

03,10

Температурная аномалия коэффициента поглощения ультразвука электронами гибридизированных состояний примесей кобальта в селениде ртути

© И.В. Жевстовских^{1,2}, В.И. Окулов¹, В.В. Гудков², В.Ю. Маякин², М.Н. Сарычев²,
М.Д. Андрийчук³, Л.Д. Паранчич³

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н.Ельцина,
Екатеринбург, Россия

³ Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,
Черновцы, Украина

E-mail: zhevstovskikh@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 25 августа 2014 г.)

Исследованы эффекты взаимодействия ультразвука с донорными d -электронами примесных атомов кобальта малой концентрации в кристаллах селенида ртути. В экспериментах наблюдались температурные зависимости электронного вклада в коэффициент поглощения на частоте 53 МГц в кристаллах с концентрациями кобальта от 10^{18} до 10^{20} cm^{-3} , а также в нелегированном кристалле. В кристаллах с примесями обнаружена аномальная немонотонная температурная зависимость коэффициента поглощения медленной поперечной волны в узком интервале температур в окрестности 10 К. Для продольных и быстрых поперечных волн наблюдалась плавная монотонная температурная зависимость. На основе разработанной теоретической интерпретации установлено, что аномалия в температурной зависимости коэффициента поглощения медленной поперечной волны связана с проявлением гибридизации примесных d -состояний в полосе проводимости кристалла. Сравнение теоретических и экспериментальных зависимостей позволило определить параметры, характеризующие гибридизованные электронные состояния.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-02-00530-а) и программы ОФН РАН (грант № 12-Т-2-1016).

1. Введение

Для достижения прогресса в решении актуальных задач определения возможностей достижения магнитного упорядочения в кристаллах полупроводников с примесями переходных элементов необходимо детальное изучение электронной структуры примесного атома в кристаллической матрице. Объектом наибольшего внимания в преодолении связанных с этим проблем стали примеси марганца в широкозонных полупроводниковых системах [1,2]. Однако в широком круге проведенных исследований имеются результаты, которые позволяют считать актуальными объектами в данной области также узкозонные и бесщелевые полупроводники с $3d$ -примесями. Особый интерес представляют системы, в которых осуществляется гибридизация электронных $3d$ -состояний примесного атома с состояниями полосы проводимости кристалла. Цикл исследований целого ряда эффектов, в которых проявляется такого рода гибридизация [3–7], привел к обнаружению в кристаллах селенида ртути с примесями железа спонтанной спиновой поляризации электронов проводимости, проявляющейся в аномальном эффекте Холла [8]. Получены также надежные свидетельства спиновой поляризации в кристаллах с другими $3d$ -примесями. Однако форма и параметры плотности состояний донорных электронов и другие

характеристики примесной электронной структуры на количественном уровне в достаточной степени изучены пока только для примесей железа. Значение связанных с этим проблем возрастает в связи с обнаружением спонтанной спиновой поляризации, поскольку исследования теперь естественно нацелить на поиски механизмов усиления величины поляризации, наблюдаемая величина которой довольно мала. Именно к упомянутому кругу проблем и относится задача настоящей работы, которая состоит в изучении гибридизованных электронных состояний примесных атомов кобальта в кристаллах селенида ртути с помощью исследования температурных зависимостей электронного вклада в коэффициент поглощения ультразвука при низких температурах. Нами обнаружена локальная резко немонотонная аномалия в коэффициенте поглощения медленной поперечной звуковой волны, которая по имеющимся признакам связана с проявлением электронных гибридизованных состояний. На основе проведенного анализа в рамках разработанной теоретической интерпретации эффекта получены новые данные о гибридизованных состояниях.

