

Осцилляции Шубникова–де-Гааза в HgFeSe и HgCoSe в условиях всестороннего сжатия

© Э.А. Нейфельд, К.М. Демчук, Г.И. Харус, А.Э. Бубнова, Л.И. Доманская, Г.Л. Штрапенин, С.Ю. Паранчич

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

(Получена 27 ноября 1996 г. Принята к печати 22 мая 1996 г.)

Проведены экспериментальные исследования осцилляций Шубникова–де-Гааза в условиях всестороннего сжатия в твердых растворах HgSe(Fe) и HgSe(Co). Барическая зависимость концентрации электронов проводимости в HgSe(Fe) соответствует фиксированному положению уровня Ферми в зоне проводимости на резонансных донорных состояниях, образуемых d -электронами железа. Концентрация электронов проводимости в HgSe(Co) не зависит от давления. Это означает, что уровень Ферми не фиксируется в зоне проводимости, т.е. d -электроны кобальта не образуют резонансных состояний в зоне проводимости.

1. Введение

Переходные $3d$ -элементы образуют изовалентные примеси замещения в полупроводниковых кристаллах $A^{II}B^{VI}$. Уровни энергии $3d$ -электронов играют различную роль в широкозонных и бесщелевых полупроводниках. В первом случае они, как правило, попадают в запрещенную зону. В бесщелевых полупроводниках (HgSe, HgTe) они расположены на фоне сплошного спектра разрешенных состояний. Если уровни энергии электронов в d -состояниях попадают в валентную зону, как, например, в HgSe(Mn), то примеси Mn являются электрически нейтральными, а d -электроны Mn влияют лишь на магнитные свойства кристаллов. Но если энергия электронов в d -состояниях лежит выше дна зоны проводимости, как в HgSe(Fe), они могут играть роль доноров, отдавая d -электроны в зону. Такая автоионизация ионов железа переводит двухвалентные ионы в трехвалентные: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$. Она энергетически выгодна лишь при малых концентрациях примеси железа N_{Fe} , пока уровень Ферми $\varepsilon_F(n)$, где n — концентрация электронов, не сравняется с энергией d -электрона ε_d , отсчитанной от дна зоны проводимости. В HgSe(Fe) энергия $\varepsilon_d \simeq 220$ мэВ и равенство $\varepsilon_F(n_0) = \varepsilon_d$ достигается при $n_0 \simeq 4.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При $N_{Fe} > n_0 = N_{Fe}^*$ возникает так называемый режим смешанной валентности, когда часть атомов железа остается дважды ионизированной, а уровень Ферми фиксируется на резонансных уровнях железа.

Мицельский [1] впервые обратил внимание на роль кулоновского отталкивания в режиме смешанной валентности, которое приводит к коррелированному распределению ионов Fe^{3+} . В области низких температур, когда рассеяние носителей заряда происходит на заряженных центрах, корреляция в распределении ионов Fe^{3+} приводит к увеличению длины пробега электронов проводимости. Этим объясняется наблюдаемый экспериментально рост подвижности электронов μ с увеличением концентрации атомов железа в интервале $4 \cdot 10^{18} \div 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

В бесщелевых полупроводниках с инвертированным энергетическим спектром всестороннее сжатие приводит к уменьшению абсолютного значения энергетического зазора $\varepsilon_g = \varepsilon_{\Gamma_6} - \varepsilon_{\Gamma_8}$. Вследствие этого уменьшается эффективная масса электронов и плотность состояний в зоне проводимости. Связь концентрации электронов проводимости с энергией Ферми в двухзонном приближении Кейна описывается выражением

$$(3\pi^2 n)^{2/3} = 3\varepsilon_F[\varepsilon_F - \varepsilon_g(P)]/Q, \quad (1)$$

где Q — матричный элемент kp -взаимодействия, $\varepsilon_g(P) = \varepsilon_g^0 - \beta P$, $\beta = \partial \varepsilon_g / \partial P$ — барический коэффициент. Из (1) видно, что при фиксированном положении уровня Ферми в полупроводниках с кейновским спектром зависимость $n^{2/3}$ от P должна быть линейной. Такое поведение наблюдалось в бесщелевом твердом растворе HgCdTe [2], в котором уровень Ферми в зоне проводимости фиксируется на резонансных акцепторных состояниях.

