), так что наблюдаемые особенности следует связывать с влиянием рассеяния электронов на примесях. Для систем с примесями железа в работе [6] были получены температурные зависимости электронной подвижности, и на основе развитой теории выполнена их количественная интерпретация. В настоящей работе такое исследование проведено на кристаллах с примесями кобальта. Из большого объема данных наибольший интерес представляют те, которые получены измерениями электронной подвижности в кристаллах с концентрациями примесей, соответствующими интервалу  $(1-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , отвечающему концентрационному максимуму.

На рис. 3 показана одна из характерных зависимостей этого интервала и подгонка к ней теоретической зависимости, полученной по формуле, которая приведена в работе [6]:

$$\mu(T) = \mu_0 \left( \frac{1}{\xi} \right) \left\{ \frac{1}{2} + \int_{-\Gamma}^{\Gamma} d\varepsilon \left[ 4T \operatorname{ch}^2 \left( \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{T} \right) \right]^{-1} \left[ \alpha + \sin^2 \varphi + \left( 1 + \frac{\varepsilon^2}{\Delta^2} \right)^{-1} \left( \cos 2\varphi - \frac{\varepsilon \sin 2\varphi}{\Delta} \right) \right]^{-1} \right\}. \quad (1)$$

$\xi = n_i/2(n_0 - n_{0e})$ . Подгонкой получены значения параметров электронных гибридизованных состояний примесей кобальта: ширина резонансного интервала  $\Gamma = 260$  К, энергия Ферми (или энергия резонанса  $\varepsilon_r$ )  $\varepsilon_F = 150$  мэВ,  $\Delta = 11$  К,  $\alpha = 0,07$ ,  $\varphi = 0,7$ ,  $n_{0d} = (0,2-0,4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Для сравнения приведены

данные измерений и подгонки аналогичной зависимости для кристаллов с примесями железа.

Сравнение показывает, что интервал гибридизации электронных состояний, как и резонансный пик в плотности состояний, у примесей кобальта шире и расположен ниже по энергии, чем у примесей железа.

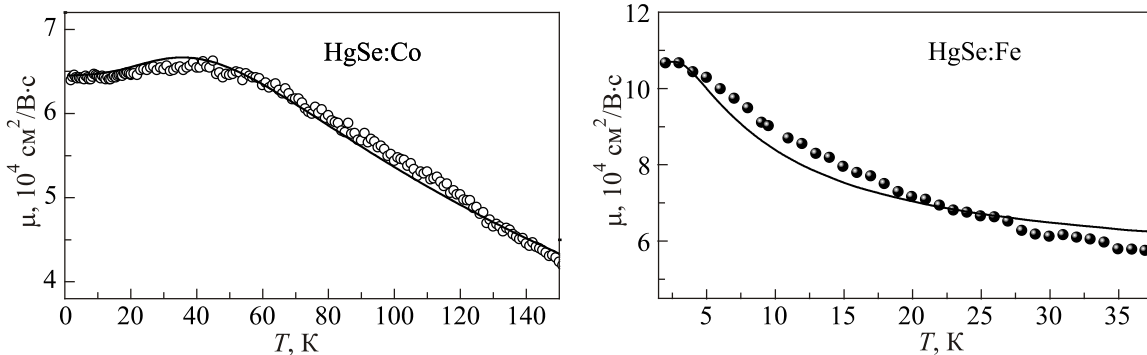


Рис. 3. Температурные зависимости подвижности электронов в кристаллах HgSe:Co ( $n_i = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) ( $\circ$ ) и HgSe:Fe ( $n_i = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) ( $\bullet$ ) [6]. Символы — экспериментальные данные, сплошные линии — результат расчета с помощью (1) при следующих значениях подгоночных параметров:  $\Gamma = 260$  К,  $\varepsilon_F = 150$  мэВ,  $\Delta = 11$  К,  $\alpha = 0,07$ ,  $\varphi = 0,7$ ,  $n_{0d} = (0,2-0,4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (для примесей кобальта),  $\varepsilon_r = 215$  мэВ,  $\Delta = 5$  К,  $\Gamma = 60$  К (для примесей железа) [6].