2. Эксперимент

Кристаллы селенида ртути были выращены в Черновицком национальном университете методом Бри-

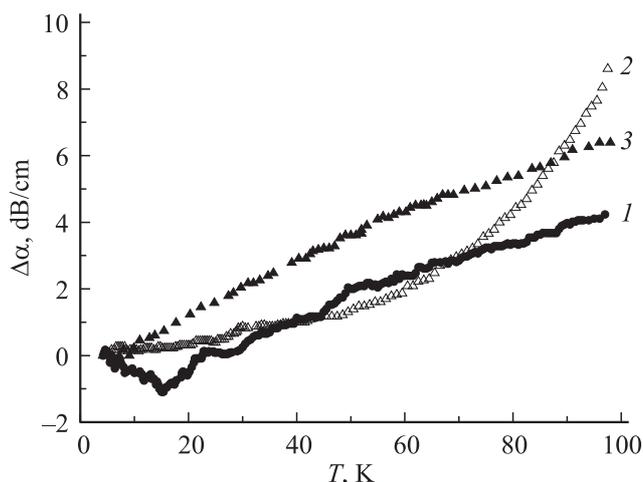


Рис. 1. Температурные зависимости изменения коэффициента поглощения ультразвуковых волн, распространяющихся в направлении $\langle 110 \rangle$ в кристалле $\text{HgSe}:\text{Co}$ с $n_{\text{Co}} = 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\Delta\alpha = \alpha(T) - \alpha(4.2 \text{ K})$. Кривая 1 относится к медленной поперечной моде, 2 — к быстрой поперечной моде, 3 — к продольной моде.

джмена. Образцы для исследований имели форму параллелепипеда с размерами, приблизительно равными $7 \times 10 \times 4 \text{ mm}$, и содержали примесь кобальта с концентрациями $5 \cdot 10^{18}$, $1 \cdot 10^{19}$ и $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Измерения проводились также и на нелегированном кристалле HgSe . Ультразвуковые волны возбуждались и регистрировались пьезопреобразователями из ниобата лития на частоте 53 МГц. Для измерений использовалась ультразвуковая установка, работающая по принципу перестраиваемого по частоте высокочастотного моста, подробно описанная в [9]. В температурном интервале 4.2–100 К измерялся коэффициент поглощения собственных волн кубического кристалла, распространяющихся в направлении $\langle 110 \rangle$, продольной и двух поперечных, поляризованных вдоль осей $[001]$ и $[-110]$. Температурные зависимости коэффициента поглощения $\alpha(T)$ определялись по его изменению $\Delta\alpha(T)$ относительно первоначально измеренного значения при исходной температуре, в качестве которой была выбрана температура 4.2 К. Погрешность определения коэффициента поглощения ультразвуковых волн не превышала 0.02 дБ.

На рис. 1 представлены результаты измерений температурных изменений коэффициента поглощения для всех трех поляризаций в кристалле $\text{HgSe}:\text{Co}$ с концентрацией примеси кобальта $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Основная характеристическая особенность наблюдаемых зависимостей состоит в низкотемпературной аномалии, имеющей вид хорошо выраженного минимума коэффициента поглощения медленной поперечной волны при монотонном сравнительно плавном возрастании с температурой коэффициента поглощения продольной и быстрой поперечной волн. Измерения, выполненные на кристаллах с другими концентрациями кобальта, выявили аналогичные законо-

мерности, характеризующиеся лишь более резкими, смещенными по температуре минимумами для медленной поперечной волны и подобными приведенным на рис. 1 монотонными температурными зависимостями для продольной и быстрой поперечной волн. Характер аномалий коэффициента поглощения медленной поперечной волны для образцов с различными концентрациями более детально показан на рис. 2 в интервале температур до 40 К, в котором поглощение звука определяется электронными механизмами. Убедительное обоснование того, что наблюдаемое аномальное поведение коэффициента поглощения медленной поперечной волны свя-

