

538.93

**БЕСЩЕЛЕВЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ
С МАГНИТНЫМИ ПРИМЕСЯМИ,
ОБРАЗУЮЩИМИ РЕЗОНАНСНЫЕ ДОНОРНЫЕ СОСТОЯНИЯ**

И.М. Цидильковский

(Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург)

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	63
I. Кристаллы HgSe:Fe	64
1. Резонансные донорные состояния железа	64
1.1. Энергетические уровни переходных элементов в соединениях типа II—VI. 1.2. Пространственная корреляция заряженных доноров Fe ³⁺ . 1.3. Экспериментальные доказательства сосуществования двух зарядовых состояний Fe в HgSe. 1.4. Аномалии свойств HgSe:Fe. 1.5. Эффект Холла. 1.6. Стабилизация уровня Ферми. 1.7. Стабилизация концентрации электронов во времени. 1.8. Изменение электронной концентрации с температурой. 1.9. Вариации уровня Ферми при легировании кадмием и теллуром. 1.10. Квантовые осцилляции.	
2. Рассеяние электронов в кристаллах HgSe:Fe	76
2.1. Аномалии подвижности электронов и температуры Дингла. 2.2. Резонансное рассеяние электронов. 2.3. Модель упорядочения Мицельского. 2.4. Анализ модели упорядочения Мицельского. 2.5. Учет беспорядка в системе ионов Fe ³⁺ . 2.6. Влияние колебаний и неидеальности вигнеровской решетки зарядов на температурную зависимость подвижности электронов. 2.7. Количественный анализ изменения подвижности электронов при легировании HgSe железом.	
II. Кристаллы HgSe:Cr	99
Заключение	103
Примечания	104
Список литературы	105

Введение

До сравнительно недавнего времени исследования полумагнитных полупроводников ограничивались главным образом материалами, легированными марганцем. В последние 5 — 6 лет стали интенсивно изучаться бесщелевые полумагнитные полупроводники, в которых магнитным ионом является железо. В отличие от марганца, который образует в кристаллах типа II—VI примесный уровень, расположенный глубоко в валентной зоне и не влияющий поэтому на кинетические процессы, ионы железа создают в HgSe донорный уровень на фоне сплошного спектра зоны проводимости. Это приводит к большому своеобразию физических свойств легированного железом бесщелевого полупроводника HgSe.

Наличие резонансного донорного уровня железа приводит к тому, что при достаточно высоком содержании атомов железа уровень Ферми захватывается донорным уровнем и концентрация электронов стабилизируется. На более яркой "аномалией" свойств кристаллов HgSe:Fe является существен-

ное ослабление рассеяния электронов на неупорядоченной системе ионов примеси и связанные с этим возрастание подвижности электронов и убывание температуры Дингла при увеличении концентрации ионов железа в определенных пределах. При понижении температуры вплоть до нескольких десятков милликельвинов подвижность электронов монотонно возрастает, тогда как в образцах HgSe, легированных мелкими примесями (например, галлием), она стремится к насыщению. Эти "аномалии" рассеяния связаны с коррелированным распределением заряженных доноров железа в кристалле, которое является следствием кулоновского взаимодействия между донорами.

Аналогичные аномалии, но менее выраженные, обнаружены на кристаллах HgSe, легированных хромом. Предварительные измерения показывают, что примеси кобальта и никеля также образуют резонансные донорные состояния в HgSe.

1. Кристаллы HgSe:Fe

1. Резонансные донорные состояния железа.

1.1. Энергетические уровни переходных элементов в соединениях типа II—VI. Примесные состояния в бесщелевых полупроводниках, как и в металлах, являются резонансными, т.е. вырождены с континуумом спектра идеального кристалла. Естественно, что большинство электронных свойств (в том числе и явления переноса) существенным образом зависит от энергетического положения примесных уровней относительно краев зон и уровня Ферми.

Для интересующих нас резонансных примесных состояний переходных металлов в соединениях типа II—VI спектр возможных ситуаций весьма богат (рис. 1). Так, состояние иона Mn^{2+} расположено глубоко в валентной зоне,

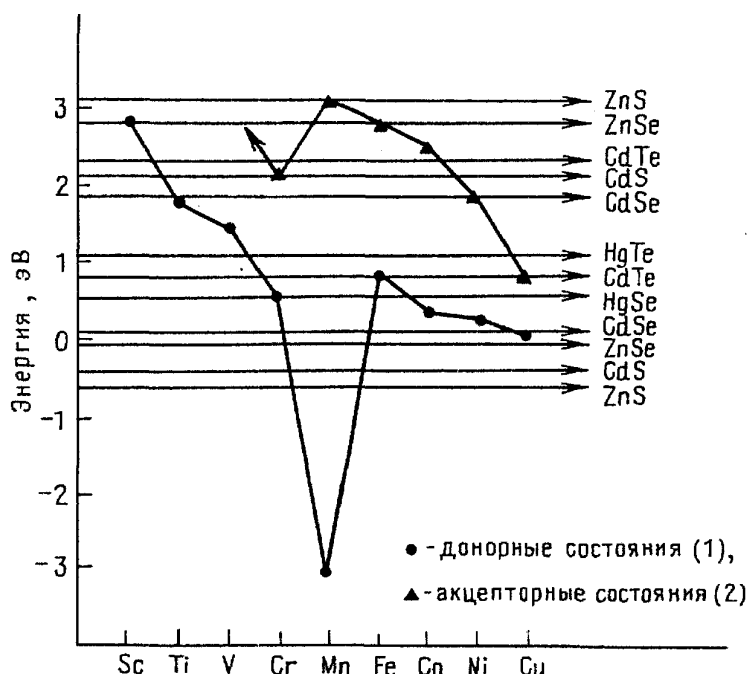


Рис. 1. Расположение энергетических уровней переходных металлов в 2^+ (1)- и 1^+ (2)-зарядовых состояниях относительно краев зон соединений II—VI (см., например, [31])

а состояния ионов Fe^{2+} , Cr^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} лежат значительно выше по энергии. Исследования кристаллов HgMnTe действительно показали, что уровень Mn^{2+} находится далеко от края зоны и уровня Ферми и не вносит вклада в

явления переноса. Представляло интерес выяснить, в какой области сплошного спектра зон бесщелевого полупроводника HgSe располагаются уровни ионов других переходных элементов: Fe^{2+} , Cr^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и т.д. Установлено эмпирическое правило, согласно которому энергетические расстояния между уровнями различных переходных элементов примерно одинаковы для разных кристаллов типа II—VI. Первые же исследования кристаллов HgSe:Fe подтвердили, что в соответствии с эмпирической схемой рис. 1 примеси железа образуют резонансный донорный уровень, вырожденный с зоной проводимости.

Соединения типа II—VI, содержащие железо, являются сравнительно новыми представителями класса полумагнитных полупроводников. Их начали интенсивно изучать лишь в 1985 — 1986 гг. Растворимость железа в HgSe достигает около 20%. Многие экспериментальные данные указывают на то, что ионы Fe^{2+} размещаются в узлах регулярной решетки HgSe, т.е. являются примесями замещения. Они служат нейтральными донорами, уровень которых расположен в зоне проводимости на расстоянии примерно 210 мэВ от ее дна. Для бесщелевых полупроводников HgFeSe измерения оптического поглощения, подобные тем, которые используются с целью прямого определения положения примесных уровней в полупроводниках со щелью (например, CdFeSe), не могут быть выполнены из-за сильного межзонного поглощения. Вместе с тем измерения фотоэмиссии в интервале фотонных энергий до 10 эВ на образцах HgSe и $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ с $x \leq 0,12$, хотя и не позволили установить точную локализацию состояний $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$, указывают на наличие более высокой плотности состояний вблизи уровня Ферми в HgFeSe по сравнению с HgSe. Существование резонансного донорного уровня, связанного с ионами Fe^{2+} , было подтверждено рядом экспериментальных фактов, о которых речь пойдет ниже.

При рассмотрении резонансных примесных состояний следует учитывать два конкурирующих процесса:

1) делокализацию электронов вследствие гибридизации локализованных примесных состояний как с зонными, так и с другими примесными состояниями. В системе со смешанной валентностью, под которой обычно понимают совокупность ионов одного и того же элемента, находящихся в эквивалентных узлах кристалла по меньшей мере в двух зарядовых состояниях, электроны могут туннелировать между частично занятыми локальными состояниями. Таким образом, возникает система с переменной валентностью. В предельном случае сильной межпримесной гибридизации, превосходящей кулоновское взаимодействие, все узлы решетки примесей обладают одинаковым дробным зарядом, и пространственное распределение примесных зарядов является однородным;

2) локализацию электронов (дырок), вызванную их кулоновским отталкиванием, стремящимся сохранить локальный характер примесных состояний.

В металлах гибридизация резонансных примесных состояний с зонными, как правило, приводит к частичной или полной делокализации примесных состояний, поскольку плотность состояний зонных электронов ρ вблизи уровня Ферми ϵ_F высока, а естественное уширение примесного уровня $\Gamma \propto \rho(\epsilon_F)$. В металлах с резонансными примесными уровнями, образованными атомами переходных или редкоземельных элементов, наблюдается уменьшение подвижности электронов μ_e при понижении температуры в области низких тем-

ператур. Этот эффект может быть вызван: 1) либо спиновыми флуктуациями, т.е. антиферромагнитным обменным взаимодействием электронов проводимости металла с магнитными ионами, обладающими незаполненными d- или f-электронными оболочками; 2) либо зарядовыми флуктуациями, т.е. резонансным рассеянием электронов, когда уровень Ферми захвачен примесным уровнем ($\epsilon_F = \epsilon_i$).

В полупроводниках с резонансными примесными уровнями поведение подвижности электронов в области низких температур иное. Так, в компенсированных бесщелевых полупроводниках p-HgCdTe и p-HgMnTe, у которых уровень Ферми захвачен акцепторными состояниями ($\epsilon_F \approx \epsilon_A$), вырожденными с зоной проводимости, подвижность электронов μ_e при понижении температуры возрастает. Рост μ_e является результатом образования донорно-акцепторных пар $D^+ - A^-$ (диполей): отрицательный заряд акцептора A^- компенсируется положительным зарядом ближайшего к нему донора D^+ [1]. Таким образом, возникает некоторое коррелированное пространственное распределение заряженных центров, на которых рассеиваются электроны. Вероятность рассеяния электрона на электрическом диполе в условиях, когда длина волны электрона превосходит плечо диполя, меньше, чем на двух не взаимодействующих точечных зарядах (ионах). При достаточном возрастании температуры диполи разрушаются, преобладающим становится рассеяние на разупорядоченной системе ионов примеси, и подвижность электронов падает.

1.2. Пространственная корреляция заряженных доноров Fe^{3+} . В кристаллах HgSe:Fe, у которых железо образует резонансный донорный уровень, подвижность электронов при понижении температуры также растет. Было предположено (И. Мицельский [2])^(1*), что в HgFeSe, как и в HgMnTe, возникает коррелированное пространственное распределение заряженных доноров Fe^{3+} , служащих основными центрами рассеяния при низких температурах. В результате упорядочения заряженных примесных центров рассеяние электронов на них ослабляется. Корреляция рассеивающих центров в HgFeSe обусловлена компенсацией зарядов, отличающейся по типу от компенсации, которая имеет место в HgMnTe: в HgFeSe положительный заряд ионизованных доноров Fe^{3+} компенсируется однородно распределенным газом свободных электронов. Межионное кулоновское отталкивание стремится расположить ионы Fe^{3+} как можно дальше друг от друга, что, по мысли Мицельского, приводит к образованию локализованного вигнероподобного кристалла (в случае истинно вигнеровского кристалла заряд упорядоченной системы электронов компенсируется совокупным положительным зарядом ионов).

Необходимые условия возникновения пространственной корреляции заряженных примесей в HgFeSe заключаются в следующем.

1) Не все примеси должны быть ионизованными, т.е. должны сосуществовать два зарядовых состояния железа — Fe^{2+} и Fe^{3+} . Такая ситуация может быть реализована, когда примесное состояние является резонансным, а уровень Ферми фиксирован на этом резонансном состоянии. Ниже будут приведены экспериментальные доказательства существования в HgSe двух зарядовых состояний железа.

2) Примесные состояния Fe^{3+} должны быть долгоживущими, т.е. необходимо, чтобы гибридизация примесных состояний между собой и с зонными состояниями была слабой. Такая слабая гибридизация обычно должна иметь

место в полупроводниках, где вследствие низкой плотности зонных состояний на уровне Ферми $\rho(\epsilon_F)$ естественная ширина примесного уровня Γ мала. Гибридизация еще сильнее ослабляется, если симметрия примесного состояния отличается от симметрии зонных состояний, как это имеет место в случае доноров железа в HgSe. Межпримесная гибридизация донорных состояний железа также слаба, поскольку электронные d-функции железа достаточно сильно локализованы.

Измерения ЭПР показали, что донорные состояния Fe^{3+} в HgSe действительно долгоживущие. Гибридизация донорных и зонных состояний означает, что вероятность захвата свободного электрона ионизованным донором конечна. Такой захват и есть, по существу, резонансное рассеяние свободных электронов, т.е. уменьшение их времени релаксации. На другом языке процесс захвата можно описать как сокращение времени жизни ионов Fe^{3+} , что может быть зафиксировано в измерениях ЭПР. При температуре $T = 0$ этот процесс невозможен, поскольку для захвата электрона требуется энергия активации, равная разности энергий Ферми и энергии состояния свободного донора (см. ниже). При $T > 0$ у части электронов появляется конечная вероятность быть захваченными ионами Fe^{3+} . Тогда время жизни донорных состояний Fe^{3+} , близких по энергии к уровню Ферми, сокращается, и амплитуда ЭПР сигнала уменьшается, если, разумеется, гибридизация не слаба. Измерения ЭПР [3] показали, однако, что амплитуда сигнала не изменяется вплоть до $T = 30$ К. Анализ этих данных [4] показал, что уширение уровня Γ вследствие гибридизации примесных и зонных состояний меньше 0,01 мэВ, и, следовательно, время жизни иона Fe^{3+} $\tau_l \sim \hbar\Gamma^{-1}$ больше чем $\sim 10^{-10}$ с. Оценка τ_l по ширине линии ЭПР, равной ≈ 30 Гс, дает для нижнего предела времени жизни состояния Fe^{3+} $\tau_l \sim 10^{-9}$ с.

1.3. *Экспериментальные доказательства сосуществования двух зарядовых состояний Fe в HgSe.* Одно из первых доказательств того, что кристаллы HgFeSe представляют собой системы со смешанной валентностью, было получено в измерениях эффекта Шубникова—де Гааза. Известно, что у кристаллов HgSe в осцилляциях Шубникова—де Гааза возникают биения вследствие отсутствия инверсионной симметрии в решетке цинковой обманки. Учет в дисперсионном соотношении $\epsilon(\mathbf{k})$ членов порядка k^3 и k^4 (члены $\sim k^3$ связаны с инверсионной асимметрией, члены $\sim k^4$ — с анизотропией поверхности Ферми) приводит к появлению двух зависимостей $\epsilon(\mathbf{k})$: $\epsilon_1(\mathbf{k})$ и $\epsilon_2(\mathbf{k})$. Экстремальные сечения энергетических поверхностей $\epsilon_1(\mathbf{k}_F) = \text{const}$ и $\epsilon_2(\mathbf{k}) = \text{const}$ плоскостями, перпендикулярными направлению магнитного поля, определяют две серии осцилляции с близкими частотами, сложение которых и приводит к возникновению биений амплитуд осцилляций.

Изучение эффекта Шубникова—де Гааза на кристаллах HgFeSe показало, что у биений амплитуд осцилляции появляются особенности, которые связаны с присутствием в HgSe атомов Fe [5]. Оказалось, что у кристаллов с концентрациями железа $N_{Fe} \approx 8,4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и $N_{Fe} \approx 1,2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ положения узлов биений смещаются с температурой (рис. 2). Этот эффект можно объяснить наличием обменного взаимодействия между зонными p-электронами и d-электронами ионов железа. Обменное взаимодействие смещает спиновые уровни и приводит к появлению зависимости эффективного фактора

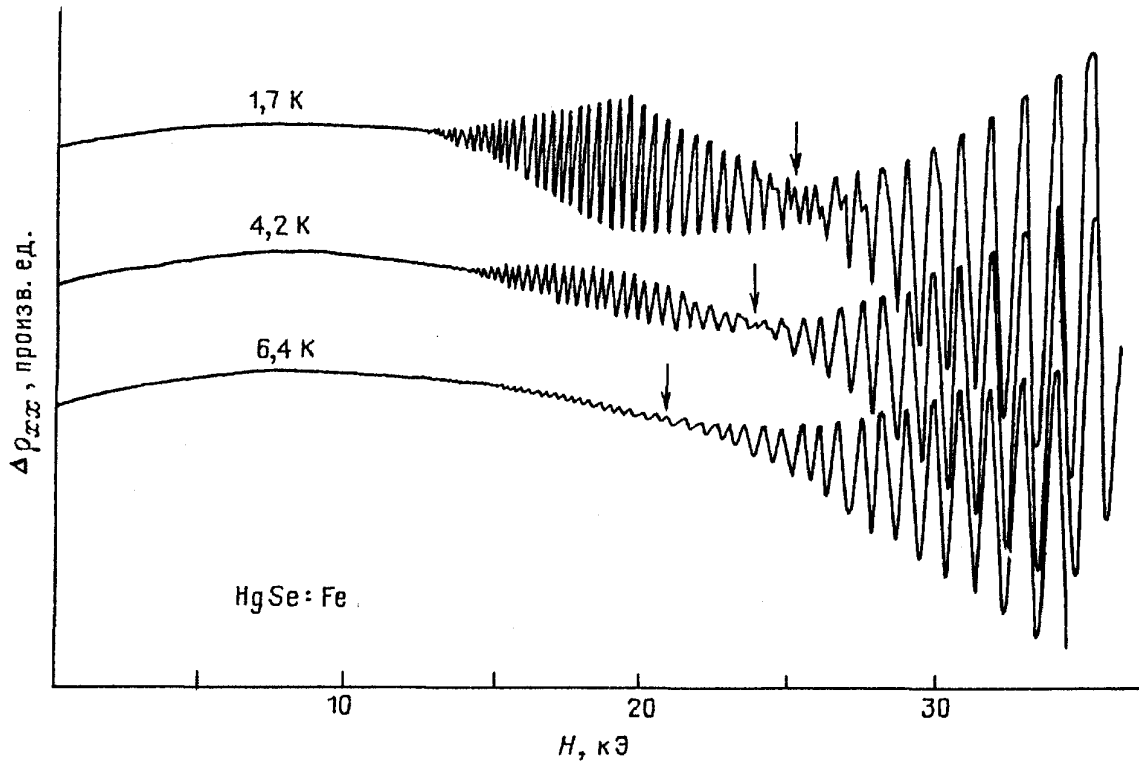


Рис. 2. Температурное смещение узлов осцилляции Шубникова—де Гааза поперечного магнитосопротивления $\Delta\rho_{xx}$ для образца $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_x$ с $x = 0,05$ ($\mu_e(4,2 \text{ К}) = 1,5 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$). Магнитное поле $\mathbf{H} \parallel [100]$

Ландэ g^* от температуры. Вследствие этого амплитуда шубниковских осцилляции

$$A \propto \cos \frac{\pi g^* m}{2m_0} = \cos \left[\pi \left(\frac{gm}{2m_0} + \frac{\beta N_m \langle \hat{S}_z \rangle}{\mu_B H} \right) \right] \quad (1)$$

становится функцией температуры; здесь g есть фактор Ландэ без учета обменного взаимодействия, m_0 — масса свободного электрона, H — напряженность магнитного поля, μ_B — магнетон Бора, N_m — концентрация ионов переходного элемента (в данном случае Fe), β — параметр, характеризующий обменное взаимодействие зонных p-электронов с d-электронами магнитного иона, $\langle \hat{S}_z \rangle$ — термодинамическое среднее проекции на ось z спинового оператора \hat{S} магнитного иона. В магнитном поле, параллельном оси z , остается лишь z -компонента среднего значения спинового оператора $\langle \hat{S} \rangle$:

$$\langle \hat{S}_z \rangle = -SB_s \left(\frac{\bar{g}\mu_B SH}{k_B T} \right), \quad (1')$$

где B_s — функция Бриллюэна, $\bar{g} = 2$ — фактор Ландэ для d-электронов магнитного иона.

