

Низкотемпературная аномалия вклада в теплоемкость гибридизированных электронных состояний на примесях переходного элемента

В.И. Окулов, А.Т. Лончаков, Т.Е. Говоркова, К.А. Окулова, С.М. Подгорных

Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620990, Россия
E-mail: okulov@imp.uran.ru

Л.Д. Паранчич, С.Ю. Паранчич

Черновицкий национальный университет, ул. Коцюбинского, 2, г. Черновцы, 58012, Украина

Статья поступила в редакцию 12 июля 2010 г.

В температурной зависимости электронной теплоемкости селенида ртути с примесями железа малой концентрации обнаружен аномальный немонотонный вклад, который объясняется проявлением гибридизированных электронных состояний на донорных примесях. Показано, что наблюдаемый эффект описывается теорией электронной теплоемкости, развитой на основе квантового ферми-жидкостного подхода с учетом локализации и межэлектронного взаимодействия. В результате выполненной количественной интерпретации экспериментальных зависимостей определены значения параметров гибридизированных состояний, согласующиеся с уже известными из других экспериментов. Кроме того, найден новый параметр, характеризующий взаимодействие электронов в гибридизированных состояниях.

У температурній залежності електронної теплоємності селеніду ртуті з домішками заліза малої концентрації виявлено аномальний немонотонний внесок, який пояснюється проявом гібридизованих електронних станів на донорних домішках. Показано, що ефект, який спостерігається, описується теорією електронної теплоємності, що розвинуто на основі квантового фермі-рідинного підходу з урахуванням локалізації та міжелектронної взаємодії. У результаті виконаної кількісної інтерпретації експериментальних залежностей визначено значення параметрів гібридизованих станів, що узгодяться із вже відомими з інших експериментів. Визначено новий параметр, що характеризує взаємодію електронів у гібридизованих станах.

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

Ключевые слова: полупроводники, примеси переходных элементов, гибридизированные электронные состояния, электронная теплоемкость.

Введение

Определение закономерностей формирования и особенностей электронной структуры примесей переходных элементов относится к кругу самых актуальных проблем физики легированных полупроводников. Потребность в постановке связанных с этим задач обусловлена необходимостью обоснованного описания характерных явлений (электронной локализации, спинового упорядочения и других) как в разбавленных, так и в концентрированных полупроводниковых системах данного типа, которые стали передовыми объектами

физических исследований и технических приложений. В ходе исследований в этой области по существу реализуется описание интеграции электронных оболочек атомов примеси и кристалла-матрицы. Важным аспектом такой интеграции является появление гибридизированных состояний, электронная плотность в которых частично локализована на ионе примеси и вместе с тем однородно распределена по кристаллу. Гибридизированные состояния в полосе проводимости кристалла рассмотрены в работах [1] на основе теории резонансного рассеяния применительно к описанию их прояв-

лений в электронных свойствах. Экспериментальные исследования аномальных низкотемпературных примесных явлений [2,3] привели к обнаружению эффектов гибридизации такого рода. Эксперименты были проведены на кристаллах селенида ртути с примесями железа и других переходных элементов — объектах, на которых затем наблюдалась определенная совокупность различных эффектов той же природы [4–6]. До последнего времени, однако, не исследовались вклады от электронных гибридизированных состояний в термодинамические величины — теплоемкость и модули упругости. Теоретическое изучение магнитной восприимчивости [7] показало, что из-за локализации электронов в гибридизированных состояниях оказывается существенной роль межэлектронного (ферми-жидкостного) взаимодействия в аномалиях температурных и концентрационных зависимостей. Стало ясным, что того же следует ожидать и для всей совокупности термодинамических величин, изучение низкотемпературных особенностей которых представляет, таким образом, особый интерес. Необходимая для решения связанных с этим проблем формулировка полной теории, описывающей роль межэлектронного взаимодействия в низкотемпературной термодинамике квантовой электронной системы, была изложена в статье [8]. Цель настоящей работы состоит в исследовании проявлений вклада электронных гибридизированных состояний в температурную зависимость теплоемкости кристаллов селенида ртути с примесями железа. На основе исходной формулы для электронной теплоемкости, полученной в рамках квантового ферми-жидкостного подхода, в работе предсказывается немонотонность температурной зависимости вклада электронов гибридизированных состояний и показана возможность ее значительной модификации межэлектронным взаимодействием. В проведенных экспериментах выделен электронный примесный вклад в теплоемкости кристаллов селенида ртути с примесями железа и обнаружен максимум в его температурной зависимости. Форма максимума соответствует теоретическим предсказаниям. В итоге выполненной количественной интерпретации экспериментальных зависимостей найдены значения параметров гибридизированных состояний, которые согласуются с известными из других экспериментов. Кроме того, определен параметр, характеризующий межэлектронное взаимодействие.