Авторы [3] обнаружили, что легирование HgSe переходными элементами Cr, Co, Ni выше некоторых значений концентраций N^* не сопровождается ростом концентрации электронов проводимости, и, по аналогии с HgSe(Fe), предположили, что эти элементы также образуют резонансные донорные состояния, вырожденные с зоной проводимости. Заключение о стабилизации уровня Ферми с ростом концентрации примесей получены при исследовании серии образцов, которые могут иметь другие неконтролируемые технологические электрически активные дефекты, связанные с нестехиометрией или примесями элементов III группы. В этом отношении исследование влияния высоких давлений имеет существенные преимущества, поскольку технологическая "биография" образца не играет роли.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований осцилляций Шубникова–де-Гааза в твердых растворах HgSe(Fe) и HgSe(Co) под действием гидростатического сжатия.

2. Экспериментальные результаты

Сопротивление образцов измерялось методом постоянного тока. Образцы помещались в камеру высокого давления, соединенную капилляром с гелиевым компрессором, конструкция которого описана в работе [4]. Дискретные измерения сопротивления образцов производились при 4.2 К в сверхпроводящем соленоиде при непрерывной развертке магнитного поля.

Экспериментальные исследования осцилляций Шубникова–де-Гааза в условиях всестороннего сжатия проведены на двух образцах HgSe(Fe) с концентрацией железа $N_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (образец 1) и $N = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (образец 2) и на образце HgSe(Co) с $N_{\text{Co}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Образцы HgSe(Fe) подобраны так, что концентрации железа в одном из них меньше концентрации, при которой наблюдается максимальная подвижность электронов [5] $N_{\text{Fe}}^* = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а в другом — больше. В обоих образцах HgSe(Fe) $N_{\text{Fe}} > N_{\text{Fe}}^*$, в образце HgSe(Co) также $N_{\text{Co}} > N_{\text{Co}}^*$, так как по результатам [3] $N_{\text{Co}}^* \simeq 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 1 и 2 приведены осциллирующие составляющие продольного магнитосопротивления при атмосферном давлении, а также при давлении в 3 и 5 кбар для двух образцов HgSe(Fe). Положение экстремумов в магнитном поле зависит от давления. Спиновое расщепление осцилляционных максимумов для образца 1 увеличивается с ростом давления и наблюдается в меньших полях. Расщепление для образца 2 не наблюдается при атмосферном давлении и появляется при $P = 3$ кбар.

На рис. 3 показаны осцилляции магнитосопротивления для образца HgSe(Co) при атмосферном давлении и при $P = 5$ кбар. Очевидно, что в этом

P , кбар	n , 10^{18} см^{-3}	σ , $10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	μ , $10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	T_D , К
HgSe(Fe), $N_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$				
0	4.80	3.60	4.69	4.73
3	4.50	3.71	5.16	3.45
5	4.21	3.52	5.23	3.35
HgSe(Fe), $N_{\text{Fe}} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$				
0	4.63	5.21	7.03	2.87
3	4.30	5.51	8.05	2.27
5	4.04	5.29	8.17	2.29
HgSe(Co), $N_{\text{Co}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$				
0	1.68	1.04 ± 0.01	3.87 ± 0.05	13.0
2.3	1.69	"	"	10.8
5.3	1.70	"	"	10.4

случае всестороннее сжатие не влияет на положение экстремумов в магнитном поле в отличие от образцов, содержащих железо.

В таблице приведены значения проводимости σ , концентрации электронов n , определенной по периоду осцилляций Шубникова–де-Гааза, и подвижности электронов $\mu = \sigma/ne$ для исследованных образцов при различных давлениях P . Там же указана температура Дингла T_D , вычисленная по зависимости амплитуды осцилляций от магнитного поля. Для образцов HgSe(Fe) T_D определена в интервале полей (15–25) кЭ, где отсутствует спиновое расщепление. Для образца HgSe(Co) параметр T_D определен в интервале (20–40) кЭ.