Как явствует из формул (1) и (1'), температурный сдвиг узлов биений осцилляции можно, казалось бы, объяснить обменным взаимодействием зонных и локализованных на ионах железа Fe^{2+} электронов. Но здесь необходимо сразу принять во внимание одно существенное обстоятельство. Основное состояние ионов Fe^{2+} в кристаллической решетке цинковой обманки (оно со-

здается в результате расщепления основного состояния отдельного иона Fe^{2+} тетраэдрически кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием) является синглетным^(2*) [6 — 10], и, следовательно, в отсутствие магнитного поля магнитный момент равен нулю. Намагниченность в области низких температур ($T \leq 10 - 15$ К) не зависит от температуры и линейно возрастает с магнитным полем (парамагнетизм Ван-Флека). Отсутствие магнитного момента у иона Fe^{2+} в основном состоянии позволяет думать, что температурное смещение узлов биений осцилляции обусловлено наличием в узлах решетки наряду с ионами Fe^{2+} трехзарядных ионов Fe^{3+} , обладающих в основном состоянии магнитным моментом. Тогда обменное взаимодействие зонных электронов с 3d-электронами Fe^{3+} и приводит к сдвигу узлов биений.

Наличие в кристаллах HgFeSe ионов Fe^{3+} было продемонстрировано измерениями ЭПР (см., например, [3]). Как уже отмечалось, в области концентраций $N_{\text{Fe}} \geq N_{\text{Fe}}^*$ ширина линий парамагнитного резонанса сравнительно узка (30 Гс), и ЭПР удается обнаружить до концентраций $N_{\text{Fe}} \lesssim 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Это означает, что часть ионов железа, а именно ионы Fe^{3+} , которые ответственны за сигнал ЭПР, являются долгоживущими и незначительно подвержены влиянию гибридизации.

1.4. Аномалии свойств HgSe:Fe . У кристаллов HgSe , содержащих железо, был обнаружен ряд необычных физических свойств — "аномалий". Перечислим основные из них.

Первая "аномалия". При содержании железа $N_{\text{Fe}} < N_{\text{Fe}}^* \approx 4,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ концентрация электронов n (как и амплитуды ЭПР ионов Fe^{3+}) растет пропорционально N_{Fe} . При концентрациях же $N_{\text{Fe}} > N_{\text{Fe}}^*$ концентрация электронов перестает возрастать и достигает насыщения при значении $n \approx 4,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Вторая "аномалия". В области низких температур подвижность электронов μ_e как функция N_{Fe} изменяется немонотонно: 1) при $N_{\text{Fe}} < N_{\text{Fe}}^*$ подвижность убывает примерно обратно пропорционально N_{Fe} , 2) при $N_{\text{Fe}}^* \lesssim N_{\text{Fe}} \lesssim (1,5 - 2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ подвижность растет с ростом N_{Fe} и, наконец, 3) при $N_{\text{Fe}} > 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ $\mu_e(N_{\text{Fe}})$ является убывающей функцией. При температурах $T > 100$ К максимум на кривой $\mu_e(N_{\text{Fe}})$ исчезает, и подвижность монотонно уменьшается при возрастании содержания железа.

Третья "аномалия". В области концентраций $N_{\text{Fe}}^* < N_{\text{Fe}} \lesssim 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ подвижность электронов μ_e монотонно возрастает при понижении температуры. При $T > 100$ К величина подвижности электронов в HgFeSe становится такой же, как и в образцах HgSe с соответствующей концентрацией мелких доноров, скажем, Ga.

Четвертая "аномалия". Температуры Дингла T_D , найденные в исследованиях квантовых осцилляции, при $N_{\text{Fe}} \geq N_{\text{Fe}}^*$ малы и достигают максимума при $N_{\text{Fe}} \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, т.е. при том же значении N_{Fe} , при котором $\mu_e(N_{\text{Fe}})$ имеет максимум. Ниже все эти "аномалии" будут рассмотрены подробнее.

Теперь приведем ряд экспериментальных фактов, подтверждающих существование резонансного донорного уровня железа в HgSe и фиксацию уровня Ферми на нем при достаточно большом содержании железа ($N_{\text{Fe}} \geq N_{\text{Fe}}^*$).

1.5. Эффект Холла. Измерения эффекта Холла как функции концентрации атомов железа N_{Fe} в HgSe позволяют судить о локализации уровня Fe. На рис. 3 [11] приведена зависимость концентрации зонных электронов

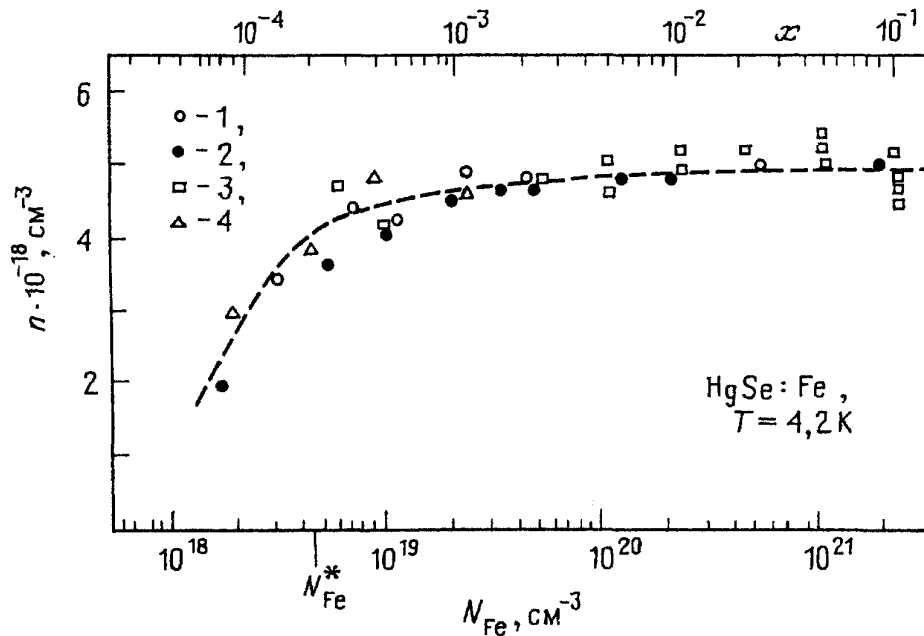


Рис. 3. Концентрация электронов n как функция концентрации железа для HgSe:Fe при 4,2 К. Экспериментальные данные из работ: 1 — [16], 2 — [14], 3 — [5], 4 — [25]

n от N_{Fe} для кристаллов $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{18} \lesssim N_{\text{Fe}} \lesssim 10^{21} \text{ см}^{-3}$. В области $1 \cdot 10^{18} \lesssim N_{\text{Fe}} \lesssim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ концентрация электронов $n \approx N_{\text{Fe}}$, в интервале $5 \cdot 10^{18} \lesssim N_{\text{Fe}} \lesssim 1,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ величина n практически не зависит от N_{Fe} . Эти экспериментальные факты удается объяснить [5, 12], если предположить, что состояние ионов Fe^{2+} является резонансным и резонансный уровень расположен в зоне проводимости (рис. 4).

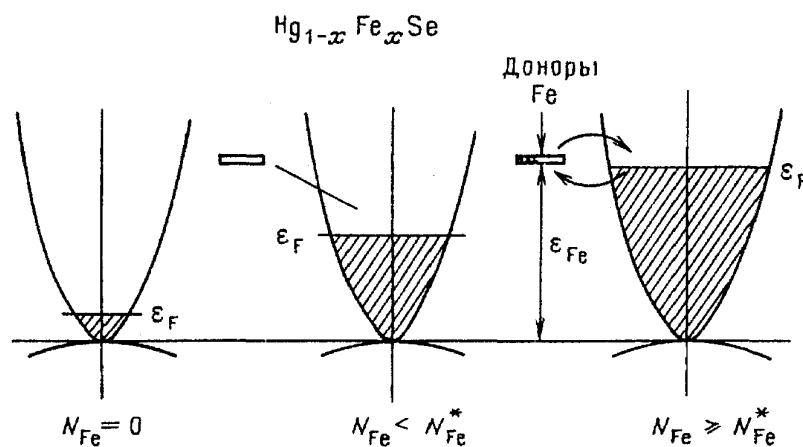


Рис. 4. Схематическое изображение зоны проводимости $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ с донорным уровнем железа

При концентрациях железа $N_{\text{Fe}} < N_{\text{Fe}}^* \approx 4,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ все ионы Fe^{2+} автоионизируются, т.е. отдают электрон в зону проводимости (уровень Ферми лежит ниже уровня железа), превращаясь в ионы Fe^{3+} . При $N_{\text{Fe}} = N_{\text{Fe}}^*$ уровень Ферми достигает резонансного донорного уровня и фиксируется, так что дальнейшее увеличение содержания железа N_{Fe} не изменяет концентрации электронов (продолжение ионизации доноров Fe^{2+} при $N_{\text{Fe}} > N_{\text{Fe}}^*$ энергетически невыгодно). На основе этих данных и известной плотности состояний в зоне проводимости HgSe можно оценить положение неионизованного уровня Fe^{2+} относительно дна зоны проводимости: $\epsilon_{\text{Fe}} \approx 210 \text{ мэВ}$. Строго говоря, нельзя исключить возможность образования доноров не ионами железа, а другими, скажем, междоузельными атомами ртути. Однако можно уверенно утверждать, что доноры связаны с наличием в кристалле атомов железа, о чем свидетельствует пропорциональность между величинами n и N_{Fe} при содержании железа $N_{\text{Fe}} < N_{\text{Fe}}^*$.

Для концентрации атомов железа $N_{\text{Fe}} > N_{\text{Fe}}^*$ уровень Ферми "захватывается" донорными состояниями и только часть доноров (а именно N_{Fe}^*) ионизована — возникает смешанная система $3d^5$ - и $3d^6$ -состояний железа (система ионов с различной валентностью Fe^{2+} и Fe^{3+}).

1.6. Стабилизация уровня Ферми. Имеется ряд факторов, свидетельствующих о фиксации уровня Ферми на резонансном уровне железа при концентрациях $N_{\text{Fe}} > N_{\text{Fe}}^*$. Если величина энергии Ферми ϵ_{F} зафиксирована, то в квантующем магнитном поле будет изменяться концентрация электронов n , а не ϵ_{F} , как обычно, когда величина n постоянна. Обнаружение таких осцилляций $n(H)$, которые наблюдались для резонансных акцепторных уровней в HgCdTe, служит прямым доказательством захвата уровня Ферми резонансным состоянием. Осцилляции $n(H)$ должны обусловить появление осцилляций плазменной частоты $\omega_{\text{p}} \propto n^{1/2}$. Эти ожидания были подтверждены измерениями отражения инфракрасного излучения в магнитных полях $H \leq 70 \text{ кЭ}$ при $T \approx 10 \text{ К}$ на кристаллах $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ с $x \approx 1 \cdot 10^{-3}$ ($N_{\text{Fe}} \approx 1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) [13]. В измерениях использовалась фойгтовская конфигурация ($E \parallel H$)^(3*), поскольку в таких условиях положение плазменного края не зависит от поля H , а только от плазменной частоты ω_{p} . Осцилляции $\omega_{\text{p}}(H)$ вызывают осцилляции коэффициента отражения света (рис. 5), периодичные по $1/H$. Холловская проводимость σ_{xy} также осциллирует в магнитном поле. Величины концентраций электронов n , найденные из периодов осцилляции, совпадают со значениями n , полученными из эффекта Холла в слабых магнитных полях $\mu_e H \ll 1$.

Исследования влияния всестороннего давления на эффект Холла дали еще одно подтверждение фиксации уровня Ферми в резонансных состояниях железа [14, 25]. Всестороннее давление, уменьшая зазор между s-зоной легких дырок и p-зоной проводимости, приводит к убыванию плотности состояний зоны проводимости. Этот эффект компенсируется либо смещением уровня Ферми, если $n = \text{const}$ ($N_{\text{Fe}} \lesssim N_{\text{Fe}}^*$), либо уменьшением концентрации n , если энергия Ферми ϵ_{F} фиксирована ($N_{\text{Fe}} > N_{\text{Fe}}^*$). Давление позволяет, таким об-

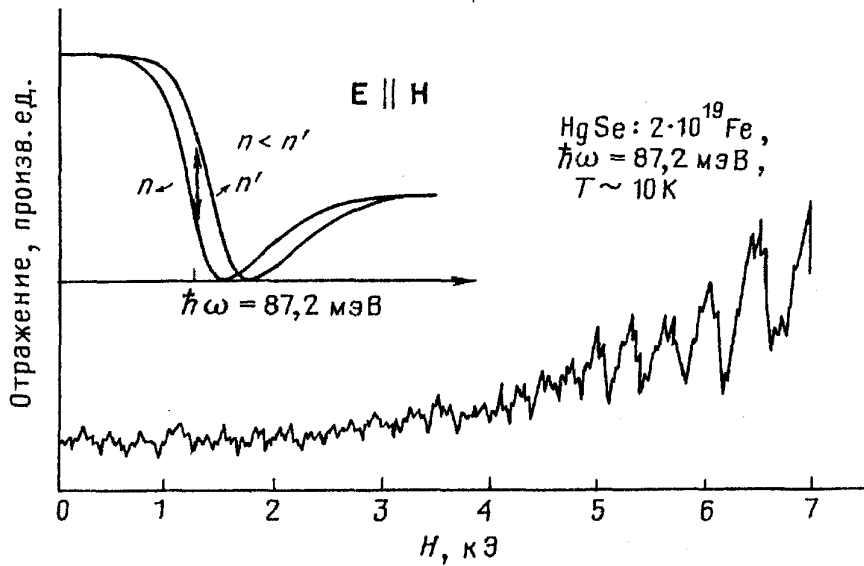


Рис. 5. Осцилляции магнитоотражения в HgSe:Fe [13]. $N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\hbar\omega = 87,2 \text{ мэВ}$, $T \sim 10 \text{ К}$. На вставке — смещение плазменного минимума отражения

разом, варьировать отношение $N_{\text{Fe}^{3+}}/N_{\text{Fe}^{2+}}$ в одном и том же образце обратимым путем. Для образцов с концентрациями электронов $3,96 \cdot 10^{18} \lesssim n \lesssim 4,75 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($4 \cdot 10^{18} \lesssim N_{\text{Fe}} \lesssim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) наблюдается выраженное убывание $n(\mathcal{P})$ (рис. 6). Для образца с $n = 3,14 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) очень слабое изменение $n(\mathcal{P})$ начинается выше некоторого давления \mathcal{P} , а для образца с $n = 1,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($N_{\text{Fe}} = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), у которого заведомо $\epsilon_{\text{F}} < \epsilon_{\text{Fe}}$, концентрация $n(\mathcal{P}) = \text{const}$. Изменение $n(\mathcal{P})$ связано с уходом электронов из зоны проводимости из-за уменьшения плотности состояний в ней и нейтрализацией трехвалентных ионов железа Fe^{3+} : $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

1.7. Стабилизация концентрации электронов во времени. Известно, что

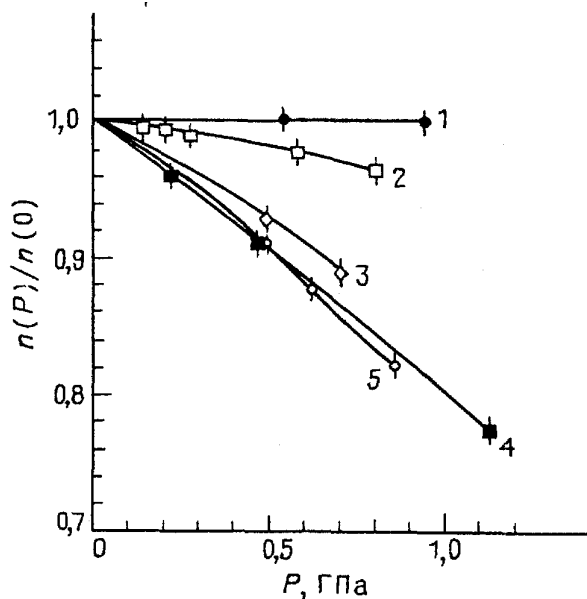


Рис. 6. Изменение концентрации электронов в HgSe:Fe под действием всестороннего давления [14, 25]. $N_{\text{Fe}} (10^{18} \text{ см}^{-3}; \text{ при } \mathcal{P} = 0 \text{ и } 4,2 \text{ К}) = 1, (1), 2, 0 (2), 4, 0 (3), 8, 0 (4) \text{ и } 20, 0 (5)$

кристаллы халькогенидов ртути весьма дефектны: в них довольно много вакансий, а атомы ртути сравнительно легко переходят из узлов в междоузлия. Установлено, что концентрация свободных электронов n в HgSe связана с собственными дефектами кристаллической решетки: междоузельные атомы Hg и вакансии Se поставляют электроны в зону проводимости. В нелегированных кристаллах HgSe концентрация электронов, генерируемых дефектами, обычно $n \sim 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Максимальные значения $n \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в нелегированных образцах достигаются при отжиге в парах ртути. Легирование, скажем, галлием или индием позволяет довести величину n до $(3 - 4) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Отжиг образцов HgSe даже при комнатных температурах (пассивный отжиг) может изменять число собственных дефектов, поставляющих свободные электроны, вследствие чего концентрация электронов n неконтролируемо и необратимо меняется со временем. Так, отжиг образцов HgSe при 50°C приводит к изменению n в пять раз [15].

Изучение влияния легирования HgSe железом на изменение концентрации электронов n при отжиге показало, что уже сравнительно небольшие добавки Fe резко уменьшают нестабильность величины n во времени [11]. Для концентраций железа $N_{\text{Fe}} \geq 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ величина n остается неизменной даже при отжиге вблизи 200°C в атмосфере избыточной ртути. Чем может быть вызвана такая стабилизация?

Для образцов с $N_{\text{Fe}} \geq 4,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ величина n определяется числом заряженных ионов Fe^{3+} , а не собственными дефектами, которые могут генерировать не более чем $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ свободных электронов. Из-за фиксации уровня Ферми при концентрациях $N_{\text{Fe}} \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ на донорном уровне железа концентрация электронов n становится слабой функцией общего числа дефектов решетки и, в частности, числа атомов железа (см. рис. 3). С другой стороны, введение железа в HgSe упрочняет межатомные связи в решетке и ослабляет тем самым изменение числа дефектов во времени. Действительно, ионы Fe^{2+} , обладающие меньшим радиусом, чем ионы Hg^{2+} (0,80 и 1,12 Å соответственно), заполняют узлы решетки HgSe, и, поскольку электроотрицательность у иона Fe^{2+} меньше, чем у иона Hg^{2+} (1,7 и 1,8 Å), решетка становится прочнее. Введение достаточно большого числа атомов железа уменьшает число вакансий, и, следовательно, уменьшаются вариации во времени числа дефектов. Миграция их ослабляется, и при содержании железа $N_{\text{Fe}} \geq 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ она, по-видимому, полностью прекращается.