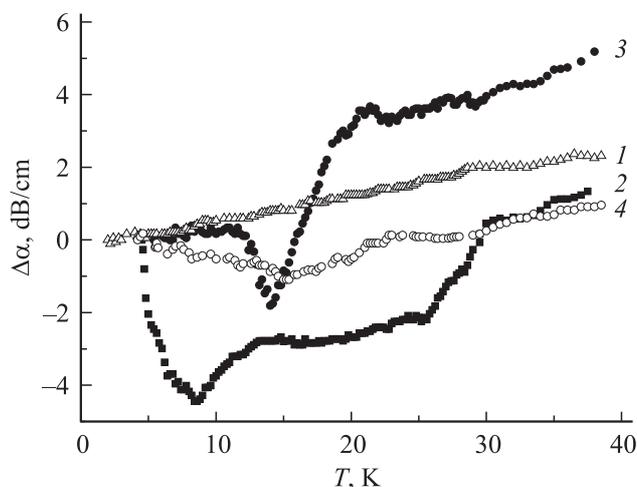


Рис. 2. Температурные зависимости изменения коэффициента поглощения медленной поперечной волны, $\Delta\alpha = \alpha(T) - \alpha(4.2 \text{ K})$. Кривая 1 относится к нелегированному HgSe , кривая 2 — $\text{HgSe}:\text{Co}$ с $n_{\text{Co}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, кривая 3 — $n_{\text{Co}} = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, кривая 4 — $n_{\text{Co}} = 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

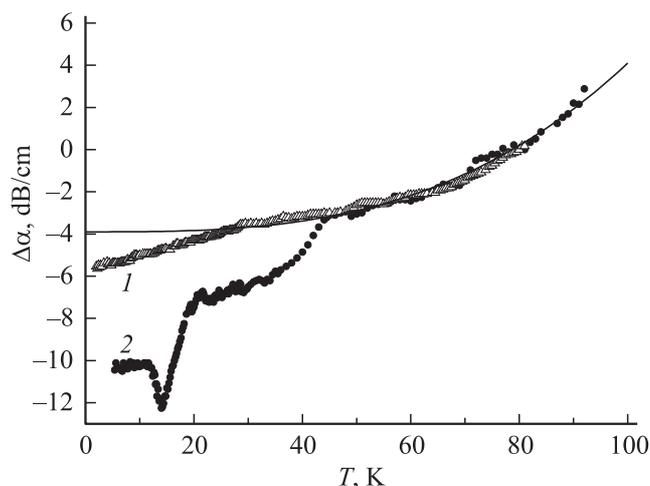


Рис. 3. Температурные зависимости изменения коэффициента поглощения медленной поперечной волны, $\Delta\alpha = \alpha(T) - \alpha(80 \text{ K})$. Кривая 1 относится к нелегированному HgSe , кривая 2 — $\text{HgSe}:\text{Co}$ с $n_{\text{Co}} = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, сплошная линия — функция $\alpha(T) = 0.8 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 3.9$.

зано с электронным вкладом от примесей кобальта, демонстрирует рис. 3, на котором приведены полученные зависимости для легированного и нелегированного кристаллов в диапазоне температур до 100 К. В качестве начальной выбрана температура 80 К. Показано, что при температурах, превышающих 40 К, данные зависимости практически совпадают, а их монотонный ход отвечает пропорциональности $\alpha \propto T^3$, характерной для фононного вклада в поглощение поперечных ультразвуковых волн. Путем простого сравнения кривых на рис. 2 и 3 можно увидеть, что проявление примесей кобальта в поглощении данной звуковой волны состоит в наложении на простую температурную зависимость, наблюдаемую в нелегированном кристалле, характерных аномалий резонансного типа шириной порядка 10 К для определенных концентраций в общем интервале температур 5–20 К. Именно в этом интервале температур в кристаллах селенида ртути с примесями кобальта наблюдались эффекты, связанные с проявлением гибридизации донорных электронных d -состояний примесных атомов [10,11]. В электронном поглощении ультразвука эффекты гибридизации наблюдались в кристаллах селенида ртути с примесями железа [12] также в виде резко немонотонных аномалий (но максимумов) в температурных зависимостях коэффициента поглощения медленной поперечной волны. Таким образом, есть основания считать, что обнаруженные в настоящей работе температурные аномалии тоже связаны с проявлением вклада электронов гибридизированных состояний в поглощение ультразвука.

