

HgSe:Fe — система со смешанной валентностью и проблема основного состояния

© И.Г. Кулеев

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

(Поступила в Редакцию 11 августа 1997 г.)

Исследованы зависимости подвижности электронов от содержания примесей железа N_{Fe} и температуры для трех вариантов упорядочения ионов Fe^{3+} в кристаллах HgSe:Fe: слабо коррелированного газа, состояния с ближним порядком типа сильно коррелированной кулоновской жидкости и упорядочения с дальним порядком. Определены величины подвижности электронов, обусловленные рассеянием на коррелированной системе ионов Fe^{3+} . Проанализирована зависимость подвижности от температуры при рассеянии электронов на флуктуациях зарядовой плотности в системе ионов железа со смешанной валентностью $\text{Fe}^{2+}\text{--}\text{Fe}^{3+}$ и определена корреляционная длина. Показано, что область упорядочения ионов Fe^{3+} захватывает только первую координационную сферу, т.е. образуется ближний порядок в расположении ионов Fe^{3+} , как в жидкости. Рассмотрены связь упорядочения ионов Fe^{3+} с образованием корреляционной щели в плотности примесных d -состояний и ее влияние на низкотемпературное поведение подвижности электронов в кристаллах HgSe:Fe.

Исследование пространственного упорядочения, возникающего в системах со смешанной валентностью (ССВ), и определение типа основного состояния системы являются важными для интерпретации физических свойств кристаллов HgSe:Fe, как и для других ССВ [1]. Экспериментальные исследования (см. обзор [2] и ссылки в нем) показали, что аномальный характер зависимостей таких физических свойств этих соединений, как проводимость [3,4], термоэдс, продольный и поперечный эффекты Нернста–Эттингаузена [5–8] и т.д., от концентрации примесей железа N_{Fe} и температуры T определяется своеобразием рассеяния электронов, обусловленным пространственным упорядочением трехвалентных ионов железа.

Состояние со смешанной валентностью из ионов $\text{Fe}^{3+}\text{--}\text{Fe}^{2+}$ в HgSe:Fe возникает при концентрациях $N_{\text{Fe}} > N^* = 4.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, когда уровень Ферми достигает донорного уровня железа ($\epsilon_d = 0.21 \text{ eV}$) [2]. Дальнейшее увеличение содержания железа приводит к росту только концентрации нейтральных в решетке ионов Fe^{2+} ($N_0 = N_{\text{Fe}} - N^*$), а уровень Ферми фиксируется на d -уровне железа. В случае $N_{\text{Fe}} > N^*$ в ССВ $\text{Fe}^{3+}\text{--}\text{Fe}^{2+}$, обладающих одной и той же энергией, положительные заряды на ионах железа (d -дырки) могут перераспределяться по узлам решетки, занятым ионами Fe^{2+} . Кулоновское отталкивание d -дырок приводит к пространственным корреляциям в их расположении: чем больше содержание железа, тем больше свободных мест для перераспределения d -дырок и тем выше степень упорядочения коррелированной системы ионов (КСИ) Fe^{3+} . Ионы Fe^{3+} являются основными центрами рассеяния электронов в HgSe:Fe при низких температурах, поэтому при их упорядочении рассеяние ослабляется, а подвижность электронов растет [3,4].

Кристаллы HgSe:Fe являются удобным объектом для исследования роли межпримесных кулоновских корреляций в ССВ. Во-первых, ионы Fe^{2+} , замещая в узлах кристаллической решетки Hg^{2+} , не нарушают спектр

зонных носителей тока, а приводят только к сплавному рассеянию электронов из-за разности потенциалов $\Delta V = V_{\text{Fe}^{2+}} - V_{\text{Hg}^{2+}}$. Этот потенциал локализован в элементарной ячейке, и вклад его в рассеяние электронов легко может быть выделен [4]. Поэтому в кристаллах с различным содержанием примесей железа может быть выделен вклад в подвижность электронов, обусловленный рассеянием на КСИ Fe^{3+} . Во-вторых, вследствие малости концентрации ионов Fe^{3+} их влияние на спектр электронов проводимости пренебрежимо мало как в упорядоченном, так и в разупорядоченном состоянии. В-третьих, исследование вклада рассеяния электронов на КСИ Fe^{3+} в подвижность [4] (или в другие кинетические характеристики [5–8]) позволяет определить степень упорядочения в зависимости от концентрации железа и проследить динамику изменения упорядочения ионов Fe^{3+} с температурой.

