

Резонансные эффекты проявлений гибридизированных электронных состояний примесей железа в температурных зависимостях коэффициента поглощения и скорости распространения ультразвука в селениде ртути

© В.И. Окулов, В.В. Гудков, Т.Е. Говоркова, И.В. Жевстовских, А.Т. Лончаков, С.Ю. Паранчич

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

E-mail: okulov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 10 января 2007 г.)

Исследованы температурные зависимости коэффициента поглощения и фазовой скорости ультразвуковых волн с частотой 52 МГц в кристаллах селенида ртути с примесями железа. Установлено, что влияние примесей с концентрацией порядка 10^{19} cm^{-3} приводит к появлению при температуре около 5 К резонансного пика в коэффициенте поглощения и к соответствующей аномалии скорости распространения медленной поперечной волны, распространяющейся вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Показано, что наблюдавшиеся эффекты объясняются проявлением взаимодействия ультразвука с электронами в состояниях, возникающих при гибридации состояний донорного энергетического уровня примесей железа с состояниями полосы проводимости кристалла. Предложены простое теоретическое описание и количественная интерпретация эффектов, в рамках которой получены данные о гибридизированных состояниях, согласующиеся с результатами развитой ранее трактовки температурных и концентрационных аномалий проводимости в изучавшихся кристаллах.

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

PACS: 43.35.+d, 61.72.Vv, 62.20.Dc

1. Введение

Электронные состояния в кристаллах уже давно стали предметом низкотемпературных ультразвуковых исследований. Широко известны экспериментальные и теоретические результаты, касающиеся обнаружения особенностей энергетического спектра и кинетики электронов проводимости и локализованных магнитных моментов в поглощении и дисперсии ультразвуковых волн [1,2]. Интересные результаты последнего времени относятся к области физики проводимости двумерных систем [3]. В настоящей работе обнаружена еще одна совокупность эффектов, наблюдение которых открывает возможности изучения ультразвуковыми методами электронных состояний особого типа. Это примесные электронные состояния, гибридизированные с состояниями полосы проводимости.

Электронные явления, связанные с примесями переходных элементов в полупроводниковых кристаллах, сравнительно хорошо исследованы для тех случаев, когда примесные энергетические уровни расположены в запрещенных полосах энергетического спектра кристалла. Если же донорные примесные уровни попадают в полосу проводимости, то для них характерно явление гибридации, которому отвечает совместное существование свободного движения и локализации электронов на примесных центрах в узком интервале энергий вблизи энергии резонанса, в которую модифицируется энергия связанного состояния. Иными словами, электроны в гибридизированных состояниях испытывают

резонансное рассеяние на ионах примеси. Если энергия Ферми электронов близка к резонансной энергии, то проводимость имеет аномалии концентрационной и температурной зависимостей, которые интерпретировались на основе представлений о гибридации состояний в работах [4–6]. Эксперименты, выполнявшиеся на кристаллах селенида ртути с примесями железа, образующими донорный d -уровень в полосе проводимости, показали, что при концентрации примесей около 10^{19} cm^{-3} наблюдаются эффекты, обусловленные гибридизацией. Прямое свидетельство существования гибридации в данных кристаллах было получено при анализе рентгеновских спектров примесей железа [7]. Цель настоящей работы состояла в том, чтобы обнаружить такого рода эффекты в температурных зависимостях ультразвуковых параметров и развить их количественную интерпретацию. О возможности достижения этой цели могут свидетельствовать выполненные недавно [8–10] ультразвуковые исследования кристаллов селенида цинка, легированных примесями переходных элементов малой концентрации, которые показали наличие обусловленных примесями аномалий (пик коэффициента поглощения и резкое изменение скорости звука) температурных зависимостей коэффициента поглощения и скорости поперечного звука в узких интервалах температур вблизи 10 К. В селениде цинка — широкозонном полупроводнике — примесные электронные состояния гибридируются с состояниями валентной полосы кристалла, и наблюдавшиеся акустические аномалии можно связать с проявлением этого типа гибридации. Обнаружение близких по природе

эффектов в кристаллах, кардинально отличающихся по проводящим свойствам, имеет существенное значение для понимания всего круга явлений гибридизации электронных состояний в кристаллах.