3. Объяснение и количественная интерпретация температурной аномалии коэффициента поглощения медленной поперечной звуковой волны электронами гибридизированных состояний

Основу теоретического рассмотрения коэффициента поглощения ультразвука составляют уравнения для амплитуд u и смещений $u(r, t) = u \exp[-i(\omega t - \mathbf{k}r)]$ атомов кристалла в определенной собственной волне. Вводя матрицу упругих констант кристалла c_{ij} ($i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) запишем уравнения для рассматриваемых волн:

- для продольной $2\rho\omega^2 u = (c_{11} + c_{12} + 2c_{44})k^2 u$,
- для быстрой поперечной $\rho\omega^2 u = c_{44}k^2 u$,
- для медленной поперечной $2\rho\omega^2 u = (c_{11} - c_{12})k^2 u$,

где ρ — плотность массы кристалла. В процессе с заданной частотой ω коэффициент поглощения волны α отождествляется с малой мнимой частью волнового вектора $k = \omega/v + i\alpha$, которая определяется приведенными выше уравнениями и порождается малыми мнимыми частями упругих констант, отражающими взаимодействие ультразвука с электронами в исследуемой системе.

Скорость волны v из тех же уравнений выражается через вещественные части упругих констант. Таким образом, исходное выражение для коэффициента поглощения медленной поперечной волны α_{t2} , представляющего основной интерес для детального анализа, имеет вид

$$\alpha_{t2} = -[\omega/(4\rho v_{t2}^3)]\text{Im}(c_{11} - c_{12}), \quad (1)$$

где скорость волны $v_{t2} = [(c_{11}^0 - c_{12}^0)/2\rho]^{1/2}$ в силу малости влияния примесей задается упругими константами чистого кристалла.

Для теоретического описания температурной зависимости коэффициента поглощения воспользуемся подходом, развитым для аналогичной задачи по изучению коэффициента поглощения медленной поперечной волны в кристалле с примесями железа [12]. В рамках этого подхода сначала рассмотрим исходную формулу для электронного коэффициента поглощения звука. Энергию взаимодействия электрона со звуковой волной записываем в виде произведения электронного тензора деформационного потенциала Λ и тензора деформации колеблющегося кристалла. В соответствии с этим в уравнение движения кристалла включается сила, равная градиенту среднего значения деформационного потенциала, вычисляемого с возмущенной матрицей плотности электронной системы. Опуская формулы и преобразования, аналогичные изложенным в статье [12], приведем полученное выражение для мнимой части упругой константы

$$\text{Im}c_{ij} = \hbar\omega \sum_{p,p'} \frac{f_p - f_{p'}}{\epsilon_p - \epsilon_{p'}} \Lambda_{pp'}^i \Lambda_{p'p}^j \frac{\gamma}{(\epsilon_p - \epsilon_{p'})^2 + \gamma^2}. \quad (2)$$

Здесь p и ϵ_p — квантовые числа и энергия электронных состояний, $\Lambda_{pp'}^i$ — матричные элементы деформационного потенциала, $f_p = \{\exp(\epsilon_p - \epsilon_F)/T + 1\}^{-1}$ — функция Ферми, в которой для рассматриваемого интервала низких температур полагаем химический потенциал равным энергии Ферми ϵ_F . В качестве исходной модели для описания релаксации электронов при получении формулы (2) принято простейшее приближение времени релаксации, γ — частота релаксации в единицах энергии, которую считаем значительно большей $\hbar\omega$. В рамках этого приближения формула (2) позволяет описывать широкий круг закономерностей электронного поглощения звука. С помощью применения этой формулы и приведенного выше определения величины α рассматриваем коэффициенты поглощения изучаемых волн. В частности, для медленной поперечной волны, согласно равенству (1), получаем

$$\alpha_{t2} = -[\hbar\omega^2/(4\rho v_{t2}^3)] \times \sum_{p,p'} \frac{f_p - f_{p'}}{\epsilon_p - \epsilon_{p'}} \Lambda_{pp'}^1 (\Lambda_{p'p}^1 - \Lambda_{p'p}^2) \frac{\gamma}{(\epsilon_p - \epsilon_{p'})^2 + \gamma^2}. \quad (3)$$

Для других волн аналогичные формулы содержат лишь другие комбинации компонент деформационного потенциала, для продольной волны $\Lambda^1\Lambda^1 + \Lambda^1\Lambda^2 + 2\Lambda^4\Lambda^4$ и