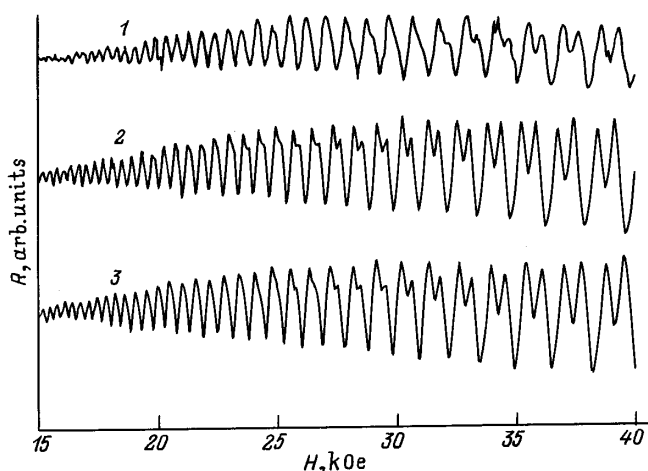


Рис. 1. Осцилляции продольного магнитосопротивления при атмосферном давлении (1) и при всестороннем сжатии при давлениях 3 кбар (2) и 5 кбар (3) для образца HgSe(Fe) с концентрацией железа $N_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

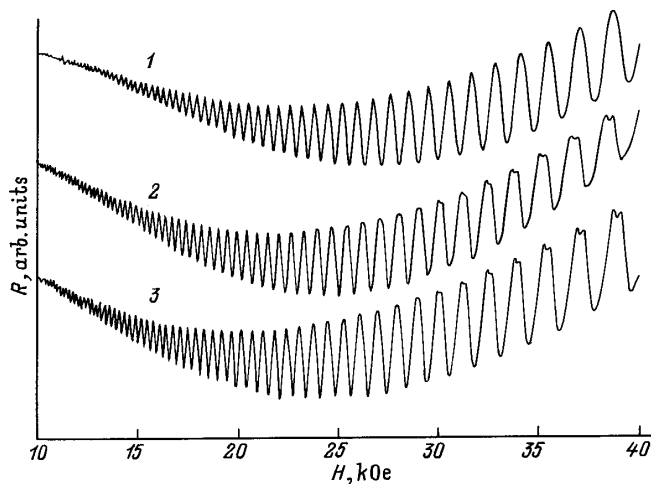


Рис. 2. То же, что на рис. 1 для образца HgSe(Fe) с $N_{\text{Fe}} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

3. Обсуждение результатов

На рис. 4 барическая зависимость концентрации электронов проводимости для исследованных образцов представлена в виде зависимости $n^{2/3}(P)$. Экспериментальные результаты для HgSe(Fe) хорошо описываются линейной зависимостью, соответствующей уравнению (1) при $\epsilon_F(P) = \text{const}$. Барические коэффициенты β для обоих образцов, определенные из этих зависимостей, практически совпадают: $\beta = 7.7$ мэВ/кбар (для образца 1) и $\beta = 8.0$ мэВ/кбар (для образца 2); эти значения согласуются с имеющимися в литературе данными.

В противоположность этому для HgSe(Co) концентрация электронов почти не зависит от давления. Согласно соотношению (1) уровень Ферми в исследованном интервале давлений увеличивается от 150 до 163 мэВ. Качественная разница барических зависимостей $n(P)$ для HgSe(Fe) и HgSe(Co) очевидна и свидетельствует об отсутствии резонансного уровня ϵ_d в HgSe(Co) по крайней мере до энергии 163 мэВ. К такому же заключению пришли авторы работы [6], исследовавшие спектры в HgSe(Co) и не обнаружившие присутствия ионов Co^{3+} . Таким образом, можно сделать вывод, что примеси Co не являются донорами в кристалле HgSe, а электроны проводимости порождаются другими типами дефектов. Следует обратить внимание на то, что хотя линейная зависимость $n^{2/3}(P)$ хорошо выполняется для обоих образцов HgSe(Fe), уровень Ферми фиксируется в них при несколько различных значениях энергии. Это различие $\delta\epsilon_F \approx 5\div 6$ мэВ отражает разброс уровней ϵ_d вследствие влияния случайных электростатических