Теория температурной зависимости электронной теплоемкости

Приведем сначала исходные соотношения в теоретическом описании температурной зависимости теплоемкости электронной системы на основе квантового ферми-жидкостного подхода [8]. В рамках справедливости положения об одночастичном характере слабозбуж-

денных состояний системы N электронов рассматриваем одночастичные состояния с квантовыми числами ν и энергиями ε_ν при постоянном объеме V в условиях малости температуры T (в энергетических единицах) по сравнению с химическим потенциалом ζ . Согласно определению теплоемкости при постоянном объеме

$$c = T(dS / dT), \quad (1)$$

исходными при ее вычислении являются формулы для энтропии:

$$\begin{aligned} S &= -\sum_{\nu} [f_{\nu} \ln f_{\nu} + (1 - f_{\nu}) \ln(1 - f_{\nu})] = \\ &= -\sum_{\nu} [-f_{\nu}(\varepsilon_{\nu} - \zeta) / T + \ln(1 - f_{\nu})], \end{aligned} \quad (2)$$

и функции распределения одночастичных электронных состояний:

$$f_{\nu} = \{1 + \exp[(\varepsilon_{\nu} - \zeta) / T]\}^{-1}, \quad (3)$$

а также уравнение для химического потенциала ζ :

$$\sum_{\nu} f_{\nu} = N. \quad (4)$$

Производная энтропии по температуре вычисляется с учетом того, что из-за межэлектронного взаимодействия энергия ε_{ν} является функционалом от функции распределения f_{ν} , и равенство (3) представляет собой функциональное уравнение для f_{ν} . При этом, согласно выражению

$$\begin{aligned} Tdf_{\nu} / dT &= -(\partial f_{\nu} / \partial \varepsilon_{\nu})\{(\varepsilon_{\nu} - \zeta) - T(d\varepsilon_{\nu} / dT) + \\ &+ [1 - (d\varepsilon_{\nu} / d\zeta)]T(d\zeta / dT)\} \equiv -f'_{\nu}[E_{\nu} + I_{\nu}T(d\zeta / dT)], \end{aligned} \quad (5)$$

вводятся величины E_{ν} и I_{ν} , определяемые интегральными уравнениями:

$$E_{\nu} = \varepsilon_{\nu} - \zeta + \sum_{\nu'} F(\nu, \nu') f'_{\nu'} E_{\nu'}, \quad (6)$$

$$I_{\nu} = 1 + \sum_{\nu'} F(\nu, \nu') f'_{\nu'} I_{\nu'}, \quad (7)$$

ядром которых является функция ферми-жидкостного взаимодействия

$$F(\nu, \nu') = \delta\varepsilon_{\nu} / \delta f_{\nu'} \quad (8)$$

В итоге общая формула для электронной теплоемкости записывается следующим образом:

$$c = -(1/T) \sum_{\nu} f'_{\nu}(\varepsilon_{\nu} - \zeta)[E_{\nu} + I_{\nu}T(d\zeta / dT)], \quad (9)$$

а содержащаяся в ней производная химического потенциала находится из уравнения (4):

$$\sum_{\nu} f_{\nu}'[E_{\nu} + I_{\nu}T(d\zeta / dT)] = 0. \quad (10)$$

Совокупность равенств (6)–(10) служит основой для теоретического описания температурной зависимости теплоемкости системы электронов при условии ее слабого возбуждения, т.е. малости тепловой энергии электрона по сравнению с энергией Ферми. Рассматриваемая система в данном подходе характеризуется спектром энергий ε_{ν} и функцией ферми-жидкостного взаимодействия $F(\nu, \nu')$, определенными для всех одночастичных состояний при слабом возбуждении этой системы. Сами функции ε_{ν} и $F(\nu, \nu')$, согласно принятому подходу, считаются функционалами функции распределения, однако учет связанных с этим температурных зависимостей в формуле (9), хотя и возможен, но, как правило, не требуется (что относится и к нашей задаче) в силу существования упомянутого малого параметра. Иными словами, в равенствах (6)–(10) можно считать, что ε_{ν} и $F(\nu, \nu')$, зависят лишь от состояний электронов при $T = 0$.