для быстрой поперечной волны $2\Lambda^4\Lambda^4$. При этом оказывается важным следующее обстоятельство. Коэффициенты поглощения продольной и быстрой поперечной волн возрастают с ростом температуры. То же самое наблюдается и для медленной поперечной волны, как в нелегированном кристалле, так и в кристаллах с примесями железа, в которых при этом имеется температурная аномалия в виде максимума коэффициента поглощения, связанного с проявлением гибридизации электронных состояний. Потому для теоретического описания изучаемых температурных зависимостей в кристаллах с железом можно было не обращать внимание на конкретную структуру зависимостей коэффициента поглощения от деформационного потенциала и на его тензорный характер. В связи с этим могло бы возникнуть и представление о том, что возрастание электронного коэффициента поглощения звука с ростом температуры всегда имеет место для всех собственных волн. Однако эксперименты на кристаллах с примесями кобальта не подтвердили это представление. Согласно полученным нами данным, наблюдаемая температурная аномалия коэффициента поглощения медленной поперечной волны отвечает спаданию и минимуму при низких температурах. Для объяснения такого эффекта необходимо детально учесть зависимость коэффициента поглощения от различных компонент тензора деформационного потенциала, что и сделано в формуле (3). Конкретный анализ формул данной теории показывает, что величина входящей в коэффициент поглощения комбинации компонент деформационного потенциала определяет знак изменения коэффициента поглощения относительно значения при самой низкой температуре, т.е. общий характер (возрастание или спадание) температурной зависимости. В частности, если считать, что компоненты Λ^1 и Λ^2 положительны и для актуальных значений квантовых чисел $\Lambda^1 > \Lambda^2$, то коэффициент поглощения возрастает с температурой, как наблюдается в кристаллах с примесями железа. Если же, в основном, наоборот $\Lambda^2 > \Lambda^1$, то это отвечает спаданию коэффициента поглощения с температурой, т.е. поведению, наблюдающемуся в кристаллах с примесями кобальта. Возможны и другие особенности соотношений компонент деформационного потенциала или их структуры, приводящие к таким же закономерностям. При тех же условиях, когда наблюдается начальное возрастание с ростом температуры, взаимодействие звука с электронами гибридных состояний приводит к максимуму коэффициента поглощения, а в случае спадания с ростом температуры возникает минимум. Таким образом, теория позволяет объяснить обе наблюдающиеся закономерности, и в итоге можно видеть, что полученный экспериментальный факт существования двух типов зависимостей демонстрирует новые возможности изучения электронных состояний с помощью применения ультразвука.

Далее следует конкретизировать формулу (3) применительно к электронам гибридных состояний и произвести упрощения, позволяющие выполнить

количественную интерпретацию температурных зависимостей. Выполняя при этом преобразования, аналогичные проведенным в работе [12], мы изложим лишь их основные моменты. Электронные гибридные состояния рассматриваемого типа характеризуются электронной плотностью, содержащей два вклада, отвечающие локализации и свободному движению. Этим вкладам соответствуют слагаемые в энергетической плотности состояний, причем доля локализации имеет вид узкого максимума, сосредоточенного в окрестности энергии ε_r донорного энергетического уровня. Здесь следует отметить, что в отличие от примесного атома железа, имеющего один донорный электрон, примесный атом кобальта имеет два донорных электрона и два донорных энергетических уровня. Однако данные по температурным зависимостям различных величин свидетельствуют, что два упомянутых уровня в кристаллах селенида ртути с примесями кобальта расположены достаточно близко, так что при рассмотрении таких зависимостей могут рассматриваться как один, занятый двумя электронами [11]. Именно такая аппроксимация нами и принимается. Учитывая изложенное, заменяем в выражении (3) суммирование по квантовым числам интегрированием по энергии с соответствующими плотностями состояний. В качестве главного предположения, обеспечивающего описание температурной аномалии, принимаем, что из матричных элементов деформационного потенциала основной вклад вносят те, которые отвечают переходам из компоненты свободного движения в локализованную, и наоборот. Значения этих компонент считаем константами, при этом полагая, что величина $\Lambda^1(\Lambda^1 - \Lambda^2)$, согласно изложенному выше, является отрицательной; такая аппроксимация предназначена для описания аномалии и непригодна для рассмотрения широкого интервала температур. Учитываем, кроме того, малость энергии перехода, позволяющей ввести вместо разности функций распределения производную функции распределения, а также возможность заменить одну из энергий на энергию донорного уровня, выполнив отдельно интегрирование вклада в плотность состояний, связанного с эффектом от локализации. В итоге выражение для коэффициента поглощения медленной поперечной волны записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \alpha_{12} &= \alpha_0 \int d\varepsilon \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} \frac{\gamma}{(\varepsilon - \varepsilon_r)^2 + \gamma^2} \\ &= -\alpha_0 \int dx \frac{1}{[2 \operatorname{ch}(x/2)]^2 (xT + \varepsilon_0)^2 + \gamma^2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Пределы интегрирования по энергии в этой формуле ограничены интервалом гибридизации электронных состояний $\varepsilon_r - \Gamma < \varepsilon < \varepsilon_r + \Gamma$; $\varepsilon_0 = \varepsilon_F - \varepsilon_r$; константа α_0 считается положительной. Результат подгонки теоретической зависимости, определяемой формулой (4), к экспериментальной для разных концентраций примеси кобальта показан на рис. 4. К теоретической формуле (4) при подгонке температурной зависимости добавлялся