Таблица 1. Параметры гибридизированных электронных состояний примесей железа и кобальта в кристалле селенида ртути

Исследуемые зависимости	Примесь	$\epsilon_r$ , мЭВ	$\Delta$ , К	$\Gamma$ , К	$\epsilon_0$ , К	$n_0, 10^{18} \text{ см}^{-3}$	$n_{0e}, 10^{18} \text{ см}^{-3}$	$\alpha$	$\varphi$	$A$	$u$
$n_e(n_i)$	Fe Co		3–5 10–15			4,6 0,9–1,3					
$\mu(n_i)$	Fe Co						2,6 0,5	0,16 0,08	0,1 0,6		
$\mu(T)$	Fe Co	215 150	5 11	60 260		4,5 1	2,2 0,2–0,4	0,15 0,07	0,1 0,7		
$c(T)$	Fe Co		3,5 9–10	40	8						–0,2 –0,3
$\Delta C(T)/C_i$	Fe Co		3,5 8	40 240	11 3					–1,2 –1,6	

Таким образом, при исследовании кинетических эффектов в полупроводнике HgSe с примесями кобальта развито обоснованное количественное описание всех полученных экспериментальных зависимостей, подобное тому, которое использовалось для систем с железом. В итоге согласованного количественного описания наблюдаемых эффектов в рамках предложенной модели получен приведенный в табл. 1 набор физических микропараметров (параметров гибридизации), который описывает реальную электронную структуру состояний в интервале гибридизации примесного уровня кобальта.

### Температурные зависимости теплоемкости

Значительный интерес представляют также результаты, полученные при изучении вкладов электронов гибридизированных состояний в температурные зависимости термодинамические величин — теплоемкости и модулей упругости. Изучение связанных с этим явлений показало, что они не только дополнили изложенные выше представления о гибридизации состояний, но и привели к обнаружению характерных закономерностей, в которых проявляется межэлектронное взаимодействие, обеспечивающее существование спонтанной спиновой поляризации как эффекта, стимулируемого именно исследуемой гибридизацией состояний. Открытие такого рода закономерностей, по сути, послужило началом развиваемого сейчас направления по исследованию спонтанной спиновой поляризации систем электронов гибридизированных состояний.

В первых работах по температурным зависимостям теплоемкости исследовались кристаллы с примесями железа. Выделенный в экспериментах примесный вклад в температурную зависимость электронной теплоемкости имеет немонотонный характер с максимумом. В теории, развитой для описания такой аномалии в рамках квантового ферми-жидкостного подхода, бы-

ло показано, что форма температурного максимума примесной теплоемкости существенно зависит от интенсивности обменного межэлектронного взаимодействия [4]. Более того, оказалось, что наблюдаемая в эксперименте зависимость отвечает такой величине параметра взаимодействия, которая может означать существование спонтанной спиновой поляризации электронной системы. Поставленный в связи с этим эксперимент по прямому обнаружению спонтанной спиновой поляризации системы электронов в гибридизированных состояниях примесей железа в кристалле селенида ртути с помощью наблюдения аномалии холловского сопротивления привел к положительному результату [7]. Дальнейшие исследования привели к обнаружению спонтанной спиновой поляризации в кристаллах с другими примесями. В частности, по имеющимся данным, в кристаллах с примесями кобальта эффект поляризации оказывается наиболее сильным. Именно поэтому и является особенно актуальным предпринятое в настоящей работе детальное исследование электронной системы гибридизированных состояний примесей кобальта, включающее изучение температурной зависимости примесного вклада в теплоемкость.

Вклад в теплоемкость от примесей кобальта  $c$  в экспериментах определялся вычитанием из теплоемкости легированного кобальтом кристалла теплоемкости чистого кристалла селенида ртути. Значения величины  $c$  для образца с концентрацией примесей  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  в интервале температур 1,8–13 К приведены на рис. 4.