Для проведения дальнейших вычислений следует преобразовать суммирование по квантовым числам ν к интегрированию по энергии ε . Рассмотрим формулу (9) для теплоемкости единицы объема применительно к одной изотропной энергетической полосе проводимости с плотностью состояний $g_c(\varepsilon)$. Донорный примесный энергетический уровень внутри данной полосы приводит к существованию гибридизированных электронных состояний в интервале энергий шириной 2Γ в окрестности резонансной энергии ε_r . В соответствии с этим в указанном интервале плотность состояний, наряду с величиной $g_c(\varepsilon)$, отвечающей вкладу однородной электронной плотности, содержит дополнительное слагаемое $g_i(\varepsilon)$, которое отражает частичную локализацию электронов в гибридизированных состояниях. Это слагаемое имеет вид лоренцевского пика вблизи энергии ε_r , а простая его аппроксимация во всем интервале гибридизации записана в работе [1] следующим образом:

$$g_i(\varepsilon) = n_d(\Delta / \pi) \{ [(\varepsilon - \varepsilon_r)^2 + \Delta^2]^{-1} + (1 / \Gamma \Delta) [(\pi / 2 - \arctg(\Gamma / \Delta))] \} \approx n_d(\Delta / \pi) \{ [(\varepsilon - \varepsilon_r)^2 + \Delta^2]^{-1} + \Gamma^{-2} \},$$

$$\varepsilon_r - \Gamma < \varepsilon < \varepsilon_r + \Gamma. \quad (11)$$

Параметры Δ и Γ удовлетворяют неравенствам $\Delta \ll \Gamma \ll \varepsilon_r$. Интеграл от функции $g_i(\varepsilon)$ по интервалу гибридизации ($\varepsilon_r - \Gamma$, $\varepsilon_r + \Gamma$) равен $n_d = zn_i$ — концентрации донорных электронов (числу донорных состояний, вносимых примесными атомами) и, таким образом, совпадает с концентрацией примесей n_i , если атом примеси вносит один электрон, а не большее число электронов z .

Согласно формуле (9), теплоемкость может быть выражена через величины E_{ν} и I_{ν} , усредненные по состояниям с одинаковой энергией. Для гибридизированных состояний при этом вводятся функции $E_c(\varepsilon)$, $I_c(\varepsilon)$ и $E_i(\varepsilon)$, $I_i(\varepsilon)$, относящиеся соответственно к однородным и локализованным вкладам с энергией ε , и теплоемкость записывается следующим образом:

$$c = (1 / T) \int d\varepsilon [-f'(\varepsilon)] (\varepsilon - \zeta) \{ E_c(\varepsilon) + E_i(\varepsilon) + [I_c(\varepsilon) + I_i(\varepsilon)] T(d\zeta / dT) \}, \quad (12)$$

$$\int d\varepsilon [-f'(\varepsilon)] \{ E_c(\varepsilon) + E_i(\varepsilon) + [I_c(\varepsilon) + I_i(\varepsilon)] T(d\zeta / dT) \} = 0. \quad (13)$$

Уравнения для введенных четырех функций могут быть получены из уравнений (6) и (7). Для упрощения прием приближение, состоящее в замене функции ферми-жидкостного взаимодействия на функции, полученные ее усреднением по состояниям с заданной энергией подобно тому, как это сделано выше в соотношениях, в которых такого рода замена не была связана с приближениями. Производя упомянутое усреднение по обоим наборам квантовых чисел, получаем четыре функции, две из которых ($\varphi_c(\varepsilon, \varepsilon')$ и $\varphi_i(\varepsilon, \varepsilon')$) относятся соответственно к однородным и локализованным компонентам состояний, а две другие ($\varphi_{ci}(\varepsilon, \varepsilon')$ и $\varphi_{ic}(\varepsilon, \varepsilon')$) описывают смешивание компонент из-за взаимодействия между электронами. После этого имеем следующую систему уравнений, дополняющую выражение для теплоемкости и уравнение (13):

$$E_c(\varepsilon) = g_c(\varepsilon)(\varepsilon - \zeta) + g_c(\varepsilon) \int d\varepsilon' f'(\varepsilon') \times [\varphi_c(\varepsilon, \varepsilon') E_c(\varepsilon') + \varphi_{ci}(\varepsilon, \varepsilon') E_i(\varepsilon')], \quad (14)$$

$$E_i(\varepsilon) = g_i(\varepsilon)(\varepsilon - \zeta) + g_i(\varepsilon) \int d\varepsilon' f'(\varepsilon') \times [\varphi_i(\varepsilon, \varepsilon') E_i(\varepsilon') + \varphi_{ic}(\varepsilon, \varepsilon') E_c(\varepsilon')], \quad (15)$$

$$I_c(\varepsilon) = g_c(\varepsilon) + g_c(\varepsilon) \int d\varepsilon' f'(\varepsilon') \times [\varphi_c(\varepsilon, \varepsilon') I_c(\varepsilon') + \varphi_{ci}(\varepsilon, \varepsilon') I_i(\varepsilon')], \quad (16)$$

$$I_i(\varepsilon) = g_i(\varepsilon) + g_i(\varepsilon) \int d\varepsilon' f'(\varepsilon') \times [\varphi_i(\varepsilon, \varepsilon') I_i(\varepsilon') + \varphi_{ic}(\varepsilon, \varepsilon') I_c(\varepsilon')]. \quad (17)$$

Интегралы по энергии в приведенных равенствах распространяются на интервал, задаваемый плотностью состояний.

