Письма в ЖЭТФ, том 81, вып. 2, с. 80 – 83 © 2005 г. 25 января

Экспериментальное обнаружение гибридизации электронных состояний примеси и полосы проводимости в системе HgSe:Fe

В. И. Окулов[1)], *Л. Д. Сабирзянова, Э. З. Курмаев, Л. Д. Финкельштейн, Р. Ф. Каримов*[+], *А. Мувес*[*2)], *С. Ю. Паранчич*[△]

Институт физики металлов Уральского отделения РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

[+]*Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan*

[*]*University of Saskatchewan, Department of Physics and Engineering Physics, Saskatoon, SK, S7N 5E2, Canada*

[△]*Черновицкий национальный университет, 58012 Черновцы, Украина*

Поступила в редакцию 13 декабря 2004 г.

Исследованы рентгеновские спектры поглощения донорными примесями железа в селениде ртути в интервале концентраций, в котором энергия Ферми электронов проводимости близка к энергии донорного d-уровня. При высокой концентрации примесей полученный спектр отвечает полностью заполненному донорному состоянию и совпадает со спектром иона двухвалентного железа, а с понижением концентрации наблюдается переход к состоянию промежуточного заполнения. Проведен количественный анализ спектров в модели, предполагающей существование смеси ионов, содержащих и не содержащих донорный электрон в связанном состоянии, и установлено значительное несоответствие такой модели полученным данным. В итоге показано, что наблюдаемая концентрационная зависимость рентгеновских спектров отвечает проявлению существенной гибридизации локализованных и делокализованных донорных электронных состояний в полосе проводимости.

PACS: 71.55.Gs, 78.70.Dm

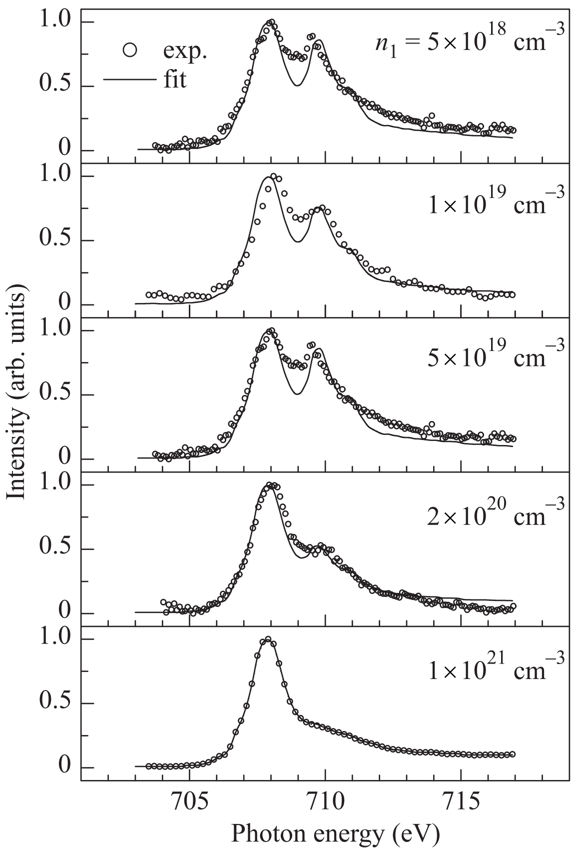
Цель настоящей работы состоит в том, чтобы продемонстрировать проявление в рентгеновских спектрах поглощения эффектов гибридизации электронных состояний на примеси переходного d-элемента с состояниями полосы проводимости полупроводника. Проблема выяснения роли гибридизации такого рода возникает при интерпретации определенных закономерностей электронных явлений, наблюдаемых в условиях, когда примесные уровни энергии попадают в полосу проводимости, что может реализоваться в узкощелевых и бесщелевых полупроводниках. Характерным объектом для исследований в этом направлении стал селенид ртути с примесями железа. Было установлено, что ионы Fe^{2+} в бесщелевом полупроводнике HgSe имеют донорный уровень, локализованный при энергии около 0.2 эВ выше края полосы проводимости [1 – 3]. Когда с ростом концентрации примесей n_i этот уровень достигается энергией Ферми электронов проводимости (при $n_i \sim 5 \cdot 10^{18}\,\text{см}^{-3}$), наблюдаются явления, связанные с таким резонансом. К ним относятся стабилизация концентрации электронов и максимум их подвижности с повышением концентрации примесей выше резонансного уровня. В большом числе исследований, обзор которых приведен в статьях [4, 5], при объяснении таких явлений гибридизация электронных состояний считалась несущественной. В соответствии с этим считалось, что в окрестности резонанса одновременно существуют примесные ионы Fe^{3+} и Fe^{2+}, соответственно отдавшие и не отдавшие электрон в полосу проводимости. В рамках данной концепции для объяснения наблюдаемых закономерностей приходилось принимать гипотезу об упорядочении примесной электронной плотности [6] и другие предположения, строгое обоснование которых затруднительно. С другой стороны, недавно в работах [7, 8] было показано, что основные резонансные эффекты могут быть последовательно объяснены именно гибридизацией электронных состояний, описываемой теорией резонансного рассеяния электронов проводимости на донорных примесях. Поэтому оказалось необходимым получение или обоснование отсутствия прямых экспериментальных свидетельств гибридизации. Рентгеновские спектры поглощения на примесях могут дать такого рода свидетельства. Ясно, что решение данной задачи имеет отношение к широкому кругу систем с примесными энергетическими уровнями в полосе проводимости.