1.8. Изменение электронной концентрации с температурой. Еще одним подтверждением локализации уровня железа в HgFeSe может служить зависимость $n(T)$. На рис. 7 приведена зависимость $n(T)$ для монокристаллов $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ с $x = 3 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ [16]. Сплошные линии — результат расчета для зонной структуры HgSe с резонансным уровнем железа. В расчете $n(T)$ использована плотность состояний в непараболической зоне проводимости (модель Кейна). Плотность состояний доноров Fe задана была в виде дельта-функции. Энергия уровня железа ϵ_{Fe} считалась подгоночным параметром при сопоставлении вычисленных и экспериментальных значений концентраций n . Расчет показал, что согласования вычисленных и измеренных значений $n(T)$ можно достичь, если принять, что энергия уровня железа ϵ_{Fe} изменяется

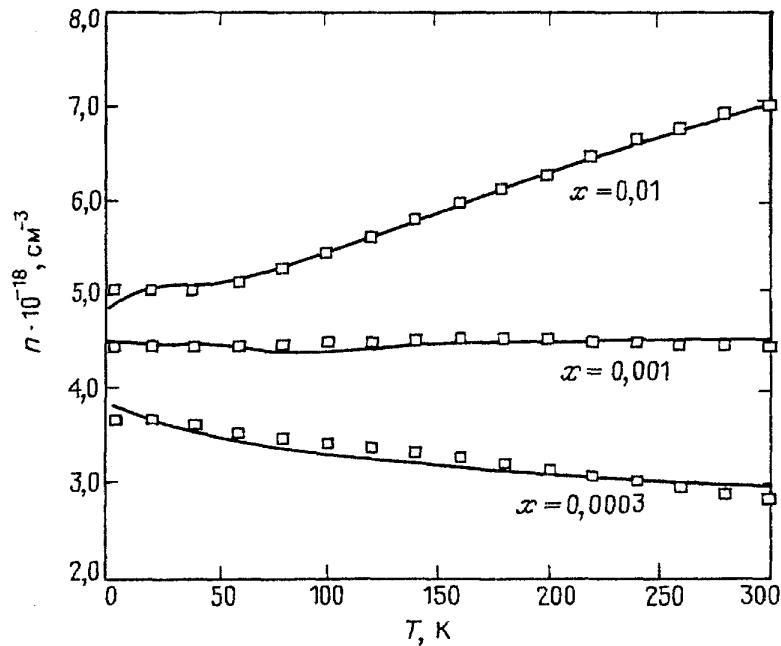
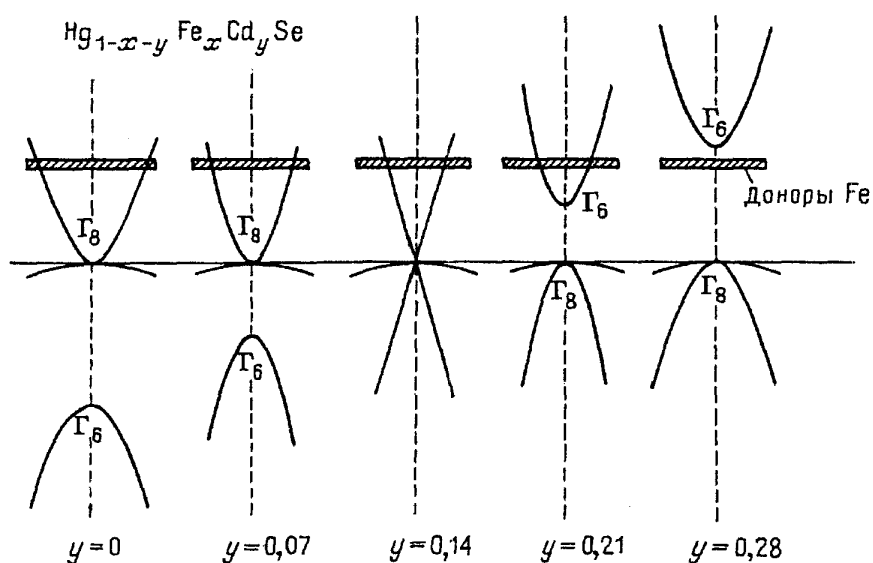


Рис. 7. Изменение концентрации электронов с температурой для трех образцов $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ [16]. Сплошные линии — результат расчета

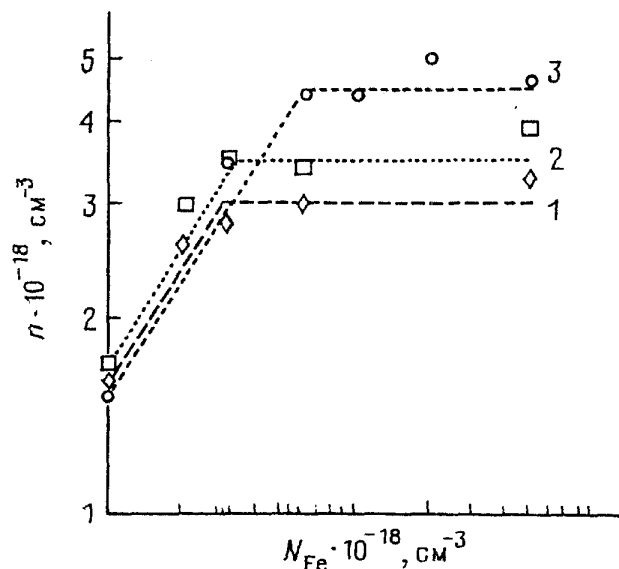
с температурой. Зависимость $\epsilon_{\text{Fe}}(T)$ не является неожиданной, так как энергия ϵ_{Fe} определяется относительно вырожденного края зоны р-симметрии, с которой уровень железа генетически не связан. Абсолютное положение по отношению к вакууму донорного уровня железа действительно не зависит от температуры. Но край р-зоны смещается с температурой, и, следовательно, энергия ϵ_{Fe} становится функцией T . Поскольку трудно разделить вклады $\epsilon_{\text{Fe}}(T)$ от температурного смещения края р-зоны и от изменения зазора $\epsilon_g(T) = \epsilon_s(T) - \epsilon_p(T)$, то для согласования расчета с экспериментом можно использовать эмпирическую формулу $\epsilon_{\text{Fe}}(T) = \epsilon_{\text{Fe}}(0) + \alpha(\epsilon_g(0) - \epsilon_g(T))$ с новым подгоночным параметром α . В результате такого согласования для интервала температур 4,2 — 300 К (см. рис. 7) найдено, что для значений x от $3 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ параметр α варьируется в пределах от 0,24 до 0,16, а энергия $\epsilon_{\text{Fe}}(x)$ при 4,2 К определяется выражением $\epsilon_{\text{Fe}}(x) = 0,21 + 0,52x$ эВ. Значения ϵ_{Fe} при 4,2 К для $3 \cdot 10^{-4} \leq x \leq 5 \cdot 10^{-2}$ изменяются в пределах от 0,192 ($x = 3 \cdot 10^{-4}$) до 0,233 эВ ($x = 5 \cdot 10^{-2}$).

1.9. *Вариации уровня Ферми при легировании кадмием и теллуrom.* При замещении части атомов ртути атомами кадмия в HgFeSe расстояние между зонами s- и р-симметрии уменьшается и в конце концов инверсная зонная структура превращается в прямую (рис. 8). Нетрудно понять, что концентрация электронов n в бесщелевых кристаллах $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cd}_y\text{Se}$ с числом ионов железа, достаточным для фиксации уровня Ферми, будет изменяться при добавлении кадмия. Действительно, когда y растет, уменьшается плотность состояний в зоне проводимости из-за увеличения ее кривизны вблизи центра зоны Бриллюэна $\mathbf{k} = 0$. Это приводит к уменьшению числа состояний под уровнем Ферми, фиксированном на уровне Fe^{2+} , и, значит, к уменьшению величины n . Затем, когда y достигает значения, при котором открывается щель, дно зоны проводимости начинает подниматься относительно уровня

Рис. 8. Схема зонной структуры $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cd}_y\text{Se}$ [32]

Ферми, что вызывает дальнейшее уменьшение n . Наконец, дно зоны проводимости поднимается выше уровня Fe^{2+} , и уровень Ферми попадает в щель между зоной проводимости s -симметрии и валентной зоной p -симметрии. Описанная ситуация отличается от случая бесщелевых кристаллов $\text{Hg}_{1-y}\text{Cd}_y\text{Se}$, где при легировании кадмием концентрация электронов n остается постоянной, а энергия Ферми ϵ_F меняется в соответствии с изменением щели ϵ_g (и эффективной массы электронов). Таким образом, система $\text{Hg}_{1-y}\text{Cd}_y\text{Se}$, легированная железом, дает возможность варьировать величину щели ϵ_g , не влияя при этом на положение уровня Ферми.

Положение донорного уровня железа можно варьировать, замещая часть ионов Se ионами Te ($\text{HgSe}_{1-y}\text{Te}_y:\text{Fe}$). Такое смещение энергии ϵ_{Fe} связано с тем, что в кристаллах $\text{HgTe}:\text{Fe}$ уровень железа расположен не в зоне проводимости. На рис. 9 приведены зависимости $n(N_{\text{Fe}})$, полученные из измерений эффекта Холла при 4,2 К на образцах с $y = 0, 0,04$ и $0,05$. Величина насыщения кривых $n(N_{\text{Fe}})$, связанного с фиксацией уровня Ферми в резонансных состо-

Рис. 9. Концентрация электронов как функция концентрации железа в $\text{HgSe}_{1-y}\text{Te}_y:\text{Fe}$ при 4,2 К [14]. $y=0$ (1), 0,04 (2) и 0,05 (3)

яниях, изменяется с y : $\epsilon_{\text{Fe}}(y) = 200 - 600y$ мэВ. Чем больше теллура в образце, тем ниже резонансный уровень железа. Температурные зависимости $n(T)$ для образцов HgFeSe с Te аналогичны зависимостям $n(T)$ для HgFeSe.

1.10. Квантовые осцилляции. Определенные выводы о влиянии примесных атомов железа на плотность состояний зоны проводимости могут быть сделаны на основе измерений эффектов Шубникова—де Гааза и де Гааза—ван Альфена [5, 11, 17]. Изучение этих осцилляции на кристаллах HgFeSe показало, что величины эффективных масс m электронов находятся в разумном согласии со значениями m , полученными для образцов HgSe с такими же концентрациями электронов. Поэтому можно заключить, что наличие атомов железа в HgSe не влияет заметно на плотность состояний зоны проводимости. Аналогичный вывод вытекает из исследований анизотропии угловой зависимости осцилляции Шубникова—де Гааза, которые позволяют определить площадь поперечного сечения поверхности Ферми. Анизотропия угловой зависимости осцилляции Шубникова—де Гааза у HgFeSe очень близка к таковой у HgSe, что указывает на весьма слабое возмущение формы зоны проводимости атомами железа. Именно поэтому можно использовать известную зонную структуру HgSe для определения положения уровня Ферми, а значит, и уровня ϵ_{Fe} железа Fe^{2+} при $N_{\text{Fe}} \gtrsim 4,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Как упоминалось, найденные таким образом значения $\epsilon_{\text{Fe}} \approx 210 \pm 10$ мэВ. Эффективная масса m находится в пределах от $m \approx 0,066m_0$ до $m \approx 0,07m_0$ для $1 \cdot 10^{-3} \lesssim x \lesssim 3 \cdot 10^{-2}$.

2. Рассеяние электронов в кристаллах HgSe:Fe.

2.1. Аномалии подвижности электронов и температуры Дингла. Наиболее удивительным свойством кристаллов HgFeSe с концентрациями железа $4,5 \cdot 10^{18} \lesssim N_{\text{Fe}} \lesssim 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($3 \cdot 10^{-4} \lesssim x \lesssim 1 \cdot 10^{-2}$) является высокая подвижность μ_e электронов при низких температурах, заметно превышающая подвижность в образцах HgSe со сравнимыми концентрациями водородоподобных мелких примесей, скажем, галлия. Для образцов с $N_{\text{Fe}} \approx (1,5 - 5) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при самых низких температурах также наблюдается некоторое превышение значений подвижности электронов над значениями μ_e в HgSe. В области концентраций железа $4,5 \cdot 10^{18} \lesssim N_{\text{Fe}} \lesssim (1,5 - 2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ подвижность μ_e при низких температурах увеличивается с ростом N_{Fe} примерно в пять раз (рис. 10) [5], а при $N_{\text{Fe}} > (1,5 - 2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ зависимость $\mu_e(N_{\text{Fe}})$ является убывающей. При $T > 100$ К максимум на кривой $\mu_e(N_{\text{Fe}})$ исчезает.

Температурные зависимости $\mu_e(T)$ для образцов с $N_{\text{Fe}} \lesssim N_{\text{Fe}}^* \approx \approx 4,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в интервале $4,2 \lesssim T \lesssim 300$ К вполне удовлетворительно (при низких температурах с точностью до $\pm 10\%$) согласуются с рассчитанными для рассеяния на неупорядоченной системе ионов примеси (по формуле Брукса—Херринга), акустических, полярных и неполярных оптических фононах (см. рис. 11). Это позволяет заключить, что при концентрациях железа $N_{\text{Fe}} \lesssim N_{\text{Fe}}^*$ все доноры действительно ионизованы в области низких температур (уровень Ферми ниже уровня железа) и образуют хаотическую совокупность

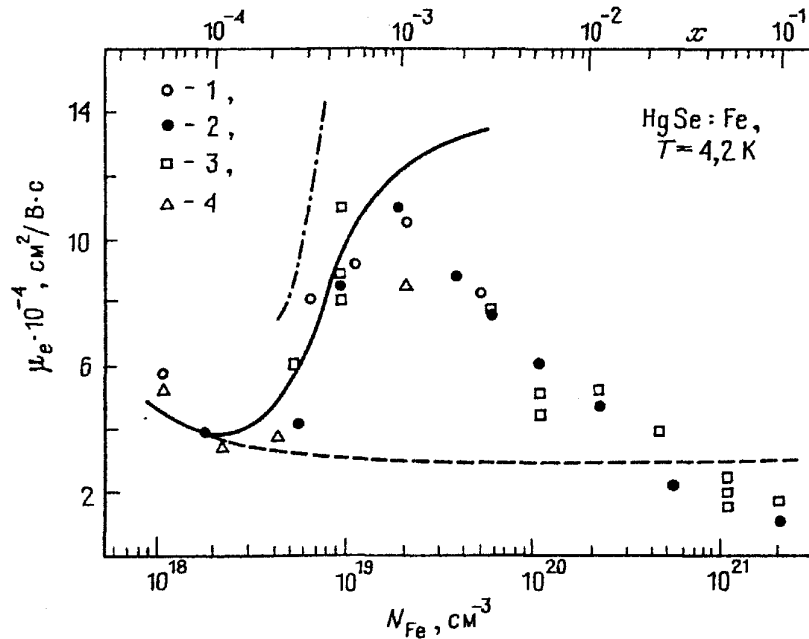


Рис. 10. Зависимость подвижности электронов в HgSe:Fe от концентрации железа. $T = 4,2$ К. Экспериментальные данные из работ: 1 — [16], 2 — [14], 3 — [5], 4 — [25]. Штриховая линия — результат расчета без учета межионного взаимодействия, сплошная линия — результат расчета в модели короткодействующих корреляций [23], штрихпунктирная линия — результат численного моделирования с учетом межионного взаимодействия [23]

заряженных центров. Для образцов с $4,5 \cdot 10^{18} \lesssim N_{\text{Fe}} \lesssim 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ на зависимостях $\mu_e(T)$ наблюдается аномалия: при низких температурах измеренные значения μ_e больше вычисленных в предположении неупорядоченного распределения доноров по кристаллу (рис. 11 — 13). Для образцов с $1,5 \cdot 10^{20} \lesssim N_{\text{Fe}} \lesssim 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ значения μ_e лишь несколько превышают теоретические (см. рис. 13). Но даже при столь высоком содержании железа в области самых низких температур наблюдается определенный рост μ_e с уменьшением T , характерный для образцов с $4,5 \cdot 10^{18} \lesssim N_{\text{Fe}} \lesssim 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

При высоких температурах ($T > 100$ К) величины подвижности электронов такие же, как в HgSe, и удовлетворительно согласуются со значениями μ_e , вычисленными для комбинированного рассеяния на ионах примеси, акустических и оптических фонах.

Экспериментальное подтверждение ослабления рассеяния электронов в кристаллах HgSe:Fe по сравнению с рассеянием в кристаллах HgSe:Ga при низких температурах дают исследования осцилляции Шубникова—де Гааза и де Гааза—ван Альфена [5, 11, 17, 18]. Температуры Дингла T_D , найденные из этих эффектов для образцов HgSe:Fe с содержанием железа $N_{\text{Fe}} \gtrsim 4,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, аномально малы — примерно в три-четыре раза меньше, чем для образцов HgSe:Ga. Минимальная температура T_D установлена для образцов с $N_{\text{Fe}} \approx (1,5 - 2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, т.е. для тех, у которых подвижность электронов максимальна. Так, согласно измерениям эффекта де Гааза—ван Альфена, при $T = 0,55$ К [17] для образцов с $N_{\text{Fe}} \approx 4,5 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$

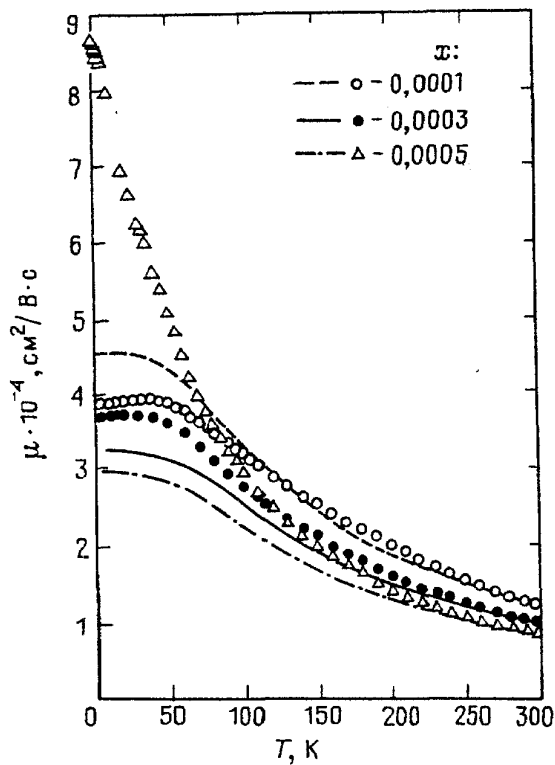


Рис. 11. Температурные зависимости подвижности электронов в кристаллах $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ [16]

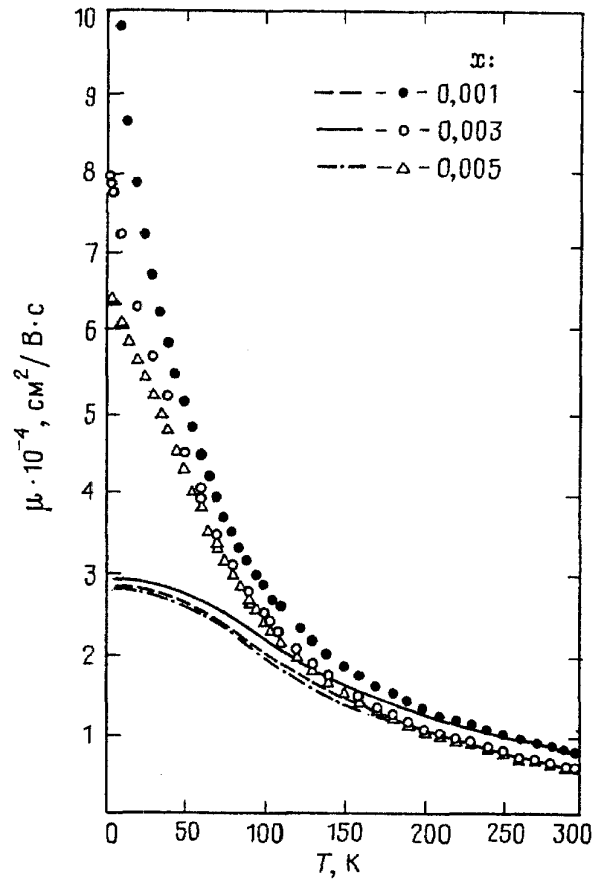


Рис. 12. Температурные зависимости подвижности электронов в кристаллах $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ [16]

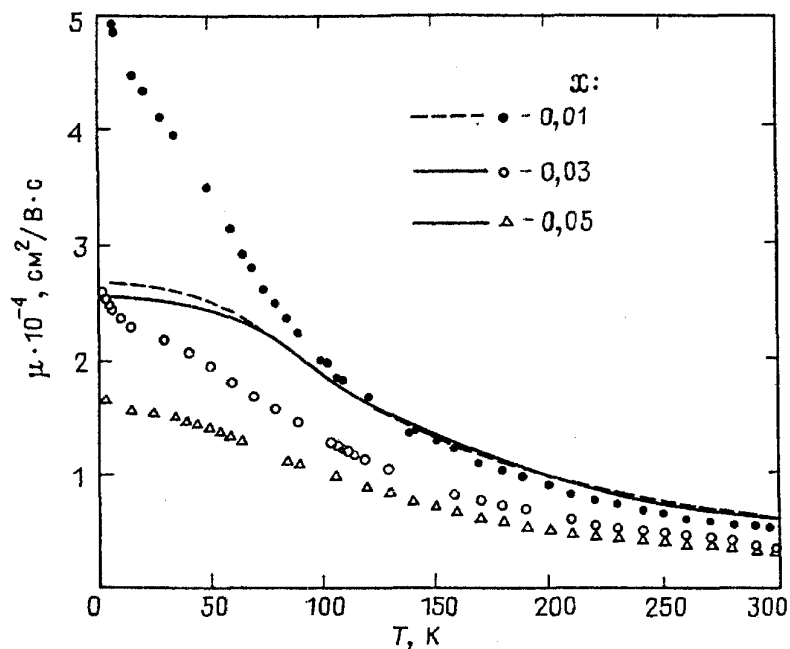


Рис. 13. Температурные зависимости подвижности электронов в кристаллах $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ [16]

$T_D \approx 1 - 2$ К, тогда как в случае рассеяния на ионах примеси в образце HgSe с $n \approx 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ вычисленное значение $T_D \approx 10$ К.