Сплошная подгоночная кривая получена по теоретической формуле из работы [4], записанной для случая одного пика плотности состояний со значениями параметров гибридизации, согласованными с данными других независимых экспериментов. Для сравнения приведен результат эксперимента для кристалла с примесями железа.

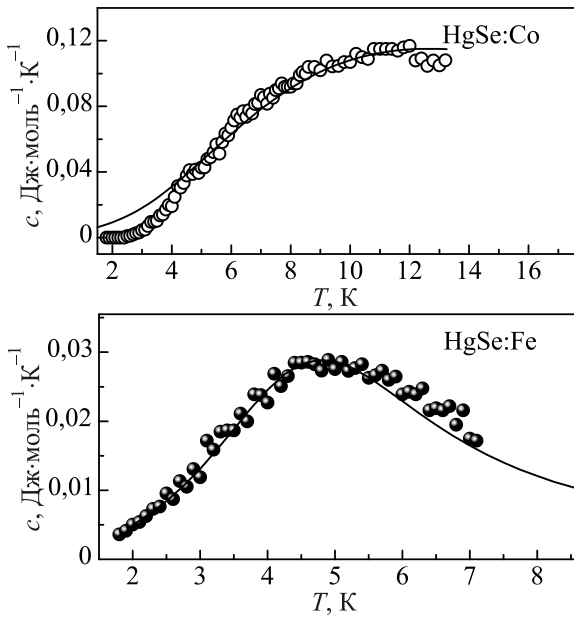


Рис. 4. Температурные зависимости вклада в теплоемкость  $c$  от примесей кобальта ( $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) ( $\circ$ ) и железа ( $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) ( $\bullet$ ) [4] в кристаллах HgSe. Символы — экспериментальные данные, сплошные линии — теоретическая зависимость при следующих значениях подгоночных параметров:  $\Delta = 9 \text{ К}$ ,  $A = -1,3$  (для примеси кобальта)  $\Delta = 3,5 \text{ К}$ ,  $A = -1,2$  [4] (для примеси железа).

Основным результатом является определение в настоящем эксперименте параметра  $A$ , который в теории характеризует обменное межэлектронное взаимодействие. Полученные нами в итоге подгонки экспериментальных зависимостей отвечают  $A < -1$  и свидетельствуют, согласно результатам работы [4], о полной спиновой поляризации электронов в гибридизированных состояниях. Надежность этого результата подтверждается тем фактом, что в результате подгонки было установлено, что теоретическая зависимость с  $A > -1$  не может быть согласована с экспериментальными данными.

### Температурные зависимости упругих модулей

Изучение низкотемпературных модулей упругости также дает возможность получить данные об электронах гибридизированных состояний. В кристаллах HgSe, содержащих примеси железа малой концентрации, были обнаружены аномалии в температурных зависимостях поглощения и скорости ультразвуковых волн, которые связаны с проявлением гибридизации примесных  $d$ -состояний в полосе проводимости кристалла [18,19]. Сравнение теоретических и экспериментальных зависимостей позволило получить количественную информацию о параметрах гибридизированных электронных состояний. Кроме того, в кристаллах селенида ртути с примесями железа были получены данные, свидетельствующие о наличии спонтанной спиновой поляризации

системы электронов проводимости [20]. Дальнейшее исследование температурных зависимостей ультразвуковых параметров в кристаллах селенида ртути, содержащих малые концентрации кобальта, также выявило эффекты, связанные с проявлением гибридизации донорных  $d$ -состояний примесных атомов [10,21]. Поэтому представляется актуальным получение подробной количественной информации о параметрах примесной электронной структуры из ультразвуковых экспериментов для примеси кобальта и сравнение этих данных с параметрами, полученными для примеси железа.