В начале анализа температурной зависимости теплоемкости обсудим результаты, относящиеся к интервалу предельно низких температур, отвечающих малости тепловой энергии по сравнению не только с энергией Ферми и масштабом изменения плотности состояний $g_c(\varepsilon)$, но и с малой шириной Δ пика функции $g_i(\varepsilon)$. В этом пределе можно разложить хорошо известным способом интегралы с производной функции Ферми по малым параметрам — отношениям теп-

ловой энергии к упомянутым масштабам, получив в итоге последовательное разложение теплоемкости по степеням температуры. Первым членом этого разложения является известное выражение для электронной теплоемкости, линейное по температуре и пропорциональное полной плотности состояний $g(\varepsilon_F)$. Ферми-жидкостное взаимодействие не оказывает влияния на теплоемкость в этом приближении. Кроме того, нужно отметить, что если в исходных формулах для теплоемкости аппроксимировать функцию ферми-жидкостного взаимодействия константой, как это обычно делается, то она не войдет ни в выражение, получающееся из формулы (12), ни в производную $d\zeta/dT$. Таким образом, влияние ферми-жидкостного взаимодействия проявляется в низкотемпературном разложении теплоемкости, лишь начиная с члена, пропорционального T^3 , и лишь при учете энергетической зависимости функции взаимодействия. В этом отражается возможность перераспределения энергии при участии межэлектронного взаимодействия в тепловых процессах. Для дальнейшего обсуждения качественных особенностей низкотемпературного разложения теплоемкости приведем простой результат ее вычисления без учета вкладов локализации, т.е. в условиях, когда энергия Ферми находится вне интервала гибридизации состояний. Этот результат получается при аппроксимации функции ферми-жидкостного взаимодействия ее первыми членами разложения в ряд Тейлора около $\varepsilon = \zeta$ по обоим аргументам и имеет вид

$$c_c = c_0 / (1 + \Phi c_0 T) \approx (1/T) \times [k_2 g_c + (1/2)k_4 g_c'' - 3k_2^2 (g_c'^2 / g_c)] [1 + \Phi g_c k_2]^{-1}. \quad (18)$$

Первое равенство здесь наглядно показывает простейшую форму ферми-жидкостной перенормировки теплоемкости, в нем c_0 — теплоемкость без учета взаимодействия и формально для любой температуры, хотя использованная аппроксимация для $\varphi_c(\varepsilon, \varepsilon')$ может быть обоснована, конечно, лишь для низких температур. Ферми-жидкостный параметр Φ определен в рамках данной аппроксимации как производная функции $\varphi_c(\varepsilon, \varepsilon')$:

$$\Phi = \partial^2 \varphi_c(\varepsilon, \varepsilon') / \partial \varepsilon \partial \varepsilon', \quad (19)$$

взятая при $\varepsilon = \zeta$, $\varepsilon' = \zeta$. Второе из приведенных равенств в (18) представляет собой низкотемпературное разложение теплоемкости с точностью до кубических членов: g_c , g_c' , g_c'' — плотность состояний $g_c(\varepsilon)$ и ее производные при $\varepsilon = \varepsilon_F$; коэффициенты

$$k_n = \int dE E^n \{T[2\text{ch}(E/2T)]^2\}^{-1}, \quad (20)$$

равны: $k_2 = (\pi T)^2/3$, $k_4 = 7(\pi T)^4/15$. Ферми-жидкостный вклад во втором равенстве в (18) лишь условно оставлен в виде знаменателя, который следовало бы

записать в линейном по $\Phi g_c k_2$ виде. Числитель совпадает с известным выражением для теплоемкости электронов проводимости c_0 . Полученная формула естественно подтверждает, что параметрами низкотемпературного разложения являются отношения тепловой энергии к характерным масштабам изменения плотности состояний и ферми-жидкостной функции. Если эти масштабы порядка энергии Ферми, то на всем интервале температур электронная теплоемкость описывается степенными температурными зависимостями вида (18). Аномалии, отклонения от степенных зависимостей, возникают при расположении энергии Ферми в окрестностях каких-либо особенностей, резких изменений плотности электронных состояний. В частности, аномалии теплоемкости электронов в гибридных состояниях могут происходить от пика плотности состояний в интервале гибридизации. Если $T \ll \Delta$, то в интервале гибридизации в формуле для теплоемкости к разложению (18) просто добавятся слагаемые со степенями (T/Δ) , но при $T \sim \Delta$ следует ожидать упомянутых аномалий температурной зависимости. Обнаружение таких аномалий и является целью настоящей работы.