Итак, увеличение подвижности электронов и уменьшение температуры

Дингла в области концентраций железа $N_{\text{Fe}}^* \lesssim N_{\text{Fe}} \lesssim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ свидетельствует об уменьшении эффективности рассеяния электронов на неупорядоченной системе ионов примеси в HgFeSe по сравнению с HgSe, где этот механизм рассеяния является преобладающим при низких температурах. При возрастании концентрации N_{Fe} от $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ до примерно $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ подвижность электронов μ_e убывает, а температура Дингла T_D увеличивается в соответствии с теорией рассеяния на неупорядоченных ионизованных примесях.

Увеличение подвижности и уменьшение температуры Дингла можно было бы попытаться объяснить, как в случае GaSb:Te, экранированием ионов примеси электронами боковых минимумов. В GaSb L -минимумы с высокой эффективной массой (расположенные в направлениях $\langle 111 \rangle$) лежат выше основного Γ -минимума (расположенного в центре зоны Бриллюэна $\mathbf{k} = 0$) на $\approx 0,1$ эВ. При легировании теллуром уровень Ферми достигает L -минимумов, и электроны этих минимумов, не вносящие существенного вклада в явления переноса из-за высокой массы, экранируют примесные ионы и ослабляют рассеяние Γ -электронов. В принципе то же могло бы иметь место и в HgSe:Fe. Однако в HgSe самый низкий боковой L -минимум лежит выше Γ -минимума на $\approx 2,0$ эВ, а энергия Ферми в кристаллах HgSe, легированных железом, $\epsilon_F \approx 0,21$ эВ. Поэтому L -минимумы не заполняются электронами. Можно было бы предположить также, что атомы железа приводят к понижению L -минимумов или образованию в зонной структуре HgSe новых минимумов, электроны которых усиливают экранирование. Такие изменения должны были сказаться на ряде измеряемых величин. Например, у серого олова отмечено резкое увеличение эффективной массы Γ -электронов, когда при увеличении их концентрации n уровень Ферми достигает бокового минимума. Но измерения квантовых осцилляции на кристаллах HgFeSe, как уже отмечалось, указывают, что форма зоны проводимости и соответственно эффективная масса электронов при введении железа в HgSe не изменяются. Таким образом, нет оснований предполагать, что аномалии подвижности и температуры Дингла связаны с изменениями зонной структуры HgSe, вносимыми железом.

2.2. Резонансное рассеяние электронов. Итак, анализ исследований различных явлений в кристаллах HgFeSe показывает, что уровень Ферми фиксирован на резонансном уровне железа и для концентраций $N_{\text{Fe}} \geq N_{\text{Fe}}^* \approx 4,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ сосуществуют два зарядовых состояния железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}), подвижность μ_e электронов возрастает, а температура Дингла T_D убывает при увеличении содержания железа N_{Fe} до $\approx (1,5 - 2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в области температур $T \leq 100$ К. В настоящее время можно, по-видимому, считать установленным, что увеличение подвижности μ_e и уменьшение температуры Дингла T_D — главные особенности электронных свойств HgFeSe — обусловлены взаимодействием между ионизованными донорами Fe^{3+} , которое приводит к их коррелированному расположению. Прежде чем обсуждать эту идею и основанную на ней интерпретацию главных экспериментальных фактов, остановимся на явно напрашивающемся эффекте, который в описанных условиях может играть важную роль, — на резонансном рассеянии электронов.

Необходимо заметить, что для рассматриваемых состояний смешанной

валентности в HgFeSe следовало ожидать не увеличения, а уменьшения подвижности электронов при легировании HgSe железом, поскольку в дополнение к рассеянию на $3d^5$ -ионах железа должно проявиться резонансное рассеяние — уровень железа расположен на фоне сплошного спектра зоны проводимости. Можно, однако, указать по крайней мере две причины, которые резко ослабляют резонансное рассеяние, т.е. переходы электронов из зоны проводимости на ионы железа и обратно с атомов железа в зону проводимости (флуктуации заряда).

Известно, что кулоновское взаимодействие локализованного электрона с заряженными донорами приводит к возникновению минимума в одночастичной плотности состояний вблизи уровня Ферми — кулоновской щели, отделяющей заполненные примесные состояния от пустых. В рассматриваемых условиях, когда имеют место переходы электронов из зоны проводимости на доноры и обратно, в HgFeSe вблизи уровня Ферми образуется кулоновская щель, ослабляющая резонансное рассеяние [19]. Это ослабление будет существенным, если кулоновская щель много больше естественного уширения Γ d-уровней железа, являющегося результатом гибридизации этих d-состояний и зонных sp-состояний:

$$\Gamma = \pi\rho(\epsilon_F) |V_{kd}|^2, \quad (2)$$

где $\rho(\epsilon_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми, $|V_{kd}|^2 = |\langle \psi_k | \mathcal{H} | d \rangle|^2$. Уширение Γ должно быть относительно слабым, так как, во-первых, мала плотность состояний $\rho(\epsilon_F)$ в зоне проводимости HgFeSe, во-вторых, рассматриваемый d-уровень имеет e-симметрию, тогда как блоховские компоненты зонной волновой функции ψ_k обладают a_1 - и t_2 -симметрией (в пренебрежении спин-орбитальной связью). В этом случае матричный элемент $V_{kd} \rightarrow 0$, когда $k_F r_d \rightarrow 0$, где r_d — радиус локализации d-функции. Поскольку в рассматриваемых условиях $k_F r_d \ll 1$, можно полагать, что $V_{kd} \rightarrow 0$, и, следовательно, естественная ширина d-уровней мала. Итак, слабая sp-d-гибридизация и возникновение кулоновской щели должны подавлять резонансное рассеяние. Можно оценить подвижность электронов для резонансного рассеяния с помощью формулы Фриделя

$$\mu_e = ek_F / 8\pi\hbar N_{Fe}. \quad (3)$$

Для $N_{Fe} = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $n = 4,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ из (3) получаем $\mu_e \approx 30 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ (экспериментальные значения $\mu_e \approx 10^5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$). Оценка подвижности μ_e по формуле Фриделя справедлива, когда $k_B T$ меньше ширины резонансной зоны. Измерения проводимости на образце с содержанием железа $N_{Fe} = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ показали [20], что вплоть до $T = 40 \text{ мК}$ не удастся обнаружить влияния резонансного рассеяния.

Численный расчет ширины кулоновской щели для хаотически распределенной системы доноров в HgFeSe с концентрациями железа $N_{Fe} = 8,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и электронов $n = 4,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в пренебрежении гибридизацией зонных и резонансных состояний показал [21], что при значении диэлектрической постоянной $\kappa = 29,7^{(4*)}$ ширина щели равна $\approx 4,5 \text{ мэВ}$, максимальная ширина зоны заполненных донорных состояний $\approx 22 \text{ мэВ}$, а ширина пустой донорной зоны $\approx 14 \text{ мэВ}$. Наличие щели должно существенно затруднить флуктуации заряда между зоной проводимости и d-состояниями железа,

иными словами, ослабить или вовсе подавить резонансное рассеяние. Расчет показал также, что для сравнительно малой концентрации железа $N_{\text{Fe}} = 8,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ конфигурация ионизованных доноров далека от идеальной периодичности.

2.3. *Модель упорядочения Мицельского.* Для объяснения эффекта ослабления рассеяния электронов, о котором шла речь выше, И. Мицельский выдвинул интересную идею [2]. Он предположил, что распределение доноров по узлам металлической подрешетки хаотическое, а вследствие кулоновского взаимодействия между заряженными донорами, доля которых $N_{\text{Fe}^{3+}}/N_{\text{Fe}}$ мала, возникает корреляция их пространственного расположения: положительные заряды образуются на тех донорах, которые дальше друг от друга. В пределе $N_{\text{Fe}} \gg N_{\text{Fe}}^* \approx n$ и при низких температурах ионизованные доноры образуют упорядоченную структуру (сверхрешетку) — локализованный вигнеровский кристалл заряженных доноров. Разумеется, если все хаотически расположенные доноры ионизованы, то упорядочения не возникает, так как положения доноров фиксированы. В своем расчете Мицельский предполагал, что резонансный уровень железа очень узкий и можно пренебречь резонансным рассеянием свободных электронов. Как мы видели выше, это предположение является вполне обоснованным. Кроме того, в расчете считалось, что резонансное состояние железа достаточно локализовано, так что примесная зона не образуется. Это предположение представляется разумным, поскольку, как уже отмечалось, радиус волновой функции d-симметрик атомов железа мал — порядка нескольких постоянных решетки.

Энергия экранированного кулоновского взаимодействия между ионизованными донорами в расчете на один донор

$$\varepsilon = \frac{e^2 n^{1/3}}{2\kappa} A, \quad (4)$$

где

$$A = \frac{1}{n\Omega} \sum_{l \neq m} \frac{\exp(-C|r_l - r_m|)}{|r_l - r_m|}, \quad (5)$$

$n = N_{\text{Fe}^{3+}}$, Ω — объем кристалла, $C = n^{-1/3}/r_0 = r_i/r_0$, r_i — среднее расстояние между заряженными донорами, r_0 — радиус экранирования, κ — диэлектрическая постоянная, $r_l = R_l/r_i$, R_l — координаты заряженных доноров. Разность энергий между упорядоченными и неупорядоченными состояниями системы ионизованных доноров определяется разностью безразмерных величин A , зависящих от пространственного распределения этих доноров. Для хаотического распределения можно в (5) усреднить по r_m и данного r_l и получить

$$A_{\text{rd}} = \int \frac{\exp(-Cr)}{r} d^3r = \frac{4\pi}{C^2}. \quad (6)$$

Для упорядоченного положения ионизованных доноров в форме решетки Браве из (5) получается

$$A_{\text{latt}} = \sum_{n \neq 0} \frac{\exp(-Cr_n)}{r_n}, \quad (7)$$

где \mathbf{r}_n — вектор трансляции решетки Браве. Разность $A_{rd} - A_{latt}$ рассчитана в [2] численно для нескольких типов решеток Браве. Самая низкая энергия соответствует ОЦК-решетке, но различия энергий для разных решеток намного меньше средней разности $\epsilon_{rd} - \epsilon_{latt}$, которая в расчете на один ион Fe^{3+} для $n = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $\kappa = 20$, $m = 7 \cdot 10^{-2} m_0$ ($C = r_i/r_0 \approx 1,27$) составляет $\approx 12,5 \text{ мэВ} \approx 145 \text{ К}$.

Температуру T_0 , при которой система ионизованных доноров становится коррелированной, можно оценить, сравнивая свободные энергии для регулярной решетки $n\Omega\epsilon_{latt}$ и для неупорядоченной структуры $n\Omega[\epsilon_{rd} - k_B T \ln(N_{\text{Fe}}/n)]$ (в последней, как мы видим, учитывается энтропийный член):

$$T_0 \approx \frac{1}{k_B} (\epsilon_{rd} - \epsilon_{latt}) \left(\ln \frac{N_{\text{Fe}}}{n} \right)^{-1} = \frac{e^2 n^{1/3}}{2k_B \kappa} (A_{rd} - A_{latt}) \left(\ln \frac{N_{\text{Fe}}}{n} \right)^{-1}. \quad (8)$$

Расчет показывает [2], что типичные значения $A_{rd} - A_{latt} = 1 - 3$. Для параметров $\kappa = 20$, $m = 0,07 m_0$, $n = 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $N_{\text{Fe}} = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($\kappa \approx 0,01$) радиус экранирования $r_0 = 4,6 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, $C = 1,2$ и, согласно (8), $T_0 \approx 45 \text{ К}$.

Важным следствием упорядочения заряженных примесей должно быть ослабление рассеяния электронов на них и, следовательно, увеличение подвижности электронов и уменьшение температуры Дингла. Это должно происходить потому, что акт рассеяния в упорядоченной системе примесных центров имеет когерентный характер, тогда как лишь некогерентное рассеяние вносит вклад в релаксацию импульса. Когерентное (брэгговское) рассеяние на строго периодической решетке должно отсутствовать, так как волновой вектор рассеянного электрона $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ должен равняться одному из векторов обратной решетки \mathbf{g}_m . Это исключает процессы упругого рассеяния электронов с малыми фермиевскими импульсами $|\mathbf{k}_F| < |\mathbf{g}_m|$ (в [2] показано, что $2|\mathbf{k}_F|$ меньше наиболее короткого из векторов $|\mathbf{g}_m|$). А именно такие процессы наиболее важны для рассеяния на кулоновском потенциале.

Ослабление рассеяния при упорядочении системы ионов примеси Fe^{3+} должно иметь место только при низких температурах, когда: 1) тепловые флуктуации не в состоянии разрушить порядок; 2) доминирует рассеяние на ионах примеси и, кроме того, 3) концентрация атомов железа $N_{\text{Fe}} \geq N_{\text{Fe}}^*$, поскольку при меньших концентрациях N_{Fe} все доноры ионизованы и, значит, хаотично распределены.

2.4. Анализ модели упорядочения Мицельского. Идея И. Мицельского [2] о том, что образование периодической структуры заряженных доноров Fe^{3+} может служить причиной ослабления рассеяния электронов при легировании HgSe железом, сама по себе изящна и весьма привлекательна. Необходимо, однако, установить, насколько близка эта идея образования строго периодической решетки примесей к условиям эксперимента. Приведем ряд соображений, демонстрирующих, что модель, предложенная Мицельским, представляет собой идеализацию реального кристалла, содержащего дефекты, и не

может быть непосредственно использована для интерпретации (особенно количественной) экспериментальных данных.

Начнем с того, что даже при $T \rightarrow 0$, т.е. в отсутствие теплового беспорядка, решетка ионизованных доноров должна быть, как правило, дефектна из-за наличия в образце некоторого числа мелких доноров, которые в бесщелевом полупроводнике все ионизованы и хаотически распределены.

Далее следует обратить внимание на один важный факт, заставляющий думать, что маловероятно возникновение в HgSe:Fe строго периодической вигнеровской структуры заряженных доноров Fe^{3+} . Оценим отношение среднего расстояния между заряженными донорами $r_i \approx n^{-1/3}$ к радиусу экранирования r_0 . Для значений параметров $m = 0,07m_0$, $\kappa = 20$, $n = 4,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ находим $r_i/r_0 \approx 1,3$. В такой ситуации, когда $r_0 \lesssim r_i$ и экранирование ослабляет кулоновское взаимодействие между ионами Fe^{3+} , трудно ожидать формирования строго регулярной решетки заряженных доноров. Можно говорить лишь о большей или меньшей степени упорядочения ионов Fe^{3+} , скажем, об образовании островков регулярной решетки с ближним порядком, или, иными словами, о некоторой корреляции в пространственном расположении ионов Fe^{3+} .

Можно указать весьма весомый аргумент, свидетельствующий о том, что модель Мицельского не соответствует экспериментальным данным. Действительно, одна из основных аномалий свойств HgSe:Fe, а именно рост подвижности электронов μ_e при увеличении содержания железа в HgSe в области низких температур, начинается уже при концентрациях $N_{\text{Fe}} \approx N_{\text{Fe}}^*$ (см. рис. 10), тогда как согласно Мицельскому строгая периодичность в системе ионов Fe^{3+} , приводящая к увеличению μ_e , может возникнуть лишь при $N_{\text{Fe}}/N_{\text{Fe}^{3+}} \rightarrow \infty$. (Как уже отмечалось, в другом пределе, когда все атомы железа в кристалле трехкратно заряжены, совокупность ионов Fe^{3+} будет целиком разупорядочена.)

К сказанному следует добавить, что фактическая реализация Мицельским своей идеи небезупречна. Обратимся к оценке одной из основных характеристик модели Мицельского — температуры упорядочения T_0 . Эта оценка (8) не может претендовать на большую точность. Так, в частности, при получении (8) предполагается, что свободная энергия ϵ_{latt} регулярной решетки ионов Fe^{3+} одинакова при всех температурах и равна энергии при $T = 0$. Тем самым при вычислении ϵ_{latt} игнорируется вклад переходов ионов Fe^{3+} при конечной температуре из позиций регулярной решетки в неупорядоченно расположенные узлы остальной части кристалла, т.е. вклад миграции "дырок" по кристаллу при $T \neq 0$.

Необходимо, кроме того, отметить, что выражение (8) для T_0 получено в приближении сильного неравенства $N_{\text{Fe}} \gg n$. Если условие $N_{\text{Fe}} \gg n$ не выполняется, то выражение для энтропии $S = -k_B n \ln(N_{\text{Fe}}/n)$, использованное Мицельским, нужно заменить следующим:

$$S = -k_B \left[(N_{\text{Fe}} - n) \ln \left(1 - \frac{n}{N_{\text{Fe}}} \right) + n \ln \frac{n}{N_{\text{Fe}}} \right].$$

Здесь энтропия определена обычным способом как логарифм числа различ-

мых перестановок n ионов по N_{Fe} узлам:

$$S = k_B \ln \left[\frac{N_{\text{Fe}}!}{(N_{\text{Fe}} - n)! n!} \right].$$

Тогда

$$T_0 = - \frac{1}{k_B} \frac{n(\epsilon_{rd} - \epsilon_{\text{latt}})}{(N_{\text{Fe}} - n) \ln [1 - (n/N_{\text{Fe}})] + n \ln (n/N_{\text{Fe}})}. \quad (9)$$

(Это выражение переходит в (8) в пределе $N_{\text{Fe}} \gg n$.)