Основные положения теории, описывающей температурную зависимость вклада электронных гибридизированных состояний в модуль упругости кристалла, изложены в работе [19]. Вклад таких состояний в упругий модуль  $C$  можно представить в виде

$$C(T) = \frac{V \cdot K(T)}{1 + (1 + A)K(T)}, \quad (2)$$

где  $V$  — параметр, не зависящий от температуры,  $A$  — константа, характеризующая межэлектронное взаимодействие, функция  $K(T)$  определяется выражением

$$K(T) = \frac{K_0 \Delta}{\pi T^2} \int_{-\Gamma - \varepsilon_0}^{\Gamma - \varepsilon_0} dx [2 \text{ch}(x/2)]^{-2} \times \left[ \frac{1}{(x + \varepsilon_0/T)^2 + (\Delta/T)^2} + \frac{T^2}{\Gamma \Delta} \left[ \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \arctg\left(\frac{\Gamma}{\Delta}\right) \right] \right], \quad (3)$$

где  $\varepsilon_0 = \varepsilon_F - \varepsilon_r$ , а параметры  $\Delta$  и  $\Gamma$  определены ранее. Для выделения примесного вклада в упругий модуль из экспериментальной кривой вычли температурную зависимость, определенную с помощью эмпирического выражения [22]:

$$\frac{\Delta C_0(T)}{C_0} = -\frac{s}{\exp(t/T) - 1}, \quad (4)$$

где константы  $s$  и  $t$  подбираются из подгонки к экспериментальной кривой в интервале температур 20–100 К,  $C_0 = C(T_0)$ ,  $T_0 = 1,3 \text{ К}$ . Определенные таким образом температурные зависимости примесного вклада в электронный модуль упругости хорошо согласуются с расчетными кривыми, полученными с использованием уравнений (2), (3) при следующих значениях параметров:  $A = -1,6$ ,  $\Delta = 8 \text{ К}$ ,  $\varepsilon_0 = 3 \text{ К}$ ,  $\Gamma = 240 \text{ К}$  (для примеси кобальта),  $A = -1,2$ ,  $\Delta = 3,5 \text{ К}$ ,  $\varepsilon_0 = 11 \text{ К}$ ,  $\Gamma = 40 \text{ К}$  (для примеси железа).

Расчетные и экспериментальные зависимости примесного вклада в электронный модуль упругости приведены на рис. 5. Следует отметить, что для примеси кобальта расчетные кривые оказались не столь чувствительны к изменению параметра  $\Gamma$  в интервале тем-

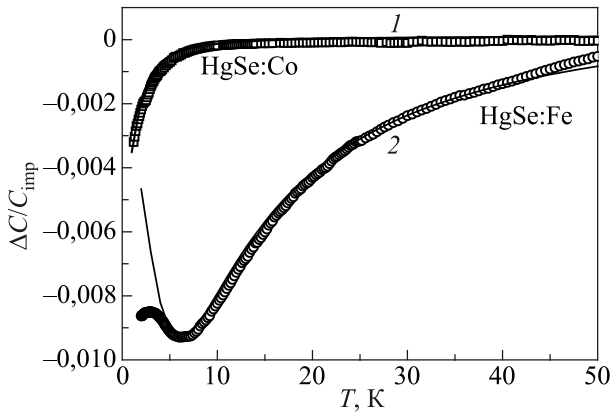


Рис. 5. Температурные зависимости примесных вкладов в упругие модули  $(C_{11} - C_{12})/2$  кристаллов HgSe:Co ( $n_{\text{Co}} = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) (1) и HgSe:Fe ( $n_{\text{Fe}} = 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) (2),  $\Delta C = C(T) - C(T_0)$ ,  $T_0 = 1,3 \text{ К}$ . Сплошные линии — результат расчета при следующих значениях подгоночных параметров:  $A = -1,6$ ,  $\Delta = 8 \text{ К}$ ,  $\varepsilon_0 = 3 \text{ К}$ ,  $\Gamma = 240 \text{ К}$  (для примеси кобальта),  $A = -1,2$ ,  $\Delta = 3,5 \text{ К}$ ,  $\varepsilon_0 = 11 \text{ К}$ ,  $\Gamma = 40 \text{ К}$  (для примеси железа).