В настоящей статье приведены полученные нами экспериментальные данные по температурным зависимостям коэффициента поглощения и скорости распространения ультразвука в кристаллах селенида ртути с примесями железа при концентрациях, близких к упомянутым выше резонансным. В наблюдавшихся температурных зависимостях обнаружены характерные аномалии, которые мы интерпретируем на основе представлений, развитых в работах [4–6], и показываем, что результаты количественной интерпретации вполне подтверждают предлагаемую трактовку механизмов возникновения таких аномалий.

2. Эксперимент

Эксперимент был выполнен с использованием установки, работающей по принципу перестраиваемого по частоте моста [2]. Ультразвуковые волны генерировались и принимались пьезопреобразователями из ниобата лития с резонансной частотой $\omega/2\pi \approx 52$ МГц. Монокристаллические образцы селенида ртути с примесями железа имели форму цилиндра длиной около 5 мм. Ось цилиндра была параллельна оси $\langle 110 \rangle$ кристалла. Для кубического кристалла, каким является HgSe, нормальными модами, распространяющимися в этом направлении, являются продольная и две невырожденные поперечные волны. Параметры распространения (коэффициент поглощения и фазовая скорость) продольной волны определяются модулем $(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2$, быстрой поперечной — модулем C_{44} , а медленной поперечной волны — модулем $(C_{11} - C_{12})/2$.

Записывая временную и пространственную зависимости упругого смещения кристаллической решетки в виде $\exp[-i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})]$, для нормальной моды используем выражения

$$\alpha = -(1/2)\text{Re}(k)\text{Im}(\Delta C)/C_0,$$

$$\Delta v/v_0 = (1/2)\text{Re}(\Delta C)/C_0, \quad (1)$$

где α — коэффициент поглощения ультразвука, $k = \omega/v_0 + i\alpha$ — комплексное волновое число, $v = v_0 + \Delta v$ — фазовая скорость ультразвука, $C = C_0 + \Delta C$ — упругий модуль, связанный с нормальной модой, $C_0 = \rho v_0^2$ — его вещественная часть при начальной температуре измерений, ΔC — комплексная добавка, возникающая при изменении температуры, ρ — плотность материала.

Нами исследованы температурные зависимости коэффициентов поглощения и фазовой скорости нормальных мод, распространяющихся в направлении $\langle 110 \rangle$ в образцах с концентрацией железа $1 \cdot 10^{19}$ и $7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В зависимостях, относящихся к медленной поперечной волне, в окрестности температуры 5 К обнаружены

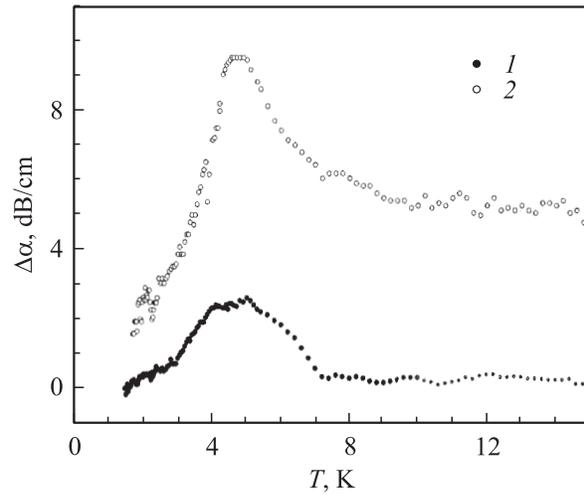


Рис. 1. Температурные зависимости поглощения медленной поперечной волны $\Delta\alpha = \alpha(T) - \alpha(1.48 \text{ К})$. 1 — концентрация железа $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 2 — $7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