Аппроксимация для описания температурной зависимости теплоемкости электронов в гибридизированных состояниях

На основе исходных определений (12), (13) и уравнений (14)–(17) сформулируем упрощающие предположения, которые позволяют получить приближенную формулу, описывающую аномальную температурную зависимость теплоемкости электронов в гибридизированных состояниях. Прежде всего, будем учитывать вклад свободного движения электронов только в основном, линейном по температуре приближении. Другое и главное допущение состоит в том, что резкой энергетической зависимостью в интервале гибридизации обладает только плотность состояний $g_i(\varepsilon)$, но не функции ферми-жидкостного взаимодействия, которые в данном интервале энергий можно считать в первом приближении константами. На настоящий момент нет соображений, которые указывали бы на существенную погрешность в таком допущении. Принимая изложенные предположения и вводя вместо ферми-жидкостных функций константы φ_c , φ_i , $\varphi_{ic} = \varphi_{ci}$, получаем следующую формулу для теплоемкости электронов в гибридизированных состояниях:

$$c = (\pi^2/3)g_c T + (1/T)g_c \times \{K_2 - K_1^2(1+A)[1+(1+A)K_0]^{-1}\}. \quad (21)$$

В этой формуле введена константа ферми-жидкостного взаимодействия

$$A = [\varphi_i + \varphi_c - 2\varphi_{ci}]g_c \quad (22)$$

и интегралы, описывающие температурную зависимость,

$$K_n = (n_d T^n \Delta / \pi g_c) \int dx x^n [2\text{ch}(x/2)]^{-2} \times \{[(\epsilon_0 + Tx)^2 + \Delta^2]^{-1} + \Gamma^{-2}\}, \quad (23)$$

где $\epsilon_0 = \epsilon_F - \epsilon_r$, и интегрирование по x выполняется от $(-\Gamma - \epsilon_0)/T$ до $(\Gamma - \epsilon_0)/T$. В дальнейшем применении формулы (21) считаем, что $\epsilon_0 > 0$, т.е. пик плотности состояний заполнен более чем наполовину.

Слагаемые, содержащие функции K_n , описывают вклад локализации гибридизированных состояний в теплоемкость. Если $\epsilon_0 = 0$ (энергия Ферми совпадает с резонансной энергией), то $K_1 = 0$ и оставшееся слагаемое с K_2 отвечает известному общему виду аномальной добавки к теплоемкости от особенности плотности состояний электронов проводимости с энергией Ферми при конкретной форме особенности в виде лоренцевского пика. В актуальном для нас случае $\epsilon_0 > 0$ с возрастанием температуры сначала теплоемкость растет, потому что возбуждается все большее число электронов из пика плотности состояний под границей заполнения, а затем рост сменяется падением, поскольку число возбужденных электронов уменьшается. Согласно такой качественной картине и графикам, построенным по формуле (21), температурная зависимость теплоемкости имеет немонотонный характер с максимумом вблизи центра интервала температур от 0 до ϵ_0 . Предсказываемая теорией высота максимумов вместе с энергией ϵ_0 практически линейно смещается с ростом концентрации донорных электронов n_d . Проявления ферми-жидкостного взаимодействия электронов в гибридизированных состояниях, описываемого параметром A , отражаются на форме максимума и других характерных чертах температурной зависимости теплоемкости. При этом величина параметра A не имеет каких-либо обоснованных существенных ограничений, в частности, потому, что является комбинацией параметров, характеризующих качественно различные явления свободного движения и локализации.

Экспериментальные данные по низкотемпературной теплоемкости селенида ртути с примесями железа

Примесный вклад в теплоемкость селенида ртути, легированного железом, исследовался ранее [9,10] для кристаллов с концентрацией примесей выше $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Наблюдавшиеся при таких концентрациях закономерности не относятся к кругу рассматриваемых в настоящей работе. Проявления электронных гибридизированных состояний на примесях железа наблюдались в температурных и концентрационных зависимостях термодинамических и кинетических величин при более низких концентрациях примесей в интервале темпера-

тур от 2 до 30 К [2–6]. С целью обнаружения такого рода проявлений в теплоемкости нами проведены ее измерения на чистом кристалле HgSe и кристаллах HgFeSe с концентрацией примесей железа от $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ до $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ в указанном интервале температур. Согласно известным данным по холловской концентрации электронов, подтвержденным в работах [2,4], примесный атом железа отдает в полосу проводимости один донорный электрон, так что концентрация донорных электронов n_d в кристаллах HgFeSe совпадает с концентрацией примесей железа n_{Fe} .