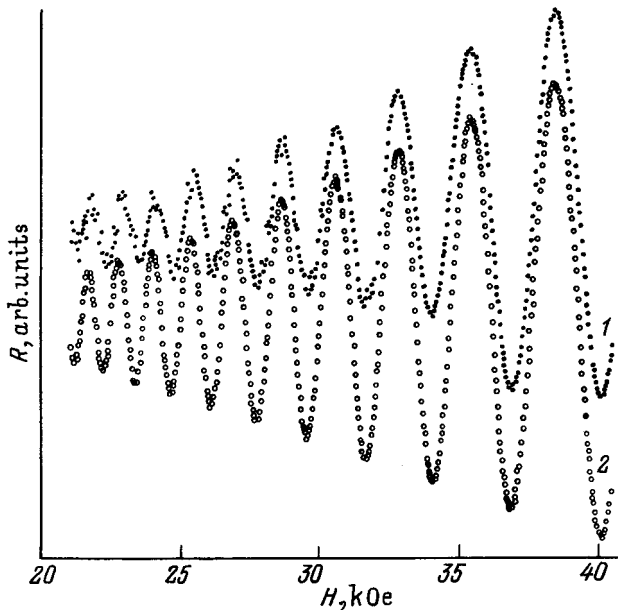


Рис. 3. Осцилляции продольного магнитосопротивления при атмосферном давлении (1) и при всестороннем сжатии при давлении 5 кбар (2) для образца HgSe(Co).

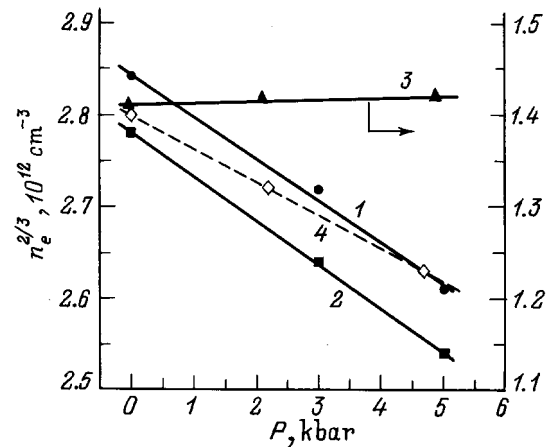


Рис. 4. Зависимость концентрации электронов от давления для образцов HgSe(Fe) с концентрацией $N_{\text{Fe}}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$: 1 — 5, 2 — 1; 3 — для образца HgSe(Co) с $N_{\text{Co}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 4 — результаты работы [7].

полей заряженных центров и лежит в пределах оценки $\Delta\epsilon_d \approx e^2 n^{2/3} / \chi$.

На рис. 3 приведены также экспериментальные данные для образцов с $N_{\text{Fe}} = 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ из работы [7]. Видно, что они достаточно хорошо укладываются на линейную зависимость $n^{2/3}(P)$, но с несколько меньшим барическим коэффициентом $\beta \approx 6.3$ мэВ/кбар. Заниженное значение барического коэффициента β , возможно, просто имитирует тот факт, что условия для фиксации уровня Ферми в исследованных образцах работы [7] плохо выполнены.