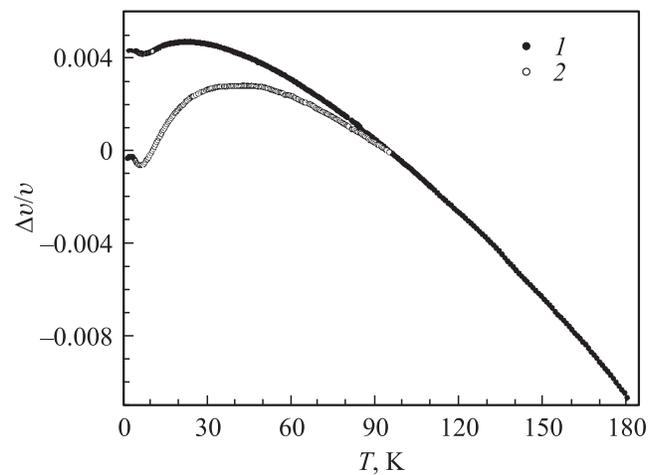


Рис. 2. Температурные зависимости фазовой скорости медленной поперечной волны $\Delta v/v = [v(T) - v(95 \text{ К})]/v(95 \text{ К})$. 1 — концентрация железа $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 2 — $7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

характерные особенности резонансного типа, обусловленные влиянием примесей (рис. 1, 2). В узком температурном интервале в обоих образцах коэффициент поглощения ультразвука имеет ярко выраженный максимум, а изменение фазовой скорости подобно кривой дисперсии. В то же время в параметрах продольной волны и быстрой поперечной волны роль примесей в том же интервале практически не проявляется (рис. 3, 4).

3. Теория и количественная интерпретация аномалий

Наблюдавшиеся резонансные особенности низкотемпературного поведения ультразвуковых параметров мы связываем с существованием электронных состояний

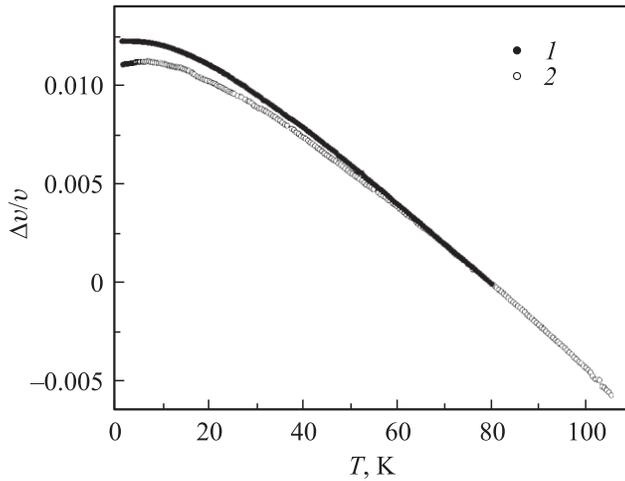


Рис. 3. Температурные зависимости фазовой скорости продольной волны $\Delta v/v = [v(T) - v(80\text{ K})]/v(80\text{ K})$. 1 — концентрация железа $1 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$, 2 — $7 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$.

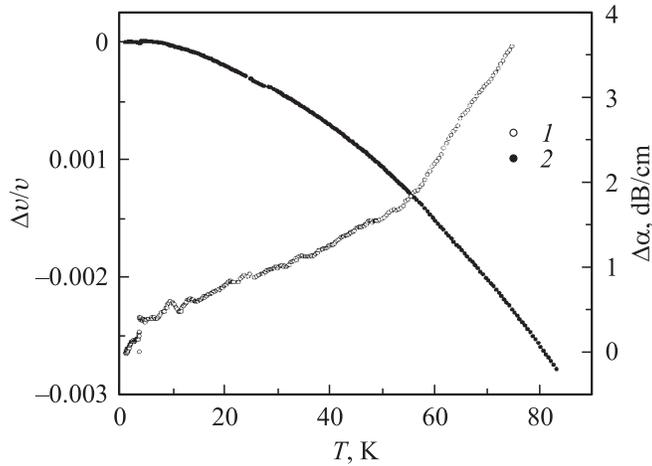


Рис. 4. Температурные зависимости поглощения $\Delta\alpha = \alpha(T) - \alpha(1.48\text{ K})$ (1) и фазовой скорости $\Delta v/v = [v(T) - v(1.48\text{ K})]/v(1.48\text{ K})$ (2) быстрой поперечной волны для концентрации железа $1 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$.