Теплоемкость монокристаллов измерялась в центре магнитометрии ИФМ УрО РАН с помощью специальной опции на установке PPMS-9 (Physical Properties Measurements System) фирмы «Quantum Design» на образцах массой 40–60 мг с размерами $\approx 2 \times 2 \times 2$ мм. В основу методики измерений положен релаксационный метод. Относительная погрешность измерения теплоемкости при низких температурах не превышала 2%. Дополнительный вклад в теплоемкость c от примесей железа определялся из экспериментальных данных как разность

$$c = c_{\text{imp}} - c_{\text{latt}} \quad (24)$$

теплоемкостей легированного железом (c_{imp}) и чистого (c_{latt}) селенида ртути. Такой примесный вклад удалось выделить лишь для кристаллов с концентрацией примесей $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и большей этого значения. Полученные данные для трех образцов приведены на рис. 1 (исходные температурные зависимости) и рис. 2 (выделенные примесные вклады).

Результаты экспериментов показали, что примесная часть теплоемкости кристаллов HgFeSe имеет заметную величину при температурах, не превышающих 10–15 К. При этом в ее температурной зависимости наблюдается четко выраженная немонотонность —

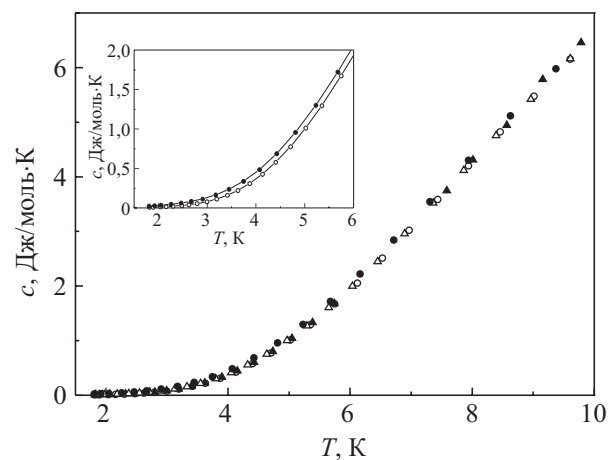


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости образцов HgFeSe при разных концентрациях примеси железа n_{Fe} , см^{-3} : 0 (○); $2 \cdot 10^{19}$ (▲); $1 \cdot 10^{20}$ (△); $4 \cdot 10^{20}$ (●).

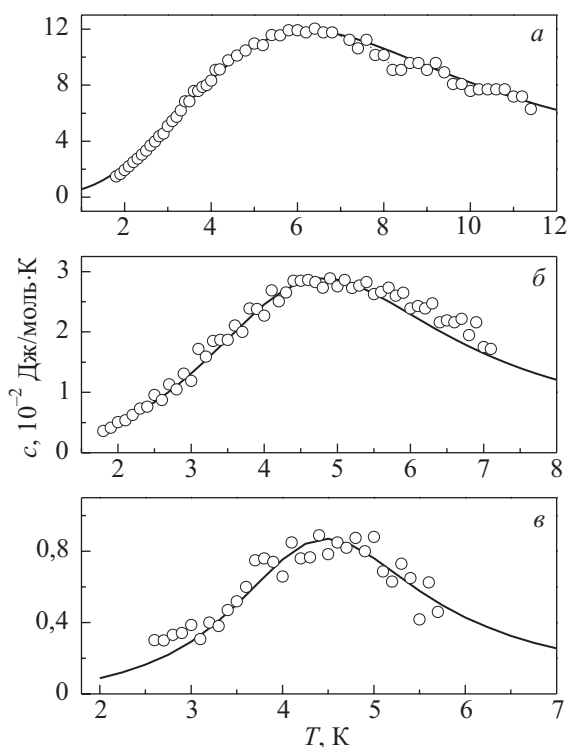


Рис. 2. Температурная зависимость примесного вклада в теплоемкость для образцов HgFeSe, определенного по формуле (24), при разных концентрациях примеси железа n_{Fe} , см⁻³: $4 \cdot 10^{20}$ (а), $1 \cdot 10^{20}$ (б), $2 \cdot 10^{19}$ (в). Сплошные кривые получены подгонкой теоретических зависимостей, описываемых формулой (21), с параметрами, указанными в тексте.

максимум при температурах T_{max} от 4,5 до 6,5 К (рис. 2). Одна из возможных причин наблюдаемого максимума c могла быть связана с вкладом низкотемпературных возбуждений ионных остовов примесей железа (вкладом Шоттки). Однако обнаруженное на опыте возрастание T_{max} с ростом концентрации железа не может отвечать данному механизму, предполагающему фиксированную энергию возбуждения, а значит, и связанную с ней температуру максимума. Поэтому дополнительный аномальный вклад в теплоемкость, обнаруженный нами в кристаллах HgFeSe, следует связать с проявлением электронных гибридных состояний. Фононный вклад в аномалии тепловых явлений, обусловленный гибридизацией электронных состояний, может стать заметным, скорее всего, при температурах выше 10 К, о чем свидетельствуют данные по фононной теплопроводности селенида ртути с примесями железа [6].