В табл. I сопоставлены величины T_0 , вычисленные для нескольких концентраций железа N_{Fe} по формулам (8) и (9), со значениями температур T^* , при которых экспериментальные кривые $\mu_e(T)$ для каждой концентрации N_{Fe} сливаются (пересекаются) с кривой $\mu_e(T)$ для $N_{\text{Fe}}^* \approx 4,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (значения T^* определялись по экспериментальным графикам $\mu_e(T)$ из работы Пула и др. [16] с точностью 5 — 10 К. В табл. I приведены также вычисленные значения для T_0^* (см. ниже рис. 15).

Таблица I

$N_{\text{Fe}}, \text{ см}^{-3}$	x	$T_0, \text{ К}$		$T_0^*, \text{ К}$	$T^*, \text{ К}$
		(8)	(9)		
$\approx 8 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{-4}$	≈ 308	≈ 135	≈ 160	$\approx 100 - 105$
$\approx 1,5 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{-3}$	≈ 132	≈ 76	≈ 100	$\approx 80 - 90$
$\approx 5 \cdot 10^{19}$	$3 \cdot 10^{-3}$	≈ 63	≈ 45	≈ 35	$\approx 65 - 75$
$\approx 8 \cdot 10^{19}$	$5 \cdot 10^{-3}$	≈ 52	≈ 40	≈ 10	$\approx 60 - 65$
$\approx 1,5 \cdot 10^{20}$	$1 \cdot 10^{-2}$	≈ 43	≈ 33	0	$\approx 35 - 40$
$\approx 5 \cdot 10^{20}$	$3 \cdot 10^{-2}$	≈ 31	≈ 26	*	

*) Кривые $\mu_e(T)$ для $x \geq 3 \cdot 10^{-2}$ лежат ниже кривой для $x = 3 \cdot 10^{-4}$ во всем интервале $4,2 \leq T \leq 300 \text{ К}$

Для концентрации железа $N_{\text{Fe}} = 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($x \approx 4 \cdot 10^{-4}$) (при такой концентрации N_{Fe} подвижность μ_e заметно выше, чем при $N_{\text{Fe}}^* \approx n \approx 4,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (см. рис. 10), т.е. аномалия подвижности $\mu_e(N_{\text{Fe}})$ уже проявляется), согласно формуле (8), $T_0 \approx 795 \text{ К}$, а, согласно (9), $T_0 \approx 270 \text{ К}$. Интерполяция кривых $\mu_e(T)$ (см. рис. 11) для $N_{\text{Fe}} \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $\approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ показывает, что $T^* \sim 100 \text{ К}$ для $N_{\text{Fe}} = 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, т.е. заметно меньше вычисленных значений T_0 .

Как видно из табл. I, в целом можно говорить о качественном согласии между вычисленными значениями температур T_0 упорядочения ионов Fe^{3+} и экспериментальными величинами T^* . Заметное расхождение между значениями T_0 и T^* для малых концентраций $N_{\text{Fe}} \lesssim 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ может быть обусловлено в первую очередь тем, что при уменьшении отношения $N_{\text{Fe}^{2+}}/N_{\text{Fe}^{3+}}$ степень порядка в системе ионов Fe^{3+} должна все понижаться: при малых $N_{\text{Fe}^{2+}}/N_{\text{Fe}^{3+}}$ можно говорить лишь о ближнем порядке в системе ионов Fe^{3+} .

Заметим, что если величина T^* действительно определяется упорядочением системы ионов Fe^{3+} , то роль этого упорядочения сказывается на рассеянии электронов вплоть до концентраций $N_{\text{Fe}} \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, ибо лишь при $N_{\text{Fe}} > 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ подвижность μ_e в HgFeSe при 4,2 К становится меньше, чем в HgSe (см. рис. 10). Уменьшение подвижности в области концентраций $N_{\text{Fe}} > 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (см. рис. 10) скорее всего вызвано сплавным рассеянием, а при достаточно больших значениях N_{Fe} — и увеличением числа междоузельных атомов (о возможных причинах убывания $\mu_e(N_{\text{Fe}})$ речь будет ниже).

Итак, анализ известных экспериментальных данных и, в частности, сопоставление вычисленных температур T_0 разрушения порядка в расположении ионов Fe^{3+} с экспериментальными величинами T^* , при которых исчезает аномалия подвижности, позволяют думать, что идея формирования упорядоченной системы заряженных доноров железа в кристаллах HgFeSe плодотворна: она дает возможность качественно объяснить эту аномалию.

Очевидно, что для удовлетворительной интерпретации аномальной зависимости $\mu_e(N_{\text{Fe}})$ требуется дальнейшее развитие теории. Во-первых, следует рассмотреть влияние на подвижность отклонения системы от периодичности, и, во-вторых, необходим количественный анализ (т.е. прямой расчет) подвижности электронов μ_e как функции концентрации железа N_{Fe} . При этом в расчете важно учесть близкодействующие межионные ($\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$) корреляции, поскольку строгого дальнего порядка в системе ионов Fe^{3+} , очевидно, нет. Описанию реализации этой программы количественного анализа $\mu_e(N_{\text{Fe}})$ посвящены следующие разделы.

2.5. Учет беспорядка в системе ионов Fe^{3+} . Согласно приведенной выше оценке, выигрыш энергии в расчете на один ион при упорядочении системы ионов Fe^{3+} , равный $\approx 12,5 \text{ мэВ}$, достаточен для образования вигнероподобной решетки при $T = 0$. Но в реальном кристалле даже при $T = 0$ решетка заряженных доноров, как уже отмечалось, не может быть идеальной. Решетка ионов Fe^{3+} , близкая к регулярной, могла бы образоваться лишь при условии $N_{\text{Fe}^{2+}}/N_{\text{Fe}^{3+}} \rightarrow \infty$. На опыте, однако, максимальная подвижность электронов μ_e наблюдается в кристаллах HgFeSe , в которых концентрация ионов $N_{\text{Fe}^{3+}}$ лишь в несколько раз меньше полной концентрации атомов железа N_{Fe} (см. рис. 10).

Пул и др. [16] предложили более реалистичную модель, в основе которой лежит та же идея регулярной решетки примесей. Они ввели случайное смещение узла решетки ионизованных доноров от положения в идеальной решетке. Степень беспорядка описывается дисперсией σ (средним отклонением) гауссова распределения, причем σ рассматривается как подгоночный параметр, изменяющийся с составом (x) кристаллов $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ и температурой. В такой феноменологической модели рассчитывается время релаксации электронов τ для рассеяния на ионах примеси, а затем вычисляется подвижность μ_e с учетом рассеяния на фононах.

Время релаксации импульса электрона, описываемого волновой функцией $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$, для рассеяния на системе из N примесных центров с

координатами \mathbf{r}_l можно записать в виде

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{4\pi^2\hbar} \int |V(\mathbf{q})|^2 (1 - \cos \theta) S(\mathbf{q}) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}) d\mathbf{k}', \quad (10)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$, θ — угол между векторами \mathbf{k} и \mathbf{k}' , соответствующими начальному и конечному состояниям (т.е. до и после рассеяния), $V(\mathbf{q})$ — фурье-образ рассеивающего потенциала, $S(\mathbf{q})$ — структурный фактор, учитывающий пространственное распределение рассеивающих центров:

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega} \left\langle \sum_{l,l'}^N \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_{l'} - \mathbf{r}_l)] \right\rangle_{\text{imp}}, \quad (11)$$

Ω — объем кристалла. Двойная сумма в (11), усредненная по координатам примесных атомов, для полностью хаотической системы рассеивающих центров равна их числу N . Если же эти центры расположены строго периодически и имеет место брэгговское рассеяние, эта двойная сумма пропорциональна $\sum \delta(\mathbf{q} - \mathbf{g}_m)$.

Пусть теперь система заряженных доноров образует несовершенную решетку, в которой координаты доноров $\mathbf{r}_l = \mathbf{R}_l + \Delta\mathbf{r}_l$; здесь $\Delta\mathbf{r}_l$ — случайные отклонения узлов примесной решетки от строго периодических положений \mathbf{R}_l . Тогда двойная сумма в (11) принимает вид

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{l,l'}^N \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_{l'} - \mathbf{r}_l)] \right\rangle_{\text{imp}} &= N [1 - \langle \exp(i\mathbf{q}\Delta\mathbf{r}) \rangle_{\text{imp}}^2] + \\ &+ \langle \exp(i\mathbf{q}\Delta\mathbf{r}) \rangle_{\text{imp}}^2 \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0} \sum_{\mathbf{g}_m} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{g}_m), \end{aligned} \quad (12)$$

где Ω_0 — объем элементарной ячейки регулярной решетки ионов с координатами \mathbf{R}_l .

Первое слагаемое в (12) описывает некогерентное рассеяние, т.е. рассеяние на хаотически расположенных ионизованных донорах. Второе слагаемое, характеризующее когерентное рассеяние электронов на регулярной решетке, равно нулю, поскольку, как мы уже отмечали, фермиевский волновой вектор $|\mathbf{k}_F|$ более чем вдвое короче наименьшего вектора обратной решетки $|\mathbf{g}_m|$ и процессы рассеяния электронов с малыми волновыми векторами $|\mathbf{k}_F| < |\mathbf{g}_m|$ исключаются.

Предполагается далее, что длины векторов $\Delta\mathbf{r}$ описываются гауссовым распределением $P(\Delta\mathbf{r}) = (1/\sqrt{2\pi}\sigma) \exp(-\Delta r^2/2\sigma^2)$, где параметр σ есть смещение заряженного донора железа от идеального положения в гипотетической, строго периодической решетке. Несложные выкладки показывают, что

$$\langle \exp(i\mathbf{q}\Delta\mathbf{r}) \rangle_{\text{imp}} = \exp(-q^2\delta^2/2). \quad (13)$$

Используя (11) — (13), можно получить из (10) выражение для времени релаксации импульса электрона изотропной параболической зоны при рассеянии на экранированном кулоновском потенциале ионов, образующих регулярную решетку с гауссовым беспорядком:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4me^4}{2\pi\kappa^2\hbar^3} \int_0^{2k_F} [1 - \exp(-q^2\sigma^2)] \frac{q^3 dq}{(q^2 + r_0^{-2})^2}, \quad (14)$$

где r_0 — радиусэкранирования, κ — диэлектрическая проницаемость.

Величина σ рассматривается как феноменологический параметр, через который выражается подвижность. Из (14) следует, что если $\sigma \rightarrow 0$, то $\tau^{-1} \rightarrow 0$, т.е. электроны не испытывают рассеяния в случае строго периодической системы ионизованных доноров. В противоположном пределе совершенно хаотической совокупности примесей, т.е. для $\sigma \rightarrow \infty$, из (14) получается обычное выражение для времени релаксации импульса Брукса—Херринга. Используя (14) и времена релаксации для рассеяния на акустических, полярных и неполярных оптических фонах, можно подогнать значения σ при каждой температуре таким образом, чтобы вычисленные и измеренные величины подвижности электронов совпали. Пример вычисленного изменения $\sigma(T)$ для кристалла с $x = 5 \cdot 10^{-4}$ показан на рис. 14. Штриховая линия соответствует среднему расстоянию $\langle r_{Fe} \rangle$ между донорами. Видно, что σ меньше $\langle r_{Fe} \rangle$ лишь при $T < 150$ К, причем значения σ при низких температурах сравнимы с $\langle r_{Fe} \rangle$ (при 4,2 К $\sigma/\langle r_{Fe} \rangle \approx 0,5$, как и для кристалла с $x = 1 \cdot 10^{-3}$). Это свидетельствует о том, что порядок в решетке ионов Fe^{3+} далеко не идеальный.

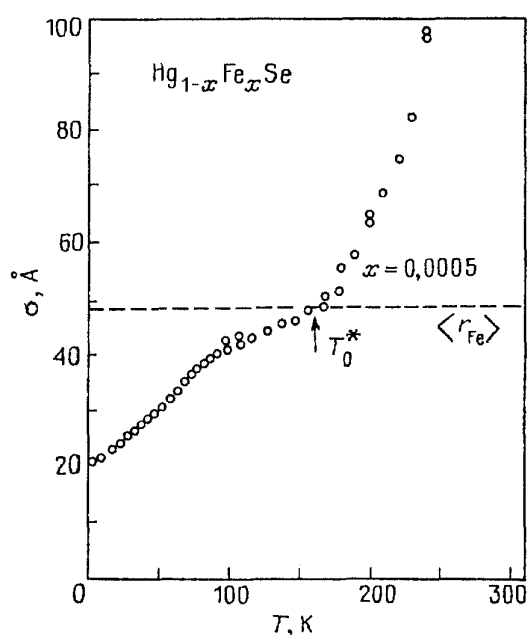


Рис. 14. Среднее смещение иона Fe^{3+} как функция температуры для кристалла $Hg_{1-x}Fe_xSe$ с $x = 0,0005$ [16]

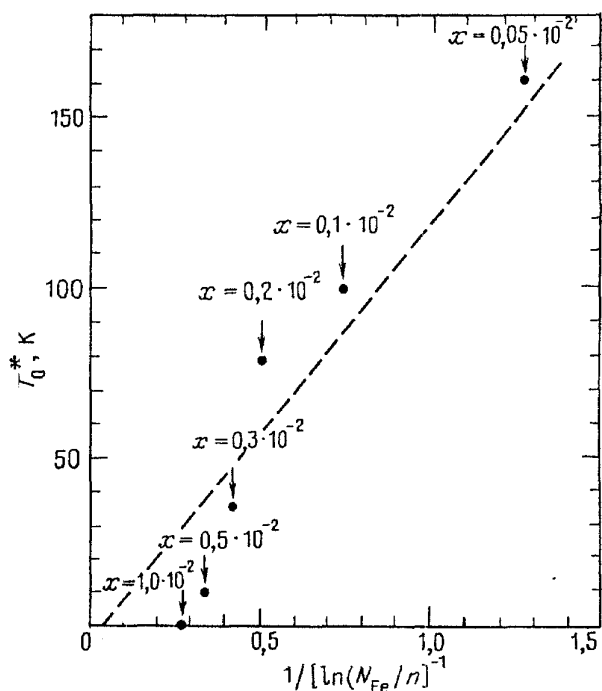


Рис. 15. Зависимость T_0^* от соотношения между концентрациями электронов и атомов железа [16]

Температуру T_0^* , при которой $\sigma = \langle r_{Fe} \rangle$, можно рассматривать, согласно Пулу и др. [16], как температуру упорядочения системы ионизованных доноров. Основанием для такого вывода служит зависимость T_0^* от $[\ln(N_{Fe}/n)]^{-1}$, построенная для образцов с разным содержанием железа (рис.

15). Эта зависимость приблизительно линейна в соответствии с формулой (8), полученной Мицельским для температуры упорядочения T_0 системы заряженных атомов железа Fe^{3+} .

2.6. Влияние колебаний и неидеальности вигнеровской решетки зарядов на температурную зависимость подвижности электронов. Заслуживает внимания интерпретация аномалии температурной зависимости подвижности электронов в HgFeSe , предложенная Аблязовым и Эфросом [22]. Предполагается, что при достаточно высоких температурах подвижность электронов ограничивается колебаниями вигнеровской решетки зарядов, а при низких — неидеальностью этой решетки, обусловленной случайным распределением атомов железа.

Рассматриваются три температурные области. При температурах, превышающих энергию кулоновского взаимодействия зарядов (на среднем расстоянии) $e^2(N_{\text{Fe}^{2+}})^{1/3}/\kappa$, концентрация заряженных центров $N_{\text{Fe}^{3+}}$ в каждой точке флуктуирует во времени, поскольку электроны, совершая тепловое движение, переходят с узла на узел. Вероятность заселения всех доноров электронами примерно одинакова, т.е. слабо зависит от окружения, и близка к $1 - c$, где $c = N_{\text{Fe}^{3+}}/N_{\text{Fe}}$. Корреляция заряда в этом случае напоминает корреляцию в слабо неидеальной плазме. Электроны рассеиваются на гауссовых флуктуациях концентрации зарядов Fe^{3+} , размер которых превышает среднее расстояние между зарядами. С помощью вычисленного коррелятора флуктуаций зарядов Fe^{3+} авторы работы [22] нашли подвижность электронов

$$\mu_e = \mu_0 [\ln(1 + b) - cb(1 + b)^{-1}]^{-1}, \quad (15)$$

где

$$\mu_0 = \frac{3\pi}{2} \frac{\hbar^3 \kappa^2}{z_e^3}, \quad b = 4k_F^2 r_0'^2 = \frac{T}{T_k} (1 - c), \quad (16)$$

$$T_k = (9\pi)^{-1/3} \frac{e^2 n^{1/3}}{\kappa}.$$

Радиускорреляции $r_0' = [\kappa k_B T / 4\pi e^2 n (1 - c)]^{1/2}$ для $k_B T < \epsilon_F$ меньше радиуса электронного экранирования r_0 . Множитель $1 - c$ в выражении для r_0' описывает тот факт, что при малых c концентрация экранирующих носителей заряда равна n , а при $c \rightarrow 1$ составляет $(1 - c)n$. Для $\kappa = 20$ $T_k \approx 47$ К, для $\kappa = 29,7$ $T_k \approx 32$ К. Таким образом, подвижность логарифмически возрастает при понижении температуры из-за уменьшения корреляционного радиуса r_0' . Основное различие между выражением (15) и формулой Брукса—Херринга для рассеяния на случайно распределенных примесях в кристалле

$$\mu_e = \mu_0 [\ln(1 + b_0) - b_0(1 + b_0)^{-1}]^{-1} \quad (b_0 = 4k_F^2 r_0^2)$$

состоит в том, что вместо радиуса экранирования r_0 в (15) входит корреляционный радиус r_0' . Формула (15) справедлива при $T \gg T_k$.

В области $T \ll T_k$ система ионов Fe^{3+} представляет собой сильно коррелированную вигнеровскую жидкость. Ни при какой температуре жидкость не

превращается в кристалл из-за хаотического распределения доноров по кристаллу. Можно, однако, полагать, что при $T \ll T_k$ и $N_{Fe} \gg N_{Fe}^*$ ближний порядок в расположении зарядов Fe^{3+} мало отличается от кристаллического. При $T \ll T_k$ амплитуда тепловых блужданий заряда по атомам железа в окрестности данного узла, фиксированного расположением соседних зарядов, мала по сравнению со средним расстоянием между зарядами. В таких условиях можно полагать, что электроны рассеиваются в основном на диполях. Отрицательный полюс каждого диполя соответствует узлу идеальной вигнеровской решетки, положительный — заряду Fe^{3+} , блуждающему в окрестности данного узла. Подвижность, лимитированная рассеянием на системе диполей со случайно ориентированными моментами (считается, что моменты соседних диполей не коррелировали друг с другом), определяется выражением

$$\mu_e = \mu_0 (4Dk_F^2 \overline{r^2}(T))^{-1}, \quad (17)$$

где D — численный коэффициент (для параболической зоны $D = 1/3$), $\overline{r^2}(T)$ — средний квадрат плеча диполя.