[1)]e-mail: okulov@imp.uran.ru

[2)]A. Moewes.

Эксперименты по Fe L_3-спектрам рентгеновского поглощения были проведены на синхротроне в Беркли (ALS) на кристаллах селенида ртути с концентрациями примесей железа, начиная с резонансной. Fe L_3 ($2p_{3/2} \rightarrow 3d4s$-переход)-спектры поглощения измерены с энергетическим разрешением 0.8 эВ в режиме полного выхода электронов (TEY).

Полученные спектры приведены на рисунке. Обратимся прежде всего к данным, относящимся к максимальной концентрации 10^{21} см$^{-3}$. Такая концентрация на два порядка превосходит резонансную, и в этом случае следует ожидать, что электронные состояния на примесях по своим проявлениям практически не отличаются от связанных. Следовательно, надо полагать, что для данной концентрации наблюдаемый спектр отвечает иону Fe^{2+} при любом возможном характере состояний в резонансной области концентраций. Подтверждение именно такой интерпретации этого спектра получено нами с помощью анализа данных специально проведенного такого же эксперимента по рентгеновскому поглощению на кристаллах селенида цинка с примесями железа с концентрацией $6 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$. Согласно существующим представлениям, в селениде цинка примесные ионы железа находятся в состоянии Fe^{2+} и энергетический d-уровень расположен в запрещенной полосе энергий, то есть отвечает связанному состоянию [9].



Рентгеновские Fe L_3-спектры поглощения в системе HgSe:Fe.Сплошные линии – подгоночные кривые. Цифры на графиках – концентрации примесей железа

Изменение спектра с понижением концентрации примесей отражает переход к неполному заполнению локализованных на примесях электронных состояний. Если считать донорное состояние связанным, то нужно предполагать, что у части примесей оно становится не заполненным, а у остальной части остается полностью заполненным, так что должны наблюдаться проявления смеси ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}. В то же время при данной температуре термическая ионизация примесей несущественна, поскольку проявляется стабилизация концентрации электронов. Тогда интенсивность поглощения I для данной модели в изучаемой области концентраций примесей n_i должна описываться формулой

$$I = i_0 n_{0i} + i_1(n_i - n_{0i}), \tag{1}$$

где величины i_0 и i_1 характеризуют поглощение ионом Fe^{3+}и Fe^{2+}, соответственно, а n_{0i} – концентрация ионов Fe^{3+}, равная концентрации электронов проводимости n_e. Величина n_e для данных образцов определена в работе [7] и с учетом поправки на комнатную температуру измерения приведена в таблице (2-я строка). Относительная концентрация ионов Fe^{3+}, определенная по модели связанных состояний как n_{0i}/n_i, представлена в 6-й строке таблицы. Второй член в (1) представляет вклад в I от ионов Fe^{2+}, число которых определяется разностью n_i и n_{0i} (то есть 1-й и 2-й строк таблицы).

Наша цель сводилась к тому, чтобы установить, соответствуют ли концентрации ионов Fe^{3+}, отвечающие наблюдаемой интенсивности рентгеновских спектров поглощения, тем величинам, которые ожидаются в модели связанных состояний и приведены в 5-й и 6-й строках таблицы. Чтобы найти относительные вклады ионов Fe^{3+}и Fe^{2+} в суммарный спектр поглощения, мы разложили спектр на две составляющие, привлекая для описания формы и энергетического положения парциальных интенсивностей i_0 и i_1 спектры поглощения эталонов связанных состояний Fe^{3+} и Fe^{2+}. В качестве эталона Fe^{2+} использовался упоминавшийся выше Fe L_3-спектр поглощения от образца ZnSe:Fe с концентрацией железа $6 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$. В качестве эталона Fe^{3+} использовали рассчитанный мультиплет L_3-поглощения Fe^{3+} в тетраэдрическом поле [10]. Поле такой симметрии реализуется в системе HgSe:Fe. Следует отметить, что если вместо расчетного Fe^{3+} использовать экспериментальный Fe