Аномалия температурной зависимости теплоемкости обнаружена в том же температурном интервале, в котором наблюдаются аномалии других физических свойств кристаллов HgFeSe, связываемые с проявлениями гибридных состояний. Поскольку известно, что для всех исследуемых образцов энергия Ферми нахо-

дится выше резонансной энергии, то наблюдаемый максимум теплоемкости может отвечать тому максимуму, который предсказывается изложенной выше теорией. Таким образом, есть серьезные основания для того, чтобы связать наблюдавшиеся примесные вклады в теплоемкость с эффектами электронных гибридных состояний. Подтверждение этому получено после проведения детального количественного сопоставления наблюдаемых температурных зависимостей с предсказываемыми теорией.

Количественная интерпретация температурной зависимости примесной теплоемкости как вклада электронных гибридных состояний

Нами выполнена подгонка теоретической температурной зависимости, описываемой формулой (21), к полученным в экспериментах зависимостям, приведенным на рис. 2. Подгоночные кривые показаны на рис. 2 сплошными линиями. Подгоночными параметрами служили (кроме масштабного размерного множителя) величины (n_d / g_c) , A и ϵ_0 , а также параметры пика плотности состояний Δ и Γ . При этом использовалась информация, полученная из ранее проведенных экспериментов по наблюдению низкотемпературных аномалий различных зависимостей, связанных с проявлениями гибридных электронных состояний [4–6,11]. В соответствии с этой информацией параметр Δ при подгонке варьировался в пределах 3–5 К, параметр Γ — в пределах 30–100 К, а энергия ϵ_0 — в пределах 5–15 К. Некоторая трудность возникла с ранее не определявшейся величиной (n_d / g_c) . Теоретическую оценку для этой величины нетрудно получить, поскольку известны энергия Ферми и концентрация донорных электронов. С учетом того, что концентрация n_d отличается от полной концентрации электронов, определяющей энергию Ферми, на концентрацию собственных доноров кристалла, можно было ожидать для (n_d / g_c) значений, близких к $1 \cdot 10^3$ К. Однако подгонка наших зависимостей с такими значениями (n_d / g_c) и разумными значениями других параметров не дала удовлетворительных результатов. Хорошее согласие теоретических зависимостей с экспериментальными получается при значительно меньших значениях (n_d / g_c) , оптимальным при этом оказывается $(n_d / g_c) = 150$ К. Причина такого несоответствия может быть связана с тем, что при теоретической оценке не учитывается существенная модификация плотности состояний g_c в интервале гибридизации, но для полного обоснования такого вывода требуется дополнительное исследование. С принятым значением $(n_d / g_c) = 150$ К при подгонке были получены $\Delta = 3,5$ К; $\Gamma = 40$ К и безразмерный параметр $A = -1,2$, характеризующий межэлектронное взаимодействие в гибридных состояниях. Полученные значения величины ϵ_0 воз-

растают с ростом концентрации примесей и равны соответственно 8,8, 9,4 и 12 К. Линейное по температуре слагаемое (теплоемкость электронов проводимости), как оказалось, практически не влияет на суммарную теплоемкость.

Характеризуя полученные результаты, следует, прежде всего, отметить, что при подгонке вполне надежно определяются основные параметры гибридизированных состояний ε_0 и Δ , значения которых хорошо согласуются с полученными в других экспериментах [4,11]. Согласие достигнуто также и в значении параметра Γ , который определяется во всех экспериментах с небольшой точностью, поскольку измеряемые величины зависят от него сравнительно слабо. Далее, впервые определен параметр A , характеризующий межэлектронное взаимодействие в гибридизированных состояниях. Важным является обнаруженный факт сильной чувствительности формы температурного максимума теплоемкости к величине A . Оказалось, что невозможно удовлетворительно согласовать характерные детали наблюдаемой формы экспериментальной кривой с теоретической зависимостью без учета влияния межэлектронного взаимодействия, даже значительно изменяя другие параметры. Другой существенный результат состоит в показанном на рис. 3 хорошем согласии с экспериментальными данными предсказываемых теорией линейных зависимостей энергии ε_0 и максимальных значений c_{\max} вклада в теплоемкость гибридизированных состояний от концентрации примесей. Значения подгоночных параметров определены нами с достаточной точностью в силу характерных особенностей теоретических зависимостей и других факторов, отвечающих выбранному подходу в интерпретации данных. Таким образом, в настоящей работе получено еще одно свидетельство существования гибридизированных электрон-