на примесях, гибридных с состояниями полосы проводимости. Такие состояния обладают энергиями ϵ в узком интервале $\epsilon_r - \Gamma < \epsilon < \epsilon_r + \Gamma$ шириной $\Gamma \ll \epsilon_r$ вблизи резонансной энергии ϵ_r донорных примесей. Им отвечают волновые функции в теории резонансного рассеяния электронов, описывающие совместное существование свободного движения (однородной электронной плотности) и локализации около примеси (локализованной части электронной плотности). Теоретическое описание энергетической плотности электронных состояний при учете вклада гибридизации развито в работе [5]. Плотность состояний в резонансном интервале энергий содержит два слагаемых, одно из которых отвечает свободным электронам, а другое, отражающее вклад локализации, имеет узкий пик около резонансной

энергии ϵ_r . В работе [5] рассмотрена также зависимость от энергии длины свободного пробега, отвечающая резонансному рассеянию электронов в гибридных состояниях. Упомянутые теоретические результаты получили количественные подтверждения в экспериментах по концентрационной и температурным зависимостям проводимости селенида ртути с примесями железа [4].

Для развития теории акустических явлений в рамках тех же представлений будем исходить из уравнения для амплитуды звуковой волны u , отвечающей рассматриваемой моде

$$\omega^2 \rho u = k^2 C_0 - ik \sum_{p,p'} \Lambda_{p'p} \rho_{pp'}, \quad (2)$$

где второе слагаемое в правой части описывает вклад электронов в комплексный модуль упругости. Величина $\rho_{pp'}$ — матричный элемент между состояниями с квантовыми числами p и p' неравновесной части матрицы плотности электронов, $\Lambda_{p'p}$ — матричный элемент энергии (деформационного потенциала) взаимодействия звука с электронами. Квантовое кинетическое уравнение для $\rho_{pp'}$ в приближении времени релаксации запишем в следующем известном виде:

$$-i(\hbar\omega - \epsilon_p + \epsilon_{p'})\rho_{pp'} - i(f_p - f_{p'})ik\Lambda_{pp'}u = \gamma(\rho_{pp'}^L - \rho_{pp'}). \quad (3)$$

где f_p — функция Ферми от энергии ϵ_p , $\rho_{pp'}^L = (f_p - f_{p'})ik\Lambda_{pp'}u/(\epsilon_p - \epsilon_{p'})$ — локально равновесная часть матрицы плотности, γ — частота релаксации в единицах энергии. После решения уравнения (3) из исходного уравнения (2) находим динамическую (пропорциональную частоте ω) комплексную часть модуля упругости

$$\Delta C = \hbar\omega \sum_{p,p'} \frac{f_p - f_{p'}}{\epsilon_p - \epsilon_{p'}} |\Lambda_{pp'}|^2 \frac{\epsilon_p - \epsilon_{p'} + i\gamma}{(\epsilon_p - \epsilon_{p'})^2 + \gamma^2}. \quad (4)$$

Полученное выражение, записанное здесь для актуальной области частот, в которой $\hbar\omega \ll \gamma$, имеет довольно общий характер и может описывать взаимодействие звука с электронами в различных квантовых состояниях. В рассматриваемом нами случае электронов, находящихся в гибридных состояниях, квантовыми числами являются компоненты импульса свободного движения вне области действия рассеивающего потенциала, а матричные элементы оператора взаимодействия Λ относятся к энергиям в резонансном интервале. При этом к резонансным зависимостям могут приводить те переходы, вызываемые взаимодействием звука с электронами, которые смешивают компоненты гибридных состояний, отвечающие локализации и свободному движению. Имея это в виду, запишем выражение (4) в упрощенном виде, вводя предположения, позволяющие описать лишь основные закономерности изменения ΔC с температурой.