Вычисления $\overline{r^2}(T)$ необходимо производить в двух температурных интервалах в области $T \ll T_k$. При сравнительно высоких температурах $(\overline{r^2})^{1/2}$ значительно превосходит среднее расстояние между примесными центрами. Это позволяет не принимать во внимание дискретность в расположении положительного заряда по донорам и считать, что ионы Fe^{3+} образуют вигнеровскую решетку без дальнего порядка на фоне равномерно распределенного в пространстве отрицательного заряда электронов. В этой решетке не существует акустических колебаний с частотами, превышающими Γ/\hbar (Γ — ширина уровня), так как \hbar/Γ есть время перехода заряда с одного узла на другой. Для узкого уровня $\Gamma \ll k_B T$ акустические ветви вообще можно не учитывать и при вычислении $\overline{r^2}(T)$ полагать, что положительный заряд перемещается в статистическом потенциале остальных зарядов, образующих вигнеровскую решетку. В результате для $\overline{r^2}(T)$ получается (см. [22])

$$\overline{r^2}(T) = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \frac{T}{T_k} n^{-2/3}. \quad (18)$$

Стоит отметить, что $\overline{r^2} = 9r_0'^2$ при $c \rightarrow 0$.

Для подвижности в интервале сравнительно высоких температур в области $T \ll T_k$ имеем

$$\mu_e = \mu_0 \left[D \left(\frac{3}{\pi}\right)^{4/3} \frac{T}{T_k} n^{-2/3} \right]^{-1}. \quad (19)$$

Из (18) видно, что $(\overline{r^2})^{1/2}$ сравнивается со средним расстоянием между донорами $N_{Fe}^{-1/3}$ при $T \sim T_k c^{2/3} \equiv T_k'$.

В интервале более низких температур, т.е. при $T \lesssim T_k'$, пространственное распределение ионов Fe^{3+} соответствует минимуму энергии. Для малых c и $T \lesssim T_k'$

$$\bar{\tau} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \Gamma\left(\frac{5}{3}\right) N_{\text{Fe}}^{-2/3}. \quad (20)$$

Подставляя (20) в (17), получаем для области $T \lesssim T'_k$

$$\mu_e = \mu_0 \left[4D \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \Gamma\left(\frac{5}{3}\right) N_{\text{Fe}}^{-2/3} \right]^{-1}. \quad (21)$$

Таким образом, в области $T < T'_k$ подвижность μ_e электронов в кристаллах $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ не должна зависеть от T и должна расти пропорционально $x^{2/3}$. Это связано с уменьшением роли случайного характера распределения примесных атомов железа при возрастании их концентрации N_{Fe} .

Чтобы сравнить результаты расчета с экспериментальными данными для кристаллов HgFeSe с неквадратичным законом дисперсии электронов, следует учесть непараболичность зоны проводимости. Не останавливаясь на промежуточных этапах расчета [22], приведем его результаты. Была построена интерполяционная формула для подвижности электронов, которая сшивает при $T \sim T_k$ формулы для температурных областей $T \gg T_k$ и $T \ll T_k$. При этом необходимо было ввести некий подгоночный параметр β . Другой подгоночный параметр μ^* введен для учета не зависящего от температуры рассеяния на нейтральных центрах, конкурирующего с рассеянием на заряженных примесях. Зависимость подвижности для рассеяния на нейтральных центрах от содержания железа имеет вид

$$\mu_N(x) = \frac{\mu^*}{x(1-x)}. \quad (22)$$

С экспериментальными значениями подвижности электронов сравниваются интерполяционные величины

$$\mu_{\text{int}}(x, T) = (\mu_e^{-1}(T, \beta) + \mu_N^{-1}(x))^{-1}, \quad (23)$$

где $\mu_e(T, \beta)$ — подвижность при рассеянии на упорядочивающейся с температурой системе ионов Fe^{3+} (для параболической зоны формула для $\mu_e(T, \beta)$ имеет вид (15), где b следует заменить выражением, содержащим температуру T и параметр β). Анализ показывает, что параметр μ^* изменяется от $8 \cdot 10^2 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при $c = 6 \cdot 10^{-3}$ до $60 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при $c = 10 \cdot 10^{-1}$. Сопоставление результатов расчета с измеренными Пулом и др. [16] температурными зависимостями подвижности электронов для семи образцов $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ $5 \cdot 10^{-4} \leq x \leq 5 \cdot 10^{-2}$ (при этом из экспериментальных значений μ_e вычитается рассчитанный вклад фононного рассеяния) показало, что удовлетворительное согласие теории с экспериментом достигается при значении параметра $\beta = 0,02$ и приведенной выше вариации значений μ^* в зависимости от изменения c .

Идея Аблязова и Эфроса [22] объяснения аномалии температурной зависимости подвижности электронов $\mu_e(T)$ в HgFeSe тем, что величина μ_e ограничивается при достаточно высоких температурах тепловыми колебаниями регулярной решетки зарядов, а при низких — неидеальностью этой решетки,

обусловленной случайным расположением атомов примеси, сама по себе интересна. К сожалению, количественная интерпретация экспериментальных зависимостей $\mu_e(T)$ не может претендовать на большую убедительность, поскольку при этом приходится использовать два подгоночных параметра:

μ^* и β .

2.7. Количественный анализ изменения подвижности электронов при легировании HgSe железом. Итак, мы видели, что модель Мицельского [2], в основе которой лежит идея о строгом упорядочении зарядов на донорах железа в HgSe:Fe, не адекватна ситуации в реальных кристаллах и поэтому не может быть использована для количественного объяснения наблюдаемого на опыте аномального поведения подвижности электронов и других электронных характеристик. В рамках этой модели удалось получить лишь качественное согласие между оцененной температурой упорядочения T_0 и температурой T^* , при которой исчезает аномалия подвижности (см. табл. I). Величины же подвижности и температуры Дингла не вычислялись. Расчеты подвижности, выполненные Пулом и др. [16] и Аблязовым и Эфросом [22] для более реалистичных моделей, чем модель Мицельского, не представляются достаточно удовлетворительными, в частности, потому, что для количественного описания экспериментальных данных в них существенно используются свободные подгоночные параметры.

За рамками качественного рассмотрения Мицельского [2] и не объясненным в работах Пула и др. [16] и Аблязова и Эфроса [22] оставался очень важный вопрос: почему уже при малом содержании железа в HgSe, когда концентрации $N_{\text{Fe}^{3+}}$ и $N_{\text{Fe}^{2+}}$ сравнимы, начинается рост подвижности $\mu_e(N_{\text{Fe}})$, который согласно модели Мицельского должен иметь место лишь при $N_{\text{Fe}^{2+}}/N_{\text{Fe}^{3+}} \rightarrow \infty$? Очевидно, что здесь необходимо количественное рассмотрение, которое учитывает наличие корреляций пространственного расположения заряженных доноров, обусловленных упорядочением ближайшего окружения данного иона. Упорядочение же возникает вследствие кулоновского взаимодействия между зарядами.

Такие расчеты были недавно выполнены Виламовским и др. [23]. Идея их довольно проста: учитывается взаимодействие между ближайшими заряженными донорами. По существу, эта идея восходит к работам Арапова и др. [1a] и Брандта и др. [16], рассматривавших взаимодействие близко расположенных заряженных доноров и акцепторов, вследствие которого образуются донорно-акцепторные пары (диполи). Такое коррелированное расположение рассеивающих центров и приводит к возрастанию подвижности электронов. Авторы работы [23] использовали два метода расчета: 1) рассматривается простая аналитическая модель, в которой учитываются лишь парные взаимодействия между ближайшими зарядами, и 2) производится численное моделирование системы доноров. Опишем кратко результаты этой работы.

Рассмотрим систему хаотически распределенных доноров железа при $T = 0$, часть из которых заселена электронами (Fe^{2+}), а часть ионизована (Fe^{3+}). Из-за кулоновского отталкивания зарядов на ионизованных донорах вокруг каждого иона Fe^{3+} существует область, обедненная другими ионами Fe^{3+} (электроны будут прежде всего заселять те ионы Fe^{3+} , вблизи которых имеются другие ионизованные доноры). Для $T = 0$ разумно предположить,

что внутри такой области объема $\Omega_c = 4\pi r_c^3/3$ (полагается, что область сферическая) вообще нет других ионизованных доноров.

Степень упорядочения системы ионизованных доноров можно описать при помощи парной корреляционной функции $g(r)$ — хорошо известной в статистической физике функции, характеризующей отклонения от реального пространственного беспорядка в распределении ионов. Для малых расстояний $r < r_c$ между ионами $g(r) = 0$, что означает отсутствие у данного иона Fe^{3+} другого ионизованного соседа внутри корреляционной сферы радиуса r_c . Для $r \geq r_c$ функция $g(r) = 1$, что соответствует случайному распределению ионизованных доноров вне корреляционной сферы. Чтобы иметь возможность аналитически решить задачу, парную корреляционную функцию $g(r)$, описывающую вероятность нахождения ионизованного донора на расстоянии r от данного ионизованного донора, аппроксимируют ступенчатой функцией

$$g(r) = \theta(r - r_c) = \begin{cases} 0 & \text{при } r < r_c, \\ 1 & \text{при } r \geq r_c. \end{cases} \quad (24)$$

Выбрав корреляционную функцию в таком виде, мы пренебрегаем корреляциями в расположении заряженных доноров, которые удалены друг от друга на расстояния, превышающие r_c , и рассматриваем только короткодействующие корреляции. Уместно еще раз напомнить, что корреляции, о которых идет речь, появляются вследствие перераспределения донорных электронов по возможным донорным узлам, а не из-за смещения самих примесных атомов железа. Нетрудно записать уравнение, которое позволяет выразить корреляционный радиус r_c через концентрации $N_{\text{Fe}^{3+}} = n$ и N_{Fe} . Заметив, что объем Ω_c равен среднему объему, который приходится на один ионизованный донор ($1/N_{\text{Fe}^{3+}}$), уменьшенный на фактор, описывающий вероятность $1 - P(\Omega_c)$ того, что по крайней мере один атом железа находится внутри объема Ω_c , будем иметь

$$N_{\text{Fe}^{3+}}\Omega_c = 1 - P(\Omega_c). \quad (25)$$

Итак, пренебрегая перекрытием корреляционных сфер, т.е. полагая, что концентрация ионов Fe^{3+} достаточно мала и корреляционный радиус r_c сравнительно мал, получаем для пуассоновского распределения доноров $P = \exp(-\Omega_c N_{\text{Fe}})$ уравнение, позволяющее найти r_c :

$$\frac{4}{3}\pi r_c^3 N_{\text{Fe}^{3+}} = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi r_c^3 N_{\text{Fe}}\right). \quad (26)$$

Определив таким образом парную корреляционную функцию $g(r)$, можно рассчитать подвижность электронов. Используя фурье-образ $g(r)$, $g(\mathbf{q}) = 1/\Omega_c \int g(r) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, учитывающий расположение центров рассеяния, и выполнив сравнительно несложные преобразования (следует перейти от декартовых к сферическим координатам), находим структурный фактор (см. (11))

$$S(q) = 1 + 4\pi N_{\text{Fe}^{3+}} \int (g(r) - 1) \frac{r \sin(qr)}{q} dr. \quad (27)$$

С помощью $S(q)$ можно рассчитать время релаксации импульса τ для рассеяния на ионизованных примесях (см. (10)):

$$\frac{1}{\tau} = \frac{m(\epsilon_F)}{6\pi\hbar^2} \int_0^{2k_F} |V(q)|^2 S(q) q^3 dq; \quad (28)$$

здесь $V(q)$ — матричный элемент экранированного кулоновского потенциала. Результаты расчета подвижности как функции концентрации железа представлены на рис. 10 сплошной линией. Видно, что кривая $\mu_e(N_{Fe})$ вполне удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными до концентраций $N_{Fe} \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, где измеренные значения подвижности начинают убывать при дальнейшем увеличении N_{Fe} . Описанная теоретическая модель, учитывающая короткодействующие корреляции, предсказывает значительное возрастание подвижности $\mu_e(N_{Fe})$ даже в области $0 < N_{Fe} - N_{Fe}^{3+} \ll N_{Fe}$, где образование строго периодической структуры заряженных доноров с дальним порядком практически невероятно. Насыщение рассчитанной кривой $\mu_e(N_{Fe})$ в области высоких концентраций железа связано с тем, что в расчете учитывались лишь короткодействующие корреляции.

Расчеты подвижности электронов μ_e в модели короткодействующих корреляций позволили количественно объяснить результаты измерений подвижности на образцах HgFeSe, подвергнутых гидростатическому сжатию. На рис. 16 изображены экспериментально найденные зависимости $\mu_e(\mathcal{P})$ для пяти образцов HgSe:Fe, основные параметры которых даны в табл. II [25].

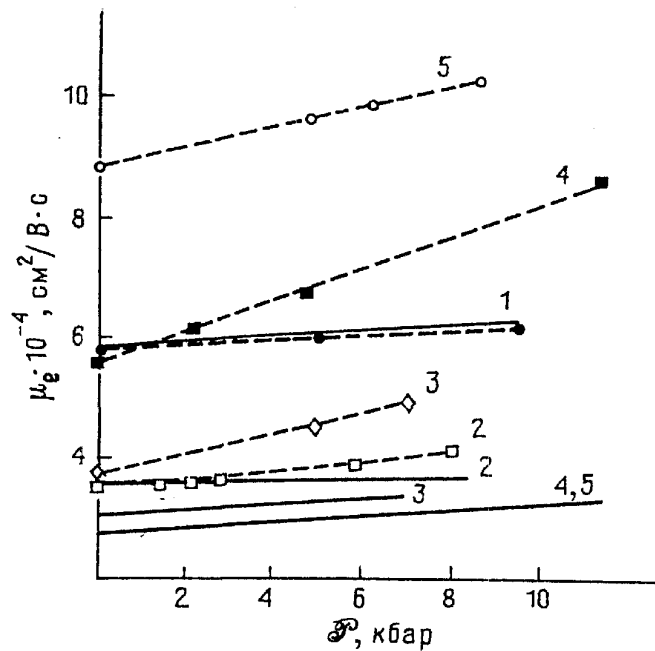


Рис. 16. Подвижность электронов как функция гидростатического давления при 4,2 К для пяти образцов HgSe:Fe [25]. Цифры у кривых — номера образцов, параметры которых приведены в табл. II. Сплошные кривые — результаты расчета для рассеяния электронов на неупорядоченной системе ионов примеси

Из рис. 16 видно, что для образцов 1 и 2, для которых $N_{Fe} < N_{Fe}^*$, зависимости $\mu_e(\mathcal{P})$ согласуются с результатами расчета [15] (сплошные линии), основанного на предположении, что преобладающим механизмом рассеяния электронов является рассеяние на хаотически распределенных ионизованных донорах. Слабая зависимость рассчитанных значений μ_e от давления \mathcal{P} связана с уменьшением эффективной массы m электронов, вызванным уменьшением энергетического зазора $|\epsilon_g|$ между s- и p-зонами. Для образцов же 3 — 5, у

Таблица II

Номер образца	$N_{\text{Fe}}, 10^{18} \text{ см}^{-3}$	$n, 10^{18} \text{ см}^{-3}, \mathcal{P} = 0, T = 4,2 \text{ К}$	$\mu_e \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}, \mathcal{P} = 0, T = 4,2 \text{ К}$
1	1	1,40	58 000
2	2	3,14	35 600
3	4	3,96	38 000
4	8	4,70	56 300
5	20	4,75	88 000

которые $N_{\text{Fe}} \geq N_{\text{Fe}}^*$, рассчитанные согласно [15] кривые $\mu_e(\mathcal{P})$ весьма далеки от экспериментальных точек. На рис. 17 приведены результаты измерений подвижности $\mu_e(\mathcal{P})$ для образца 4 с $N_{\text{Fe}} > N_{\text{Fe}}^*$ и теоретические кривые, рассчитанные с учетом (сплошная) и без учета (штриховая) межзонных взаимодействий [24]. Видно, что сплошная кривая, полученная на основе модели короткодействующих корреляций, хорошо согласуется с экспериментальными данными. В чем причина роста подвижности электронов в образцах HgFeSe с $N_{\text{Fe}} > N_{\text{Fe}}^*$, подвергнутых всестороннему сжатию?

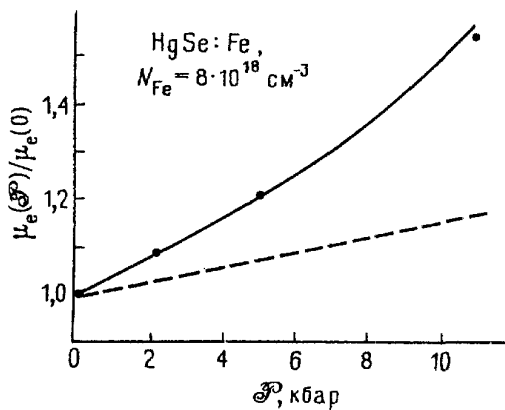


Рис. 17. Изменение подвижности электронов под воздействием давления для образца HgSe:Fe с $N_{\text{Fe}} = 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при 4,2 К [24]. Штриховая кривая — результат расчета без учета межзонного взаимодействия, сплошная кривая — результат расчета с учетом межзонного взаимодействия в модели короткодействующих корреляций

Совершенно очевидной причиной роста подвижности как функции давления является уменьшение эффективной массы $m(\mathcal{P})$ у бесщелевых полупроводников с $\varepsilon_g < 0$: $(dm/d\mathcal{P}) < 0$. Это и отражает штриховая линия на рис. 17. Более существенным, однако, является влияние гидростатического давления на концентрацию зонных электронов. Как уже отмечалось, под воздействием давления в HgFeSe уменьшается число зонных состояний под резонансным уровнем железа, и если $N_{\text{Fe}} \geq N_{\text{Fe}}^*$ и уровень Ферми фиксирован, уменьшается концентрация электронов n (см. рис. 6). Поскольку система ионизованных доноров Fe^{3+} не строго периодична, определенный вклад в рассеяние электронов вносят неупорядоченно распределенные ионы Fe^{3+} , и уменьшение концентрации этих рассеивающих центров $n = N_{\text{Fe}^{3+}}$ приводит к увеличению подвижности.

Более важным фактором, влияющим на величину подвижности электронов при воздействии давления, является увеличение степени упорядочения ионов Fe^{3+} (точнее, коррелированного их расположения) вследствие усиления роли межзонного кулоновского взаимодействия при уменьшении отношения $N_{\text{Fe}^{3+}}/N_{\text{Fe}^{2+}}$. Именно учет коррелированного пространственного распределения ионов Fe^{3+} приводит к хорошему согласию расчета с экспериментом для концентраций $N_{\text{Fe}} > N_{\text{Fe}}^*$ (сплошная кривая на рис. 17). На языке модели короткодействующих корреляций рост подвижности с давлением $\mu_e(\mathcal{P})$ может быть интерпретирован как результат уменьшения перекрытия соседних корреляционных сфер при уменьшении концентрации ионов Fe^{3+} , что улучшает условия применимости модели. Поэтому теория лучше описывает подвиж-

ность в образцах HgFeSe, подверженных давлению, чем в образцах при атмосферном давлении $\mathcal{P} = 0$ (ср. рис. 17 и 10).

Нетрудно убедиться в том, что рост подвижности с давлением $\mu_e(\mathcal{P})$ непосредственно следует из выражения для времени релаксации τ (28). Действительно, при $N_{\text{Fe}} > N_{\text{Fe}}^*$ энергия Ферми $\epsilon_F(\mathcal{P}) = \text{const}$. Поскольку для бесщелевого полупроводника $dm/d\mathcal{P} < 0$, то для квадратичного закона дисперсии $\epsilon_F \propto k_F^2/2m$ (для неквадратичного изотропного закона дисперсии типа кейновского следующий ниже вывод также справедлив) производная $dk_F/d\mathcal{P} < 0$. Из (28) явствует тогда, что $d\tau^{-1}/d\mathcal{P} < 0$, т.е. подвижность $\mu_e = e\tau/m$ как функция давления растет.