вклад в виде линейной функции, описывающей в рассматриваемом интервале температур поглощение нелегированного кристалла. Наклон прямой определялся из

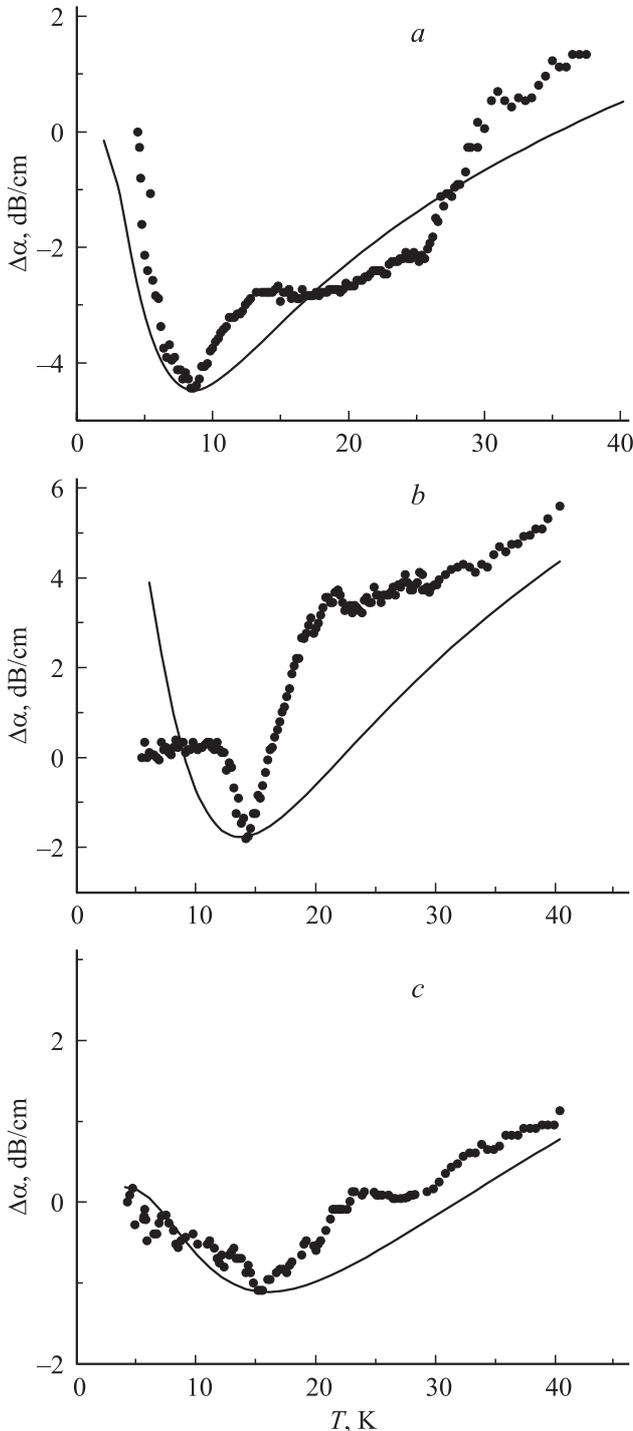


Рис. 4. Температурные зависимости изменения коэффициента поглощения медленной поперечной волны в кристаллах HgSe:Co, полученные из эксперимента (кружки) с концентрацией Co: $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (a), $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (b), $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (c), и рассчитанные по формуле (4) (сплошные линии) со следующими параметрами: $\Gamma = 40$, $\gamma = 0.2$, $\epsilon_0 = 14$ (a), $\epsilon_0 = 22$ (b), $\epsilon_0 = 33$ (c).

экспериментальной зависимости коэффициента поглощения для нелегированного кристалла, а константы в добавочном вкладе подбирались в ходе подгонки для разных концентраций. Итогом выполненной количественной интерпретации обнаруженной аномалии стало объяснение существования и определение положения температурных минимумов коэффициента поглощения. Положение минимума оказалось однозначно определенным расположением энергии Ферми внутри резонансного интервала (величиной ϵ_0), т. е. с концентрацией донорных электронов и тем самым с концентрацией примесей. Полученные значения величины ϵ_0 в минимумах для трех концентраций расположены в интервале 14–31 К и согласуются со значениями, отвечающими интервалу гибридизации, согласно существующим представлениям [11]. Также согласуется с известными данными и полученный вывод о том, что величина параметра Γ , характеризующего протяженность интервала гибридизации, превышает 40 К. Важный новый результат состоит в определении параметра $\gamma = 0.2$ К, характеризующего частоту релаксации электронной системы гибридизированных состояний. Форму аномальных зависимостей в деталях воспроизвести не удастся по понятным причинам - неточный учет энергетической зависимости деформационного потенциала