Рассмотрим влияние всестороннего сжатия на подвижность электронов и температуру Дингла. Время релаксации электронов при рассеянии на хаотически расположенных кулоновских центрах [8]

$$\tau \sim k_F^3 / N_i m_F, \tag{2}$$

где $k_F^3 = 3\pi^2 n$, N_i — концентрация заряженных центров. Учитывая, что для некомпенсированных образцов из условия электронейтральности $n = N_i$, мы видим, что единственной величиной, существенно зависящей от давления, является масса на уровне Ферми m_F :

$$m_F = \hbar^2 \left(k \frac{dk}{d\epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_F}. \tag{3}$$

Используя закон дисперсии Кейна (1), получим

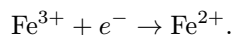
$$\frac{1}{m_F} \frac{dm_F}{dP} = -\beta \frac{1}{\epsilon_g + 2\epsilon_F}, \quad \epsilon_F(P) = \text{const} \tag{4a}$$

или

$$\frac{1}{m_F} \frac{dm_F}{dP} = -\beta \frac{1}{(\epsilon_g + 2\epsilon_F)^2}, \quad n(P) = \text{const}. \tag{4б}$$

Из этих формул следует, что для образцов HgSe(Fe) с фиксированным уровнем Ферми относительное

уменьшение массы m_F при давлении 5 кбар составляет 6% и примерно вдвое больше, чем для образца HgSe(Co) с постоянной концентрацией электронов. Экспериментальные данные, приведенные в таблице для подвижности μ ($\mu \sim m_F^{-2}$), хорошо согласуются с ожидаемыми значениями для HgSe(Fe), однако в случае HgSe(Co) вследствие некоторого разброса значений σ изменение подвижности не удалось зафиксировать. Следует также отметить, что в образце HgSe(Fe) с $N_{Fe} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ подвижность с давлением возрастает сильнее, чем в HgSe(Fe) с $N_{Fe} = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Значение $n_{Fe} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ лежит в том диапазоне концентраций примесей железа, в котором подвижность $\mu(N_{Fe})$ возрастает с ростом N_{Fe} вследствие коррелированного распределения ионов Fe^{3+} [5]. Коррелированный фактор не учтен в формуле (2), которая пригодна для случая хаотически расположенных кулоновских центров. Качественно степень корреляции можно характеризовать параметром $\alpha = N_{Fe}^{3+}/N_{Fe} \simeq n(P)/N_{Fe}$. При $N_{Fe} > N_{Fe}^*$ всестороннее сжатие вызывает переход электронов из зоны проводимости в резонансные d -состояния ионов Fe^{3+} :



Уменьшение параметра α с ростом давления приводит к более сильному росту подвижности, чем это следует из (2). Это согласуется с результатами работы [7], где исследовались барические зависимости эффекта Холла и проводимости. С другой стороны, в образцах с высокой концентрацией примесей $N_{Fe} > 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ вариации корреляционного параметра α не влияют на подвижность и изменение эффективной массы является основной причиной возрастания подвижности.

Уменьшение температуры Дингла T_D с давлением в основном, несомненно, также обусловлено уменьшением эффективной массы электронов. Увеличение степени корреляции в режиме смешанной валентности играет меньшую роль. К сожалению, теоретические оценки параметра T_D сделать трудно, так как помимо столкновительного уширения уровней Ландау $\Gamma \simeq \hbar/\tau$, вклад в T_D могут вносить другие факторы, например, пространственная неоднородность концентрации электронов. Кроме того, экспериментальное определение T_D по зависимости амплитуды осцилляций от магнитного поля в HgSe может быть искажено появлением узлов на осциллограммах, которые обусловлены наличием малых линейных по квазиимпульсу членов в законе дисперсии [9]. Тем не менее из данных таблицы видно, что для образцов HgSe(Fe) величина T_D изменяется с давлением сильнее, чем для HgSe(Co), что качественно подтверждает различие в поведении $m_F(P)$ в случаях (4а) и (4б).

4. Заключение

Проведенные исследования барических зависимостей концентрации и подвижности электронов, а также температуры Дингла позволяют сделать вывод о том, что в бесщелевых полупроводниках HgSe(Co) d -электроны Co не образуют резонансного уровня в зоне проводимости, способного зафиксировать уровень Ферми, в отличие от HgSe(Fe), где уровень Ферми несомненно фиксирован в некоторой узкой (порядка 10 мэВ) полосе энергий, т.е. не зависит от давления. Примеси Co в кристаллах HgSe, по-видимому, не являются электрически активными донорами (как и Mn в HgSe(Mn)), а электроны в зону проводимости поставляются либо нестехиометрическими дефектами, либо мелкими примесями других элементов.