ператур 50–250 К, как для примеси железа. Выбранное же значение  $\Gamma = 240 \text{ К}$  согласуется со значением этого параметра, полученного из сравнения экспериментальной зависимости теплоемкости с расчетной. В целом ценность исследования упругого модуля состоит в том, что оно подтверждает вывод о спонтанной спиновой поляризации изучаемой электронной системы.

### Заключение

В итоге проведенных экспериментальных исследований низкотемпературных электронных свойств кристаллов HgSe с примесями кобальта показано, что рассеяние электронов проводимости на донорных примесях, обладающих резонансным уровнем энергии в полосе проводимости полупроводника, приводит к стабилизации концентрации электронов, концентрационному максимуму электронной подвижности, а также к аномалиям температурных зависимостей подвижности, теплоемкости и упругих модулей. Эти эффекты предсказываются теорией резонансного рассеяния и связаны с гибридизацией электронных состояний примеси и полосы проводимости. Полученные экспериментальные зависимости согласуются с теоретическими предсказаниями.

В результате теоретического описания совокупности экспериментальных данных, полученных в настоящей работе на основе упрощенной модели одного пика в плотности электронных состояний, определены значения параметров гибридизации электронной системы атомов кобальта. В целом результаты комплексных экспериментальных исследований электронной концентрации, подвижности, теплоемкости и упругих модулей кристалла HgSe с примесями кобальта под-

тверждают развиваемые нами представления о гибридизации примесных 3d-состояний переходных металлов в полосе проводимости полупроводника и свидетельствуют о существовании спонтанной спиновой поляризации электронов в гибридизированных состояниях.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Электрон», № 01201463326) при частичной поддержке гранта РФФИ (проект № 15-02-08909) и программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 15-17-2-32).

Измерения проведены в Центре коллективного пользования «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» (ЦКП ИЦ НПМ) Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН на оборудовании Отдела магнитных измерений.

1. В.И. Окулов, *ФНТ* **30**, 1194 (2004) [*Low Temp. Phys.* **30**, 897 (2004)]; *ФММ* **100**, 23 (2005) [*Phys. Metals Metallography* **100**, 116 (2005)].
2. В.И. Окулов, Л.Д. Сабирзянова, К.С. Сазонова, С.Ю. Паранчич, *ФНТ* **30**, 441 (2004) [*Low Temp. Phys.* **30**, 328 (2004)].
3. Г.А. Альшанский, Т.Е. Говоркова, В.И. Окулов, А.В. Королев, С.Ю. Паранчич, *ФНТ* **34**, 613 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 487 (2008)].
4. В.И. Окулов, А.Т. Лончаков, Т.Е. Говоркова, К.А. Окулова, С.М. Подгорных, Л.Д. Паранчич, С.Ю. Паранчич, *ФНТ* **37**, 281 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 220 (2011)].
5. А.Т. Лончаков, В.И. Окулов, В.Л. Константинов, К.А. Окулова, С.Ю. Паранчич, *ФНТ* **35**, 295 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 223 (2009)].
6. 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) [*Low Temp. Phys.* **33**, 207 (2007)].
7. А.Т. Лончаков, В.И. Окулов, Т.Е. Говоркова, М.Д. Андрийчук, Л.Д. Паранчич, *Письма в ЖЭТФ* **96**, 444 (2012) [*JETP Lett.* **96**, 405 (2012)].
8. В.И. Окулов, Г.А. Альшанский, Т.Е. Говоркова, В.Л. Константинов, А.В. Королев, Е.А. Памятных, С.Ю. Паранчич, *ФММ* **108**, 124 (2009) [*Phys. Metals Metallography* **108**, 116 (2009)].
9. В.И. Окулов, Г.А. Альшанский, А.Т. Лончаков, Т.Е. Говоркова, К.А. Окулова, С.М. Подгорных, Л.Д. Паранчич, *ФММ* **13**, 347 (2012) [*Phys. Metals Metallography* **113**, 326 (2012)].
10. И.В. Жевстовских, В.И. Окулов, В.В. Гудков, В.Ю. Маякин, М.Н. Сарычев, М.Д. Андрийчук, Л.Д. Паранчич, *ФТТ* **57**, 866 (2015) [*Phys. Solid State* **57**, 880 (2015)].
11. А.Т. Lonchakov, V.I. Okulov, T.E. Govorkova, E.A. Pamyatnykh, S.B. Bobin, V.V. Deryushkin, M.D. Andriichuk, and L.D. Paranchich, *Solid State Phenom.* **233–234**, 456 (2015).
12. Т.Е. Говоркова, А.Т. Лончаков, В.И. Окулов, М.Д. Андрийчук, А.Ф. Губкин, Л.Д. Паранчич, *ФНТ* **41**, 202 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 154 (2015)].