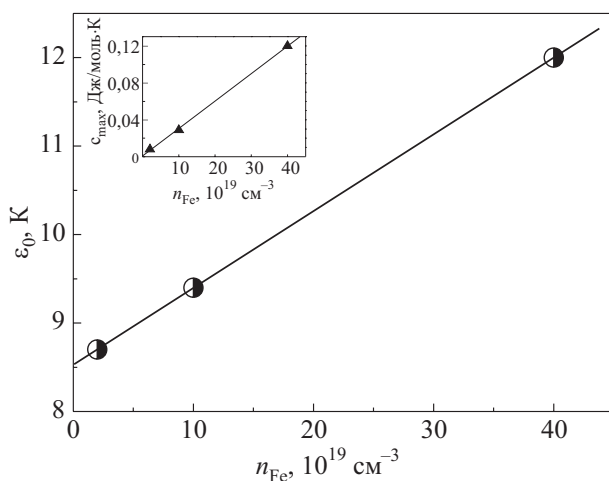


Рис. 3. Зависимость энергии ε_0 от концентрации примеси железа n_{Fe} . На вставке: зависимость величины максимума дополнительного вклада в теплоемкость c_{\max} от концентрации железа n_{Fe} .

ных состояний на примесях переходного элемента, и определен параметр, характеризующий взаимодействие электронов в таких состояниях.

Результаты и выводы

1. В работе развито теоретическое описание температурной зависимости вклада в теплоемкость электронов в гибридизированных состояниях на донорных примесях с учетом межэлектронного взаимодействия, описываемого введением трех констант.

2. Получены экспериментальные данные по температурным зависимостям примесного вклада в теплоемкость селенида ртути с примесями железа и дано обоснование того, что характерные максимумы в этих зависимостях при низких температурах обусловлены вкладом электронов в гибридизированных состояниях на донорных примесях.

3. Выполнена количественная интерпретация наблюдавшихся аномальных температурных зависимостей примесных вкладов в теплоемкость селенида ртути с примесями железа, на основе которой надежно подтверждены представления о физической природе этих зависимостей как проявлений электронных гибридизированных состояний на донорных примесях. Определен параметр, характеризующий межэлектронное взаимодействие в таких состояниях.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-02-01389) и программ: Отделения физических наук РАН (грант № 09-Т-2-1014) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (контракт № 02.740.11.0217).

1. В.И. Окулов, *ФНТ* **30**, 1194 (2004) [*Low Temp. Phys.* **30**, 897 (2004)]; *ФММ* **100**, 23 (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. В.И. Окулов, А.В. Королев, А.Т. Лончаков, А.В. Гергерт, Т.Е. Говоркова Л.Д. Сабирзянова, С.Ю. Паранчич, М.Д. Андрийчук, В.Р. Романюк, *ФНТ* **31**, 1143 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 872 (2005)].
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) [*Low Temp. Phys.* **33**, 207 (2007)].
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. А.Т. Лончаков, В.И. Окулов, С.Ю. Паранчич, *ФНТ* **35**, 92 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 71 (2009)].
7. В.И. Окулов, Е.А. Памятных, А.В. Гергерт, *ФММ* **101**, 11 (2006).
8. В.И. Окулов, Е.А. Памятных, В.П. Силян, *ФНТ* **35**, 891 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 702 (2009)].

9. A. Lewicki, J. Spałek, and A. Mycielski, *Solid State Phys.* **C20**, 2005 (1987).
10. A. Twardowski, *J. Appl. Phys.* **67**, 5108 (1990).
11. В.И. Окулов, В.В. Гудков, Т.Е. Говоркова, И.В. Жевстовских, А.Т. Лончаков, С.Ю. Паранчич, *ФТТ* **49**, 1971 (2007).

Low-temperature anomaly of contribution to heat capacity from hybridized electron states on transition element impurities

V.I. Okulov, A.T. Lonchakov, T.E. Govorkova,
K.A. Okulova, S.M. Podgornykh, L.D. Paranchich,
and S.Yu. Paranchich

The temperature dependence of electron specific heat of mercury selenide with iron impurities of low concentration has exhibited an anomalous nonmonotonic contribution, which is attributed to hybridized states on donor impurities. It is shown that the observed effect is described by the theory of electron

specific heat, developed on the basis of quantum Fermi-liquid approach with allowance for localization and electron-electron interaction. Quantitative interpretation of the experimental data has allowed us to determine the parameters of hybridized states, that agree with those, known from other experiments. We have also found a new parameter, characterizing electron-electron interaction in hybridized states.

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

Keywords: semiconductors, transition element impurities, hybridized electron states, electronic specific heat.