Представляет интерес сопоставить результаты расчета температуры Дингла T_D с экспериментальными данными. На рис. 18 приведены значения T_D для кристалла $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se:Fe}$ с $x = 0,0025$, найденные из зависимости амплитуд осцилляции Шубникова—де Гааза от магнитного поля, и рассчитанные значения T_D для неупорядоченной и коррелированной (т.е. с учетом межсионного взаимодействия) систем ионизованных доноров Fe^{3+} [27]. Видно, что аномально малые величины T_D при $N_{\text{Fe}} \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ удается объяснить, если учесть взаимодействие между ионами Fe^{3+} .

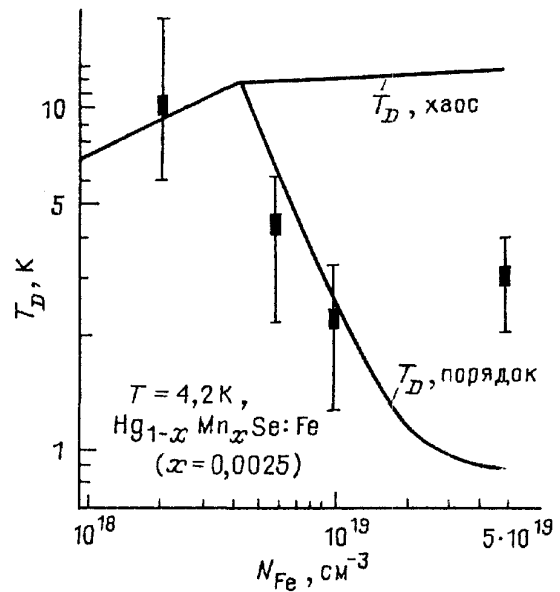


Рис. 18. Температура Дингла для $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se:Fe}$ ($x = 0,0025$) как функция концентрации железа при 4,2 К [27]. Сплошная линия — “ T_D , хаос” — рассчитана без учета межсионных взаимодействий, линия — “ T_D , порядок” — рассчитана с учетом этих взаимодействий

С помощью парной корреляционной функции вычислен [2,3] выигрыш энергии в расчете на ион $\epsilon_{rd} - \epsilon_{latt}$ при образовании коррелированной конфигурации ионов Fe^{3+} (ср. (6) и (7)). На рис. 19 показаны результаты расчета для трех концентраций железа. Видно, что этот выигрыш максимален для $N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Неожиданным оказалось сравнительно малое различие между кривой для $N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, вычисленной в модели короткодействующих корреляций, и штриховой кривой, найденной в модели Мицельского для идеально периодической системы ионизованных доноров в ГЦК-решетке ($N_{\text{Fe}}/N_{\text{Fe}^{3+}} \rightarrow \infty$). В модели короткодействующих корреляций рассчитана [23] также концентрация зонных электронов n как функция N_{Fe} (по минимуму

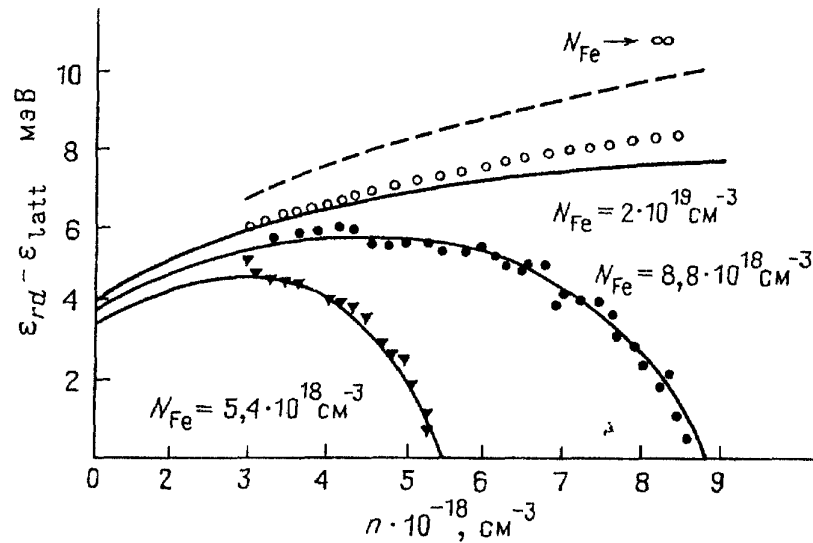


Рис. 19. Выигрыш в энергии при образовании коррелированной системы ионов Fe^{3+} в HgSe:Fe [23]. Сплошные линии рассчитаны в модели короткодействующих корреляций, точки — результат численного моделирования, штриховая линия рассчитана в предположении регулярной ГЦК-решетки ионизованных доноров (модель Мицельского [2])

полной энергии системы зонных и примесных электронов $d\epsilon_{\text{tot}}/dn = 0$). Вычисленная зависимость (N_{Fe}) хорошо согласуется с экспериментальными данными, представленными на рис. 3.

Кроме сравнительно простой модели короткодействующих корреляций авторы работы [23] использовали для расчета подвижности электронов и других характеристик метод численного моделирования системы доноров, учитывая при этом кулоновское взаимодействие между ионами Fe^{3+} . В кубе конечных размеров задается хаотическое распределение доноров, часть которых ионизована. Число доноров варьировалось от 300 до 1000 (320 для $N_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и 900 для $N_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Это обеспечивает отсутствие влияния конечных размеров системы. Далее ищется минимум энергии кулоновского взаимодействия системы доноров (см. (4)) путем моделирования такого переноса заряда между донорами (миграции электронов), который дает выигрыш энергии $\epsilon_{\text{rd}} - \epsilon_{\text{latt}}$. Точки на рис. 19 представляют результаты численных расчетов $\epsilon_{\text{rd}} - \epsilon_{\text{latt}}$. Видно, что они либо полностью совпадают, либо весьма близки к сплошным кривым, рассчитанным в модели короткодействующих корреляций. Это позволяет заключить, что модель короткодействующих корреляций представляет собой простой и достаточно надежный метод вычисления выигрыша энергии $\epsilon_{\text{rd}} - \epsilon_{\text{latt}}$ при наличии межионных корреляций.

Зная энергию основного состояния системы доноров и усредняя по многим образцам (это было сделано для 32 образцов), можно определить парную корреляционную функцию $g(r)$ и с ее помощью вычислить подвижность электронов. Вычисленная функция $g(r)$ приведена на рис. 20 [27], на котором для сравнения нанесена и ступенчатая функция (24). Результаты вычислений подвижности показаны штрихпунктирной линией на рис. 10. Подвижности, найденные таким путем, больше величин μ_e , полученных при помощи ступенчатой функции $g(r)$. Это различие отражает, по-видимому, тот факт, что в

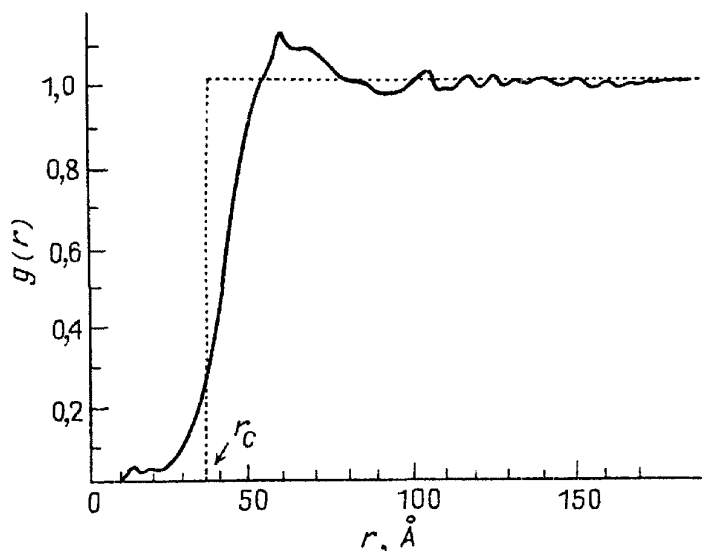


Рис. 20. Парная корреляционная функция в модели короткодействующих корреляций (точечная линия) и найденная путем численного моделирования (сплошная линия) [27].
 $N_{\text{Fe}^{3+}} = 4,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $N_{\text{Fe}} = 8,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$

модели короткодействующих корреляций не учитываются корреляции зарядов, удаленных друг от друга на расстояния, превышающие r_c .

Методом численного моделирования была также рассчитана одночастичная плотность примесных состояний. Установлено, что заселенные и свободные состояния разделены кулоновской щелью (вблизи уровня Ферми), которая становится все более четко выраженной при увеличении концентрации железа N_{Fe} .

Итак, корреляционная модель позволяет количественно описать основные особенности электронных свойств системы HgSe:Fe — изменения концентрации электронов, их подвижности, температуры Дингла в зависимости от содержания железа в HgSe, температуры, гидростатического давления. Все эти особенности являются следствием возникновения ближнего порядка в системе частично ионизованных примесей железа. Однако в рамках обсуждаемой модели не удастся понять причину убывания подвижности при концентрациях железа, превышающих $N_{\text{Fe}} \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Согласно этой модели следует скорее ожидать, что при возрастании полной концентрации железа должно улучшиться упорядочение ионов Fe^{3+} и система должна все более приближаться к регулярной вигнероподобной решетке и, следовательно, рассеяние электронов должно ослабляться.

Убывание подвижности электронов в кристаллах HgFeSe с большим содержанием железа можно объяснить либо эффектами гибридизации, либо вкладом других механизмов рассеяния. Если бы гибридизация донорных состояний с зонными или другими донорными состояниями была существенной, это была бы система с переменной валентностью (распределение точечных зарядов менялось бы со временем), в которой межионное взаимодействие играло бы более слабую роль и степень упорядочения ионов была бы меньше. Если же какой-либо другой механизм рассеяния ответствен за убывание подвижности при увеличении N_{Fe} , то можно ожидать, что упорядочение системы ионизованных доноров Fe^{3+} должно сохраниться.

Выше мы уже говорили, что эффекты гибридизации в HgFeSe весьма слабы. Уширение уровня Г в результате p—d-гибридизации согласно измерениям ЭПР должно быть меньше 0,01 мэВ. С другой стороны, чтобы объяснить убывание подвижности μ_e при возрастании N_{Fe} , необходимо принять для па-

раметра уширения Γ значение 0,1 мэВ, что на порядок превосходит величину, которая была найдена в измерениях ЭПР. Поскольку естественное уширение уровня Γ по меньшей мере на три порядка меньше энергии межионного кулоновского взаимодействия (равного ~ 10 мэВ), p—d-гибридизация не может вызвать разрушения коррелированного расположения ионизованных доноров и, следовательно, быть причиной убывания подвижности.

Междонорная гибридизация также не может служить причиной уменьшения подвижности, поскольку она мала из-за достаточно сильной локализации d-состояний железа. Качественный анализ амплитуды сигнала ЭПР и ее изменения с концентрацией железа показал [26], что для $N_{\text{Fe}} = 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ естественное уширение уровня вследствие взаимодействия между донорами $\Gamma \approx 3 \cdot 10^{-4}$ мэВ, т. е. примерно на пять порядков меньше энергии межионного взаимодействия. Это и означает, что состояния железа достаточно сильно локализованы и междонорная гибридизация практически не существенна. Поэтому остается предположить, что за убывание $\mu_e(N_{\text{Fe}})$ при $N_{\text{Fe}} > 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ответственны некоторые дополнительные механизмы рассеяния электронов.

Можно указать два наиболее существенных механизма рассеяния, которые могут, вообще говоря, играть роль в кристаллах HgSe:Fe при возрастании содержания железа: рассеяние на спиновом беспорядке и сплавное рассеяние. Рассеяние на спиновом беспорядке обусловлено обменной связью спина зонного электрона и локализованного спина иона железа. Как уже отмечалось выше, экспериментальные данные измерений магнитной восприимчивости [3, 6 — 10] указывают на то, что основное состояние иона Fe^{2+} в тетраэдрическом кристаллическом поле является магнитным синглетом (первая возбужденная конфигурация представляет собой триплет [7]). В таком случае рассеяние электронов с переворотом спина не должно играть роли.

Что касается ионов Fe^{3+} , то измерения ЭПР [4] показали, что основное состояние представляет собой орбитальный синглет с шестикратным вырождением по спину. Локальная симметрия является кубической, и спиновые расщепления четко выражены. Анализ температурной зависимости ширины линий ЭПР позволяет заключить, что в слабелегированных образцах HgSe:Fe и при достаточно высоких температурах ($T > 20$ К) линия ЭПР, обусловленная ионами Fe^{3+} , уширяется вследствие столкновений с переворотом спина с зонными электронами. Оценка времени релаксации рассеяния с переворотом спина τ_{sf} для образца с $N_{\text{Fe}^{3+}} = 4,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и для ширины линии ЭПР 30 Гс дала $\tau_{\text{sf}} = 2 \cdot 10^{-11}$ с, что всего в несколько раз больше времени релаксации импульса $\tau = 4 \cdot 10^{-12}$ с, найденного из подвижности $\mu_e = 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. На этом весьма шатком основании (т. е. на основании близости значений τ_{sf} и τ) Виламовски [26] делает заключение, что рассеяние зонных электронов с переворотом спина на ионах Fe^{3+} в HgSe:Fe играет существенную роль. Однако совершенно очевидно, что этот процесс не может быть ответственным за убывание подвижности μ_e при возрастании концентрации N_{Fe} , ибо величина $N_{\text{Fe}^{3+}}$ в области $N_{\text{Fe}} > N_{\text{Fe}}^*$ остается неизменной. Нет пока также оснований полагать, как считает автор работы [26], что в сильно легированных железом образцах HgSe рассеяние зонных электронов с переворотом спина на ионах

Fe^{2+} является, возможно, доминирующим, поскольку, как уже говорилось, согласно известным экспериментальным данным основное состояние нейтральных ионов Fe^{2+} является магнитным синглетом.

Теперь коснемся вопроса о другом возможном механизме рассеяния электронов в кристаллах HgSe с большим содержанием железа, связанном с неидеальностью (дефектностью) решетки. Исследования эффекта **Мёссбауэра** на атомах ^{57}Fe в HgSe [28] подтвердили, что большинство ионов железа двухвалентны и служат нейтральными донорами и лишь небольшая часть $((6 \pm 1) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3})$ этих ионов независимо от общей концентрации железа N_{Fe} трехвалентна. Было показано, что локальная кубическая симметрия ионов железа искажается либо статическими осевыми деформациями, либо динамической ян-теллеровской деформацией. Степень деформации возрастает с увеличением содержания железа в образце. При таком понижении локальной симметрии сплавное рассеяние обуславливается не только разностью потенциалов ионных остовов Hg^{2+} и Fe^{2+} , но и локальными напряжениями в окрестности иона Fe^{2+} .

Нельзя исключить также возможность возникновения междоузельных атомов при больших концентрациях железа ($\geq 10^{20} \text{ см}^{-3}$), которые могут служить дополнительными источниками рассеяния электронов. Ситуация в настоящее время такова, что наиболее вероятными механизмами рассеяния электронов, приводящими к убыванию подвижности, являются сплавное рассеяние, на которое влияют локальные деформации, и, возможно, рассеяние междоузельными атомами железа. Эти оба механизма в отличие от резонансного рассеяния не нарушают упорядочения пространственного расположения трехзарядных ионов железа и не влияют поэтому на возрастание подвижности электронов в HgSe:Fe по сравнению с HgSe:Ga. Как видно из рис. 10, подвижности электронов в кристаллах HgSe:Fe превышают теоретически рассчитанные значения μ_e (совпадающие с подвижностями в HgSe с мелкими примесями (Ga, In) до предела их растворимости) вплоть до концентрации железа $N_{\text{Fe}} \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Резюмируя анализ электронных свойств бесщелевых кристаллов HgSe:Fe, можно уверенно утверждать, что взаимодействие между заряженными донорами Fe^{3+} играет весьма важную роль. Именно вследствие этого взаимодействия пространственное распределение ионов Fe^{3+} является коррелированным, что в свою очередь существенно влияет на ряд электронных характеристик — подвижность электронов, температуру Дингла и др.

II. Кристаллы HgSe:Cr

Несомненный интерес представляет вопрос, образуют ли другие переходные элементы резонансные донорные уровни в HgSe. Согласно рис. 1 положение энергетических уровней Cr, Co, Mn должно быть, как и положение уровня железа, достаточно высоким. Глузман и др. [29] исследовали основные кинетические характеристики кристаллов HgSe:Cr. У хрома ($3d^5 4s^1$) ионные радиусы Cr^{2+} и Cr^{3+} равны 0,83 Å и 0,64 Å, т.е. примерно такие же, как у Fe^{2+} (0,80 Å) и у Fe^{3+} (0,67 Å). Электроотрицательности ионов Cu^{2+} (1,4) и Cu^{3+} (1,5) также близки к соответствующим значениям для Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Поэтому можно думать, что атомы хрома, как и атомы железа, могут быть примесями замещения в HgSe. Поданным измерений сопротивления, эффекта Холла, осцилляции Шубникова—деГааза поперечного магнитосопротивления у кристаллов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($5 \cdot 10^{-5} \leq x \leq 3 \cdot 10^{-2}$) были определены температурные зависимости концентраций и подвижностей электронов, их эффективные массы и температуры Дингла.

На рис. 21 представлена зависимость концентрации электронов n от концентрации атомов хрома N_{Cr} . Несмотря на некоторый разброс значений n , можно утверждать, что концентрация электронов стабилизируется на уровне $n \approx 2,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Независимость концентрации электронов n от концентрации атомов хрома N_{Cr} при $N_{\text{Cr}} \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ даст основание заключить, что, как и в HgSe:Fe, уровень Ферми ϵ_{F} фиксируется на донорном уровне хрома.

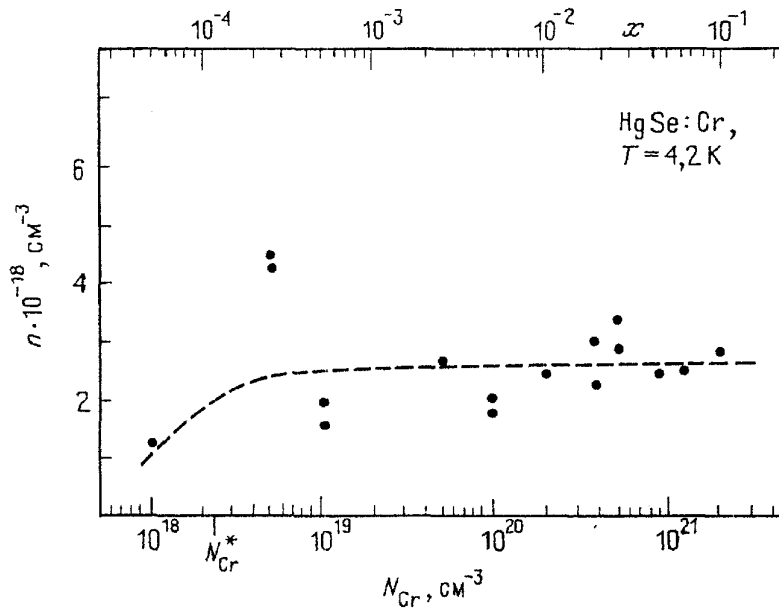


Рис. 21. Концентрация электронов как функция концентрации атомов хрома в HgSe:Cr при 4,2 K [29]

Эффективные массы электронов, определенные по температурным зависимостям амплитуд шубниковских осцилляции, несколько различаются для образцов с разным содержанием хрома и находятся в пределах $(0,05 - 0,07)m_0$. Зная эффективную массу и концентрацию электронов и полагая, как и в случае HgSe:Fe, что зона проводимости вблизи уровня Ферми ϵ_{F} слабо возмущена атомами хрома, т.е. что форма зоны такая же, как и в HgSe, можно найти ϵ_{F} , а значит, и положение уровня хрома ϵ_{Cr} относительно края зоны. Оценка показывает, что $\epsilon_{\text{F}} \approx 0,16 \text{ эВ}$, т.е. уровень хрома $\epsilon_{\text{Cr}} \approx \epsilon_{\text{F}}$ расположен ближе к краю зоны, чем уровень железа. Это находится в соответствии с положением донорных уровней хрома и железа, изображенном на рис. 1.