Интересно обсудить возможность, при которой другие переходные $3d$ -элементы могут являться донорами с резонансным уровнем в кристаллах HgSe. Анализ положений уровней $3d$ -примесей в широкозонных полупроводниковых соединениях $A^{II}B^{VI}$, проведенный на основе оптических исследований, показал, что во всех матрицах энергетическое положение d -уровня монотонно смещается вверх по энергии в ряду от Cu до Sc [10]. Исключение составляет Mn, элемент с наполовину заполненной d -оболочкой ($5d$), которая является особенно устойчивой. Положение d -уровней в различных матрицах кристаллов $A^{II}B^{VI}$ хорошо коррелируют с третьим потенциалом ионизации соответствующих элементов, что указывает на относительную автономность d -электронов и дает основание предположить, что подобная тенденция может сохраняться и в бесщелевых кристаллах $A^{II}B^{VI}$, которые отличаются от широкозонных инверсным расположением s - и p -расстояний. Тогда следует ожидать, что d -уровень Co расположен ниже по энергии, чем уровень Fe, а уровни Ti, V и, возможно, Cr выше уровня Fe (см. рис. 7 в работе [10]). Поэтому можно ожидать, что в бесщелевых полупроводниках HgSe переходные элементы Ti или V могут образовать резонансный d -уровень в зоне проводимости, если они способны являться примесями замещения.

Список литературы

- [1] J. Mycielski. Sol. St. Commun., **60**, 165 (1986).
- [2] C.T. Elliot, I. Melngailis, T.C. Harman, J.A. Kafalas, W.S. Kerman. Phys. Rev. B, **5**, 2985 (1972).
- [3] И.М. Цидильковский, Н.К. Леринман, Л.Д. Сабирзянова, С.Ю. Паранчич, Ю.С. Паранчич. ФТП, **26**, 1894 (1992).
- [4] Н.А. Городилов, К.М. Демчук, Э.А. Нейфельд. Деп. в ВИНИТИ № 8574-B87 от 09.12.87.
- [5] И.М. Цидильковский. УФН, **162**, 63 (1992).
- [6] S.K. Misra, J. Prscia, M. Averous, G. Ablart, L. Allam, C. Fau, S. Charar, M. Kholdi, M.D. Pace. Sol. St. Commun., **90**, 273 (1994).

- [7] C. Skierbiszewski, T. Suski, E. Litwin-Staszewska, W. Dobrowolski, K. Dybko, A. Mucielski. *Semicond. Sci. Technol.*, **4**, 293 (1989).
- [8] Б.М. Аскеров. *Электронные явления переноса в полупроводниках* (М., Наука, 1985).
- [9] D.G. Seiler, R.R. Galazka, W.M. Becker. *Phys. Rev. B*, **3**, 4274 (1971).
- [10] В.И. Соколов. *ФТП*, **28**, 545 (1994).

Редактор Л.В. Шаронова

The Shubnikov–de-Haas oscillations in HgSe⟨Fe⟩ and HgSe⟨Co⟩ under hydrostatic pressure

E.A.Neifeld, K.M. Demchuk, G.I.Kharus, A.E.Bubnova, L.I.Domanskaya, G.L.Shtrapenin, S.Yu.Paranchich

Institute of Physics of Metals,
Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
620219 Yekaterinburg, Russia

Abstract The SdH oscillations under hydrostatic pressure have been studied in gapless HgSe⟨Fe⟩ and HgSe⟨Co⟩ semiconductors. It is shown that in HgSe⟨Fe⟩ an increase in pressure results in the electron density decrease, which is within the framework of Kane model with the constant Fermi energy. On the contrary, in HgSe⟨Co⟩ the electron density is independent of the pressure i.e. Fermi-level pinning is absent.