Суммирование по квантовым числам преобразуем к интегрированию по энергиям ε и ε' с соответствующими плотностями состояний. Из двух слагаемых плотности гибридных состояний для энергии ε' выбираем вклад локализации, а для энергии ε — вклад свободного движения. Этому выбору отвечает соответствующая часть $\Lambda^2(\varepsilon, \varepsilon')$ проинтегрированного по углам квадрата матричного элемента деформационного потенциала. В силу резонансного характера вклада локализации в плотность состояний можно положить в других функциях, интегрируемых по ε' , включая деформационный потенциал, $\varepsilon' \approx \varepsilon_r$. Тогда интеграл по ε' распространяется только на плотность состояний и дает концентрацию донорных электронов, совпадающую в случае донорных примесей железа с концентрацией примесей n_i . Затем, поскольку в рассматриваемом температурном интервале тепловая энергия T мала по сравнению с энергией Ферми ε_F (которая для селенида ртути близка к 0.2 meV), в выражении (4) можно заменить $[f(\varepsilon) - f(\varepsilon')]/(\varepsilon - \varepsilon')$ на $df(\varepsilon)/d\varepsilon$, а в деформационном потенциале и в плотности состояний свободных электронов — ε на ε_F . Произведение величины $\Lambda^2(\varepsilon_F, \varepsilon_r)$ на плотность состояний свободных электронов обозначим C_l . Этот параметр по порядку величины можно считать близким к статическому электронному вкладу в модуль упругости.

После указанных упрощений из выражения (4) для описания интересующей нас температурной зависимости мнимой части ΔC получаются следующие формулы:

$$\begin{aligned} \text{Im}\Delta C &= \hbar\omega n_i C_l \int d\varepsilon \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} \frac{\gamma}{(\varepsilon - \varepsilon_r)^2 + \gamma^2} \\ &= -\hbar\omega n_i C_l \int dx \frac{1}{[2 \text{ch}(x/2)]^2} \frac{\gamma}{(xT + \varepsilon_0)^2 + \gamma^2}, \quad (5) \end{aligned}$$

где $\varepsilon_0 = \varepsilon_F - \varepsilon_r$. Интегрирование в этих формулах следует распространять на резонансный интервал энергий, однако конечность пределов интегрирования не играет существенной роли для определения основной температурной зависимости, так что интеграл по энергии можно распространить по всем положительным значениям, а по x — по всем отрицательным. В селениде ртути с концентрацией примеси 10^{19} cm^{-3} энергия ε_0 является положительной.

Формулы (5) описывают максимум температурной зависимости коэффициента поглощения ультразвука, положение и ширина которого определяется параметрами ε_0 и γ . По своей природе обнаруженный механизм поглощения связан с переходами электронов с границы Ферми на пик плотности состояний. Рост поглощения обусловлен возрастанием с температурой интенсивности переходов с пика на границу Ферми. Когда заселенность пика сравнивается с заселенностью состояний на границе Ферми, рост поглощения прекращается, что и отвечает температуре максимума. Таким образом, максимум возникает при равенстве по порядку величины тепловой энергии и энергии ε_0 . Изменения скорости

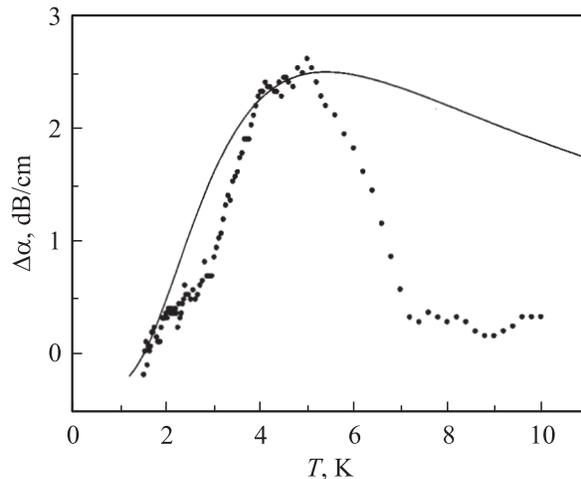


Рис. 5. Температурные зависимости расчетного (сплошная линия) и измеренного (точки) поглощения ультразвука для концентрации железа $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

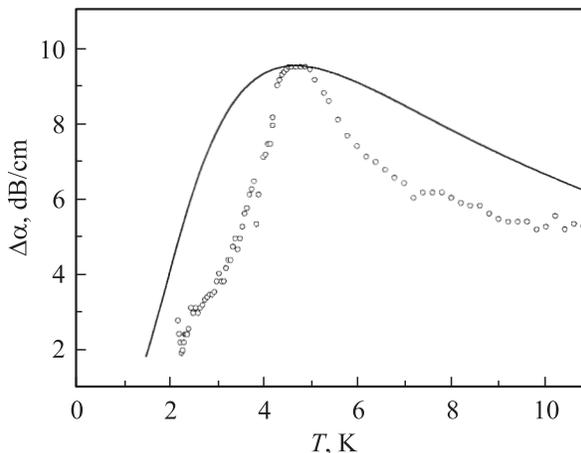


Рис. 6. Температурные зависимости расчетного (сплошная линия) и измеренного (точки) поглощения ультразвука для концентрации железа $7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