Концентрация примесей n_i, 10^{18} см$^{-3}$	5	10	50	200
Концентрация электронов проводимости n_e, 10^{18} см$^{-3}$	2	2.5	3.9	5
Концентрация ионов Fe^{3+} n_{0i}, 10^{18} см$^{-3}$ (эксперимент)	2	3.3	12.5	36
Относительная концентрация ионов Fe^{3+} n_{0i}/n_i (эксперимент)	0.38	0.33	0.25	0.18
Концентрация ионов Fe^{3+} n_{0i}, 10^{18} см$^{-3}$ (модель связанных состояний)	2	2.5	3.9	5
Относительная концентрация ионов Fe^{3+} n_{0i}/n_i (модель связанных состояний)	0.4	0.25	0.08	0.025

L_3-спектр поглощения от Fe_2O_3, то результаты изменятся несущественно. Этим демонстрируется незначительная чувствительность окончательных выводов к выбору эталона спектра Fe^{3+}. Относительные интенсивности эталонных вкладов от ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} варьировались до наилучшего приближения огибающей синтезированного спектра к экспериментальной кривой поглощения. Затем по синтезированному спектру для каждой концентрации было найдено отношение площади под вкладом Fe^{3+} к площади всего спектра, которое приведено в таблице как относительная концентрация ионов Fe^{3+} n_{0i}/n_i (4-я строка).

Сопоставление 3-й строки с 5-й и 4-й с 6-й в таблице показывает, что экспериментальные значения как абсолютной, так и относительной концентрации ионов Fe^{3+} не согласуются с ожидаемыми в модели связанных состояний. Наблюдается значительное превышение абсолютных и относительных концентраций Fe^{3+} для всех промежуточных составов и значительно более медленное изменение величины n_{0i}/n_i по сравнению с предсказываемым моделью связанных состояний. Это можно считать свидетельством делокализации электронов, которая возникает из-за гибридизации состояний примеси и полосы проводимости. С учетом гибридизации вместо формулы (1) можно написать:

$$I/n_i = \alpha i_0 + (1-\alpha) i_1. \qquad (2)$$

Правая часть представляет собой характеристику состояния промежуточной валентности каждой из эквивалентных друг другу примесей, а коэффициент α, медленно изменяющийся с концентрацией (4-я строка в таблице) от единицы (донорный электрон отдан в полосу проводимости) до нуля (донорный электрон на примеси), можно назвать коэффициентом гибридизации донорного электрона. В итоге, согласно полученным нами данным, оказалось, что система донорных электронных состояний примесей железа в селениде ртути совсем не отвечает набору связанных состояний двух типов, а более адекватным образом может быть описана как совокупность эквивалентных друг другу состояний. В соответствии с имеющимися представлениями образование таких несвязанных состояний следует интерпретировать как результат гибридизации состояний электронов на ионах примеси и в полосе проводимости.

Итак, в экспериментах по рентгеновскому поглощению на примесях железа в кристаллах селенида ртути мы наблюдали изменение электронного состояния примеси с понижением концентрации от нейтрального в решетке иона Fe^{2+} до состояния, отвечающего промежуточному заполнению резонансного донорного уровня. Принимая обоснованный критерий существования вблизи резонанса двух типов связанных состояний электронов, отвечающих ионам Fe^{2+} и Fe^{3+}, мы показали противоречие такой гипотезы наблюдаемым закономерностям и обнаружили тем самым свидетельства гибридизации связанных и проводящих состояний.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 03-02-16246 и # 05-02-16438), а также Совета по грантам Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (грант НШ-1026.2003.2).

1. A. Mycielski, P. Dzwonkowski, B. Kowalski et al., J. Phys. **C**: Solid State. Phys. **19**, 3605 (1986).
2. Н. Г. Глузман, Л. Д. Сабирзянова, И. М. Цидильковский и др., ФТП **20**, 94, 1996 (1986).
3. F. S. Pool, J. Kossut, U. Debska, and R. Reifenberger, Phys. Rev. **B35**, 3900 (1987).
4. Z. Wilamowski, Acta Phys. Polonica **A77**, 133 (1990).
5. И. М. Цидильковский, УФН **35**, 85 (1992).
6. J. Mycielski, Solid State Commun. **60**, 165 (1986).
7. В. И. Окулов, Л. Д. Сабирзянова, К. С. Сазонова и др., ФНТ **30**, 441 (2004).
8. В. И. Окулов, ФНТ **30**, 1194 (2004).
9. К. А. Кикоин, *Электронные свойства примесей переходных элементов в полупроводниках*, М.: Энергоатомиздат, 1991.
10. J. P. Crocombette, M. Pollak, F. Jollet et al., Phys. Rev. **B52**, 3143 (1995).