13. V.V. Gudkov and J.V. Gavenda, *Magnetoacoustic Polarization Phenomena in Solids*, Springer-Verlag, N.Y. (2000).
14. И.М. Цидильковский, Н.К. Леринман, Л.Д. Сабирзянова, С.Ю. Паранчич, Ю.С. Паранчич, *ФТП* **26**, 1894 (1992) [*Semiconductors* **26**, 1062 (1992)].
15. M. Averous, C. Fau, S. Charar, M.El. Kholdi, V.D. Ribes, and Z. Golacki, *Phys. Rev. B* **47**, 10261 (1993).
16. N.P. Gavaleshko and P.D. Maryanchuk, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fizika* **4**, 60 (1991).
17. В.Д. Прозоровский, И.Ю. Решидова, А.И. Пузыня, Ю.С. Паранчич, *ФНТ* **22**, 1396 (1996) [*Low Temp. Phys.* **22**, 892 (1996)].
18. В.И. Окулов, В.В. Гудков, Т.Е. Говоркова, И.В. Жевстовских, А.Т. Лончаков, С.Ю. Паранчич, *ФТТ* **49**, 1971 (2007) [*Phys. Solid State* **49**, 2065 (2007)].
19. В.И. Окулов, В.В. Гудков, И.В. Жевстовских, А.Т. Лончаков, Л.Д. Паранчич, С.Ю. Паранчич, *ФНТ* **37**, 443 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 347 (2011)].
20. В.И. Окулов, Т.Е. Говоркова, И.В. Жевстовских, А.Т. Лончаков, К.А. Окулова, Е.А. Памятных, С.М. Подгорных, М.Д. Андрийчук, Л.Д. Паранчич, *ФНТ* **39**, 493 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 384 (2013)].
21. I.V. Zhevstovskikh, V.I. Okulov, V.V. Gudkov, M.N. Sarychev, K.A. Medvedev, M.D. Andriichuk, and L.D. Paranchich, *J. Low Temp. Phys.* **185**, 571 (2016).
22. Y.P. Varshni, *Phys. Rev.* **2**, 3952 (1970).

### New data and development of views about hybridized state electron system of cobalt impurity atoms in mercury selenide crystal

T.E. Govorkova, I.V. Zhevstovskikh, A.T. Lonchakov, V.I. Okulov, K.A. Okulova, S.M. Podgornykh, S.B. Bobin, V.V. Deryushkin, and L.D. Paranchich

New experimental data concerning the manifestations of the effects of hybridization and spin polarization of the 3d-states of donor electrons of cobalt impurity atoms of low concentration in mercury selenide crystals are presented. There have been studied the Hall concentration and mobility of conduction electrons depending on impurity concentration, the temperature dependences of electron mobility, electron specific heat and elastic moduli in order to analyze the character of hybridization and spin polarization of electron states. The dependences observed were quantitatively interpreted on the base of before developed theory in justified simplified model one localization peak in electron density of states. As a result by using the consistent fit to experimental data, there were determined the values of the parameters of cobalt impurity hybridized states. In the temperature dependences of impurity part of electron specific heat and impurity contribution to elastic moduli one revealed the evidences of spontaneous spin polarization of electrons.

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

Keywords: semiconductors, hybridization electron states, Hall concentration, electron mobility, electron specific heat, elastic moduli.