и электронной плотности гибридизированных состояний. Однако количественное объяснение существования минимума и связи его положения с расположением уровня Ферми в интервале гибридизации может служить убедительным обоснованием справедливости предложенной интерпретации температурной аномалии коэффициента поглощения медленной поперечной звуковой волны в кристалле селенида ртути с примесями кобальта.

4. Заключение

Исследование температурных зависимостей коэффициента поглощения ультразвука в кристаллах HgSe:Co показало, что наблюдаемые аномалии поглощения медленной поперечной волны в интервале температур 10–20 К связаны с проявлением гибридизации примесных d -состояний в полосе проводимости кристалла. Сравнение экспериментальных зависимостей с теоретическими подтвердило обоснованность предложенной интерпретации и позволило оценить параметры гибридизированных состояний.

Список литературы

- [1] T. Dietl. Nature Mater. **9**, 965 (2010).
- [2] M. Tanaka, S. Ohya, P.N. Hai. Appl. Phys. Rev. **1**, 011 102 (2014).
- [3] В.И. Окулов. ФНТ **30**, 1194 (2004).
- [4] 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).

- [5] В.И. Окулов, Е.А. Памятных, В.П. Силин. ФНТ **35**, 891 (2009).
- [6] В.И. Окулов, В.В. Гудков, И.В. Жевстовских, А.Т. Лончаков, Л.Д. Паранчич, С.Ю. Паранчич. ФНТ **37**, 443 (2011).
- [7] 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).
- [8] А.Т. Лончаков, В.И. Окулов, Т.Е. Говоркова, М.Д. Андрийчук, Л.Д. Паранчич. Письма в ЖЭТФ **96**, 444 (2012).
- [9] V.V. Gudkov, J.V. Gavenda. Magnetoacoustic polarization phenomena in solids. Springer-Verlag, N. Y. (2000). 218 p.
- [10] 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).
- [11] В.И. Окулов, Г.А. Альшанский, Т.Е. Говоркова, А.Т. Лончаков, К.А. Окулова, Е.А. Памятных, Л.Д. Паранчич, С.М. Подгорных. ФММ **113**, 347 (2012).
- [12] В.И. Окулов, В.В. Гудков, Т.Е. Говоркова, И.В. Жевстовских, А.Т. Лончаков, С.Ю. Паранчич. ФТТ **49**, 1971 (2007).