звуча с температурой в области максимума коэффициента поглощения описываются кривой дисперсии. Их описание содержится в выражении (4). Однако мы не обсуждаем соответствующих формул, поскольку их подгонка не дает дополнительных результатов и является неэффективной в силу малости наблюдаемых эффектов.

На рис. 5, 6 показаны результаты подгонки кривых, отвечающих формулам (5), к зависимостям, наблюдавшимся в экспериментах. При подгонке варьировались также постоянная амплитуда поглощения, абсолютная величина которой в экспериментах не определяется. По согласованию положения максимума определены параметры $\varepsilon_0 = 9 \text{ K}$ и $\gamma = 0.3 \text{ K}$, которые вполне отвечают имеющимся представлениям о гибридных состояниях на примесях железа. Качественно согласуется с наблюдаемой зависимостью и поведение рассчитанного коэффициента поглощения ниже максимума. Выше макси-

мума имеется существенное отличие теоретических зависимостей от экспериментальных. Для его объяснения следует обратить внимание на наблюдаемый сильный рост коэффициента поглощения звука в селениде ртути с температурой выше обсуждавшегося максимума. Этот эффект не имеет теоретического объяснения. Поэтому поведение коэффициента поглощения при температурах выше 10 К еще требует серьезного исследования. На настоящий момент определена природа наблюдавшегося примесного максимума и его параметры.

4. Результаты и выводы

При изучении температурных зависимостей параметров ультразвуковых волн в селениде ртути с примесями железа обнаружены обусловленные примесями узкие максимумы коэффициента поглощения и соответствующие резонансные аномалии скорости звука для медленных поперечных волн.

На основе развитой теории показано, что наблюдаемые эффекты объясняются особенностями поглощения звука при взаимодействии с электронами в гибридизированных состояниях на донорных примесях железа. Выполнена подгонка теоретических зависимостей к экспериментальным и найдены параметры, характеризующие гибридизированные состояния.

Список литературы

- [1] Дж. Такер, В. Рэмpton. Гиперзвук в физике твердого тела. Мир, М. (1975). 453 с.
- [2] V.V. Gudkov, J.D. Gavenda. Magnetoacoustic polarization phenomena in solids. Springer-Verlag, N. Y. (2000). 218 p.
- [3] I.L. Drichko, A.M. Diakonov, I.Yu. Smirnov, G.O. Andrianov, O.A. Mironov, M. Myronov, D.R. Landley, T.E. Whall. Phys. Rev. B **71**, 045 333 (2005).
- [4] В.И. Окулов, С.Ю. Паранчич, Л.Д. Сабирзянова, К.С. Сазонова. ФНТ **30**, 441 (2004).
- [5] В.И. Окулов. ФНТ **30**, 1194 (2004).
- [6] В.И. Окулов, А.В. Гергерт, Т.Е. Говоркова, А.В. Королёв, А.Т. Лончаков, Л.Д. Сабирзянова, М.Д. Андрийчук, В.Р. Романюк, С.Ю. Паранчич. ФНТ **31**, 1143 (2005).
- [7] 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).
- [8] V.V. Gudkov, A.T. Lonchakov, A.V. Tkach, I.V. Zhevstovskikh, V.I. Sokolov, N.B. Gruzdev. J. Electron. Mater. **33**, 815 (2004).
- [9] V.V. Gudkov, A.T. Lonchakov, V.I. Sokolov, I.V. Zhevstovskikh, N.B. Gruzdev. Phys. Stat. Sol. (b) **242**, R 30 (2005).
- [10] В.В. Гудков, А.Т. Лончаков, В.И. Соколов, И.В. Жевстовских, Н.Б. Груздев. ФТТ **47**, 1498 (2005).