Для всех исследованных образцов HgSe:Cr наблюдается некоторое уменьшение концентрации электронов n при возрастании температуры от 4,2 до 300 K. Наибольшее уменьшение $n(T)$ имеет место у образца с содержанием хрома $N_{\text{Cr}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Такая зависимость $n(T)$ может быть связана, как

и в случае кристаллов HgSe:Fe, с изменением расстояния d-уровня хрома, генетически не связанного ни с зоной проводимости, ни с валентной зоной, от края зоны p-симметрии, который смещается с температурой (ср. рис. 7). Именно поэтому энергия ϵ_{Cr} становится функцией температуры.

На рис. 22 приведена экспериментально найденная зависимость подвижности электронов μ_e от концентрации хрома N_{Cr} при 4,2 К. Для двух образцов с $N_{Cr} \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ подвижность достигает значений $4,5 \cdot 10^4$ и $5,3 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, заметно превышающих величину $\mu_e \approx 2,5 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ для образцов HgSe:Ga с примерно такой же концентрацией электронов. Величины подвижности для образцов HgSe:Ga довольно близки к значениям μ_e , рассчитанным в предположении рассеяния на разупорядоченной системе ионов примеси. Для образца HgSe:Cr с $N_{Cr} = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ измеренная подвижность $\mu_e \approx 4 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ незначительно отличается как от величины μ_e для HgSe:Ga, так и от рассчитанной величины $\mu_e = 4,6 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

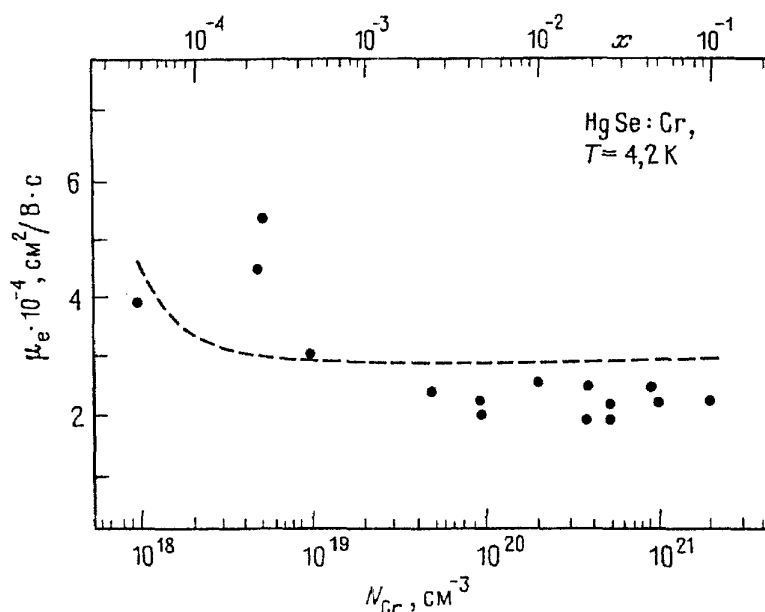


Рис. 22. Подвижность электронов как функция концентрации атомов хрома в HgSe:Cr при 4,2 К [29]. Штриховая кривая — результат расчета для рассеяния на неупорядоченной системе ионов примеси

Экспериментально установленное увеличение подвижности электронов при легировании HgSe хромом служит свидетельством того, что, во-первых, атомы хрома, как и железа, образуют в HgSe донорный уровень на фоне зоны проводимости и находятся в двух зарядовых состояниях: Cr^{2+} и Cr^{3+} . Во-вторых, кулоновское взаимодействие между ионами Cr^{3+} приводит к коррелированному пространственному расположению их и, следовательно, к ослаблению рассеяния электронов.

На рис. 23 показаны температурные зависимости подвижности электронов для нескольких образцов HgSe:Cr. Для образцов с содержанием хрома $N_{Cr} \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, для которых величины подвижности μ_e при 4,2 К заметно превосходят значения μ_e для образцов с другими концентрациями хрома (см. рис. 22), подвижность монотонно возрастает при понижении температуры до 4,2 К, как и для соответствующих образцов HgSe:Fe (ср. рис. 11 — 13).

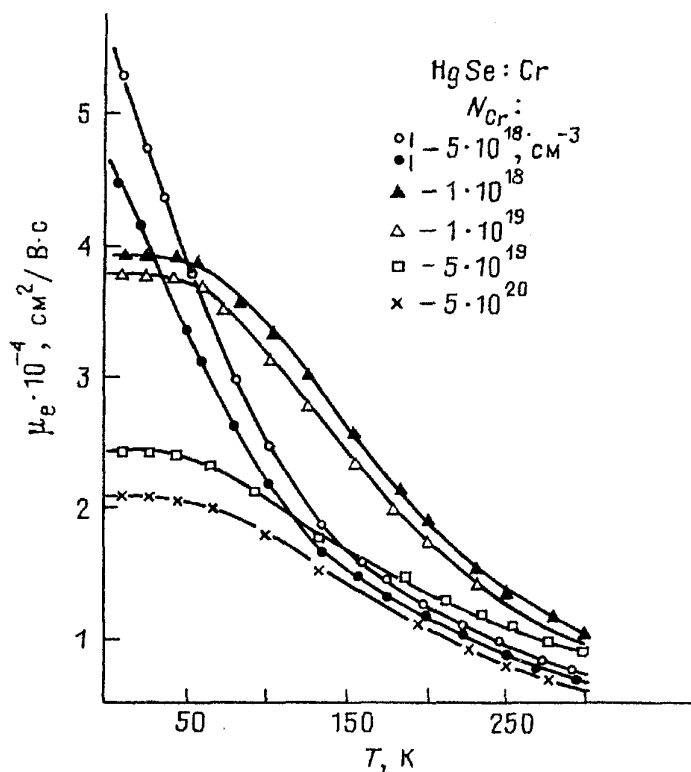


Рис. 23. Температурная зависимость подвижности электронов для образцов HgSe:Cr с N_{Cr} (10^{18} см^{-3}) = 1; 5; 10; 50 и 500 соответственно

Этот факт также служит свидетельством возникновения пространственного упорядочения в системе ионизованных доноров Cr^{3+} .

Температура Дингла, определенная для исследованных образцов HgSe:Cr по осцилляциям Шубникова—де Гааза, имеет минимальное значение при концентрации $N_{Cr} \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, т.е. при том значении N_{Cr} , при котором подвижность максимальна.

Итак, особенности зависимостей $n(N_{Cr})$, $\mu_e(N_{Cr})$, $T_D(N_{Cr})$, $\mu_e(T)$ и $n(T)$ в основных чертах аналогичны соответствующим зависимостям, установленным для кристаллов HgSe:Fe. Более слабое возрастание подвижности при изменении концентрации N_{Cr} от $1 \cdot 10^{18}$ до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, чем соответствующее возрастание $\mu_e(N_{Fe})$ в HgSe:Fe при 4,2 К, и несколько больший разброс величин электронных концентраций и подвижностей в области больших значений N_{Cr} , чем в HgSe:Fe, могут быть обусловлены рядом причин. В частности, возможно, это связано с тем, что растворимость хрома в HgSe меньше растворимости железа и что междоузельные атомы хрома создают локальные неоднородности в образце. Такие несовершенства кристаллов могут явиться причиной вариации концентрации и подвижности электронов от образца к образцу. Можно думать, что меньшие значения подвижности электронов при концентрациях хрома $N_{Cr} > 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ по сравнению с рассчитанными для рассеяния на ионах примеси (см. рис. 22) также обусловлены локальными несовершенствами образцов. Разумеется, в кристаллах HgSe:Cr, как и в HgSe:Fe, убывание подвижности μ_e при увеличении концентрации атомов хрома выше $\approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ может быть вызвано сплавным рассеянием.

Можно указать еще одну причину большего разброса значений n для об-

разцов HgSe:Cr в области насыщения кривой (N_{Cr}) при 4,2 К, чем для образцов HgSe:Fe. Ионы Cr^{2+} в отличие от ионов Fe^{2+} в основном состоянии обладают магнитным моментом. Поэтому взаимодействие между магнитными моментами ионов Cr^{2+} может привести к уширению донорного уровня хрома. А уширение уровня хрома может в свою очередь явиться причиной большего разброса значений n , чем у образцов HgSe:Fe. Действительно, вследствие хаотического распределения ионов Cr^{2+} по образцу ширина уровня, определяемая взаимодействием между этими ионами, может колебаться от образца к образцу, в результате чего уровень Ферми может фиксироваться при нескольких различающихся значениях энергии.

Заключение

Итак, легирование бесщелевого полупроводника HgSe переходными элементами — железом и хромом — приводит к образованию резонансного донорного уровня, расположенного в области сплошного спектра зоны проводимости. Выше определенного уровня легирования совокупность доноров лишь частично заселена электронами, т.е. в ней сосуществуют два зарядовых состояния (Fe^{3+} и Fe^{2+} , Cr^{3+} и Cr^{2+}) — возникает система со смешанной валентностью. Кулоновское отталкивание между зарядами доноров, стремящееся развести их как можно дальше один от другого, приводит к корреляции в пространственном положении заряженных доноров. Пространственно коррелированные заряженные примеси являются менее эффективными рассеивателями электронов, чем случайно распределенные примесные центры. По этой причине и возникают аномальное увеличение подвижности электронов и соответствующее уменьшение температуры Дингла. Таким образом, легирование примесями, образующими резонансные, достаточно хорошо локализованные состояния, может служить методом достижения более высоких подвижностей электронов в сильно легированных полупроводниках, чем подвижности в таких полупроводниках с мелкими водородоподобными примесями.

Представляется весьма интересной и важной проблема поиска других полупроводниковых материалов, у которых подвижность электронов возрастает вследствие наличия в них резонансных примесных состояний и пространственной корреляции заряженных примесей, находящихся по крайней мере в двух зарядовых состояниях.

Один из материалов, в котором обсуждаемый механизм увеличения подвижности может иметь место, является GaAs с DX-центрами. Микроскопическая природа DX-центров до сих пор до конца не выяснена. Согласно одному предположению (см. обзор [30]) DX-центр представляет собой комплекс, состоящий из донорного атома замещения (D) и неизвестного дефекта решетки (X), возможно, вакансии As. DX-центры образуют глубокие донорные уровни, вырожденные со сплошным спектром зоны проводимости. Захват или эмиссия электрона донором сопровождается многофононным процессом, при котором кристаллическая решетка в окрестности донора сильно релаксирует, что является причиной возникновения незатухающей фотопроводимости. Высказывалось также предположение, что уровень, образованный DX-центром, является глубоким состоянием донорного атома замещения, жестко связанным с L-минимумом зоны проводимости. В такой модели захват и эмиссия электрона правилами отбора разрешены только через L-минимум. И все же, несмотря на интенсивные исследования, выполненные за последнее десятилетие, микроструктура этого глубокого донорного состояния, механизм захвата и

эмиссии электронов, как и величина релаксации решетки, остаются предметом дискуссии.

Одной из нерешенных проблем, касающихся природы DX-центров, является вопрос об их зарядовом состоянии: захватил ли DX-центр один электрон, т.е. находится в нейтральном состоянии DX^0 (что соответствует положительной энергии U электрона на примеси), или он связал два электрона, т.е. находится в заряженном состоянии DX^- ($U < 0$) (см. [24, 27, 30]).

DX-центры возникают при легировании GaAs примесями Si, Sn, Te и образуют глубокие резонансные донорные уровни, как железо или хром в HgSe. Если DX-центр заселен одним электроном, то ситуация полностью аналогична той, которая имеет место в HgSe:Fe. Если же на DX-центре связаны два электрона, появляется тенденция образования пар положительно заряженных центров DX^+ и отрицательно заряженных (заселенных) центров DX^- . Кроме этого кулоновского притяжения в системе примесей действуют также силы отталкивания между одноименно заряженными центрами. Поэтому при анализе подвижности электронов следует рассмотреть три корреляционные функции $g_{-+}(r)$, $g_{++}(r)$ и $g_{--}(r)$, которые не независимы, так как доноры, вообще говоря, хаотически распределены по решетке. В расчете на основе модели короткодействующих корреляций [24] предполагалось, что все три корреляционные функции имеют такую же ступенчатую форму, как и функция $g(r)$ (см. (24) и рис. 20). С помощью уравнения, аналогичного уравнению (25), определяется корреляционный радиус, за который в DX^- -модели можно принять максимальное плечо диполя $DX^+ - DX^-$. Когда длина волны электрона превышает плечо диполя, рассеяние электрона на диполях значительно слабее, чем на двух невзаимодействующих точечных зарядах. Таким образом, пространственная корреляция зарядов, связанная с их взаимодействием, и в случае DX-центров приводит к уменьшению вероятности рассеяния электронов, т.е. к увеличению их подвижности. Вычисленная в рамках модели короткодействующих корреляций зависимость подвижности электронов от гидростатического давления для DX^0 -центров [24] удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными для образца GaAs:Si ($N_{Si} = 6,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) под давлением $P \approx 12$ кбар, как и в случае HgSe:Fe (см. рис. 17). Рассчитанные значения подвижности без учета взаимодействия между заряженными центрами существенно расходятся с результатами измерений. Используемая в [24] модель пространственных корреляций практически совпадает с моделью парных корреляций, предложенной Араповым и др. [1a] и Брандтом и др. [16] для объяснения аномального роста подвижности электронов при понижении температуры в бесщелевых кристаллах p-HgCdTe и p-HgMnTe, в которых уровень Ферми захвачен резонансным акцепторным состоянием.

ПРИМЕЧАНИЯ

(1) Модели Мицельского ниже посвящен отдельный раздел.

(2) Теорема Крамерса здесь не имеет силы, поскольку число d-электронов четное.

(3) Магнитное поле \mathbf{H} параллельно электрическому вектору электромагнитной волны \mathbf{E} (перпендикулярно направлению распространения волны).

(4) Полная энергия системы состоит: 1) из кинетической энергии электронов зоны проводимости $\epsilon_k(n)$; 2) из энергии электронов на d-уровне, образованном атомами железа $\epsilon_d(n) = -(N_{Fe} - n)\epsilon_d$, где ϵ_d — энергия уровня, образованного одним атомом железа; 3) из энергии

$\epsilon_c(n)$ взаимодействия между ионизованными донорами Fe^{3+} , определяемой экранированным кулоновским потенциалом, который содержит диэлектрическую постоянную κ .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] а) Арапов Ю.Г., Давыдов А.Б., Цидильковский И.М.//ФТП. 1982. Т. 16. С. 54.
б) Брандт Н.Б., Цидильковский И.М., Мошалков В.В., Поникаров Б.Б., Скрбек Л., Талденков А.Н., Чудинов С.М.//ФТП. 1983. Т. 17. С. 18.
Брандт Н.Б., Мошалков В.В., Орлов А.О., Скрбек Л., Цидильковский И.М., Чудинов С.М.//ЖЭТФ. 1983. Т. 84. С. 1059.
2. Mycielski J.//Sol. State Comm. 1986. V. 60. P. 165.
3. Wilamowski Z., Jantsch W., Hendorfer G.//Semicond. Sci. and Technol. 1990. V. 5. P. 266.
4. Wilamowski Z., Mycielski A., Jantsch W., Hetidorfer G.//Proc. of the 19th Intern. Conference on Physics of Semiconductors/Ed. W. Zawadzki. — Warsaw, 1988. — V. 2. P. 1125; Phys. Rev. 1988. V. 38. P. 3621.
5. Глузман Н.Г., Сабирзянова Л.Д., Цидильковский И.М., Паранчич Л.Д., Паранчич С.Ю.//ФТП. 1986. Т. 20. С. 94, 1994.
6. Low W., Weger M.// Phys. Rev. 1960. V. 118. P. 1130.
7. Slack G.A., Roberts S., Vallin J.//Ibidem. 1969. V. 187. P. 511.
8. Serre H., Bastard G., Mycielski J., Furdyna J.K.//Proc. of the 4th Intern. Conference on Physics of Narrow Gap Semiconductors. — Unz, 1981. — P. 321.
9. Lewicki A., Spalek J., Mycielski A.// J Phys. C. 1987. V. 20, P. 2005.
10. Arciszemka M., Lenard A., Dietl T., Plesiewicz W., Sawicki M., Skoskiewicz T., Dobrowolski W.// Acta Phys. Polon. 1990. V, A77. P. 155.
- [11] Reifenberger R., Kossut J.// J. Vac. Sci. and Technol. 1987. V. A5. P. 2995..
12. Mycielski A., Dzwonkowski P., Kowalski B., Orlovski B., Dobrowolska M., Arciszewska M., Dobrowolski W., Baranowski J.// J. Phys. C. 1986. V. 19. P. 3605.
13. Dobrowolski W., Dybko K., Mycielski A., Mycieelski J., Wrobel J., Piechota S., Palczewska M., Szymczak H., Wilasmowki Z.//Proc. of the 18th Intern. Conference on Physics of Semiconductors/Ed. D. Engstrom. — Singapore, 1987. — V. 2. P. 1743.
14. Dobrowolski W., Dybko K., Skierbiszewski S., Suski T., Litwin-Staszewska E., Miotkowska S., Kossut J., Mycielski A.// [4]. — V. 2. P. 1247.
15. Dietl T., Szymanska W.// J Phys. and Chem. Sol. 1978. V. 39. P. 1041.
16. Pool F., Kossut J., Debska U., Reifenberger R.// Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 3900.
17. Miller M., Reifenberger R.//Ibidem. 1988. V. 38. P. 4120.
18. Mycielski A.// J. Appl. Phys. 1988. V. 63. P. 3279.
19. Dietl T.// Japan. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. Suppl. 3. P. 1907.
20. Lenard A., Dietl T., Sawicki M., Dybko K., Dobrowolski W., Skoskiewicz T., Plesiewicz W., Mycielski A.// Acta Phys. Polon. 1989. V. 75. P. 249.
- [21] Swiatek K., Dietl T., Wilamowski Z., Kossut J.//Ibidem. P. 253.
22. Аблязов Н.Н., Эфрос А.Л.//ЖЭТФ. 1989. Т. 95. С. 1450.
23. Wilamowski Z., Swiatek IC, Dietl T., Kossut J.//Sol. Suite Commun. 1990. V. 74. P. 833.
24. Kossut J., Wilamowski Z., Dietl T., Swiatek K.// Proc. of the 20th Intern. Conference on Physics of Semiconductors. — Thessaloniki, 1990.
25. Skierbiszewski C., Suski T., Dobrowolski W., Dybko K., Mycielski A.// Semicond. Sci. and Technol. 1989. V. 4. P. 293.
26. Wilamowski Z.// Acta Phys. Polon. 1990. V. A77. P. 133.
27. Kossut J., Dobrowolski W., Wilamowski Z., Dietl T., Swiatek K.// Semicond. Sci. and Technol. 1990. V. 5. P. 5260.
28. Nowik I., Bauminger E.R., Mycielski A., Szymczak H.//Physica B. 1988. V. 153. P. 215.
29. Глузман Н.Г., Леринман У.К., Сабирзянова Л.Д., Цидильковский И.М., Паранчич С.Ю., Паранчич Ю.С.//ФТП. 1991. Т. 25. С. 121.
30. Money P.M.// J. Appl. Phys. 1990. V. 67. P. R1.
- [31] Dietl T.// J. Cryst. Growth. 1990. V. 101. P. 808.
32. Furdyna J.// J. Vac. Sci. and Technol. 1986. V. A4. P. 2002.

Статья поступила 24.04.91 г.,
после доработки 18.09.91 г.