Кулоновские корреляции в системе ионов $\text{Fe}^{2+}\text{--}\text{Fe}^{3+}$ в кристаллах HgSe:Fe (как и в других ССВ [1]) при большом содержании железа и низких температурах приводят к одному из трех типов упорядочения: 1) слабо коррелированный газ (СКГ) из ионов Fe^{3+} ; 2) состояние с ближним порядком типа сильно коррелированной кулоновской жидкости (СКЖ) из ионов Fe^{3+} ; 3) упорядочение с дальним порядком в системе заряженных центров, т.е. образование вигнеровского кристалла (ВК) из ионов Fe^{3+} .

Для объяснения аномального роста подвижности электронов проводимости в HgSe:Fe при $N_{\text{Fe}} > N^*$ была выдвинута гипотеза [9] об образовании вигнеровского кристалла из ионов Fe^{3+} . Позднее другими авторами [10,11] была предложена модель короткодействующих корреляций (МККИ), в которой предполагалось, что упорядочение происходит в ближайшем окружении данного иона Fe^{3+} . Как показано в [4], вариант МККИ [10,11], основанный на аппроксимации парной корреляционной функции ступенчатой функцией, ограничен слабыми межпримесными корреляциями. Это приближе-

ние соответствует упорядочению КСИ Fe^{3+} типа СКГ [4]. Вариант МККП, предложенный в [4], справедлив для случая произвольных по величине кулоновских корреляций в системе ионов Fe^{3+} . Он позволил количественно рассчитать зависимость $\mu(N_{\text{Fe}})$ в широком интервале содержания железа. Было показано, что при $N_{\text{Fe}} \gg N^*$ в кристаллах $\text{HgSe}:\text{Fe}$ кулоновские корреляции приводят к образованию основного состояния КСИ Fe^{3+} типа СКЖ. Однако вывод [4] относительно типа упорядочения, основанный только на анализе зависимости $\mu(N_{\text{Fe}})$, ограничен. Во-первых, не были проанализированы два другие варианта упорядочения ионов Fe^{3+} (СКГ и ВК), и в связи с этим вопрос о достаточности этих данных остался открытым. Во-вторых, этот вывод ограничен аппроксимацией КСИ Fe^{3+} модельной системой твердых сфер. Поэтому далее проанализированы зависимости подвижности $\mu(N_{\text{Fe}})$ для трех вариантов упорядочения ионов Fe^{3+} при $N_{\text{Fe}} \gg N^*$. В настоящей работе показано, что при $N_{\text{Fe}} \gg N^*$ доминирующий вклад в релаксацию электронного импульса вносит сплавное рассеяние, и сделать однозначный вывод в пользу одного из вариантов упорядочения, основываясь только на данных $\mu(N_{\text{Fe}})$, довольно трудно. В связи с этим рассмотрена температурная зависимость подвижности для рассеяния электронов на флуктуациях плотности заряженных центров, обусловленных термоактивированными переходами d -дырок между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , и определена величина корреляционной длины $\xi_c(T)$. Показано также, что область упорядочения КСИ Fe^{3+} захватывает только первую координационную сферу (как в жидкости). Это позволит обосновать вывод относительно типа основного состояния системы ионов Fe^{3+} в $\text{HgSe}:\text{Fe}$ при низких температурах и $N_{\text{Fe}} \gg N^*$ без модельной аппроксимации КСИ Fe^{3+} системой твердых сфер.

Второй важной проблемой ССВ является исследование влияния упорядоченной КСИ Fe^{3+} на структуру примесной d -зоны. Известно [12,13], что в бесщелевых компенсированных полупроводниках типа HgCdTe взаимодействие противоположно заряженных доноров и акцепторов приводит к образованию кулоновской псевдощели на уровне Ферми — минимума плотности примесных состояний с $g(\varepsilon_F) > g_e(\varepsilon_F)$ [12]. Анализ данных ЭПР на ионах Fe^{3+} [11,14], проведенный в рамках модели МККП, справедливой в случае слабых кулоновских корреляций, показал наличие минимума плотности d -состояний, однако не позволил авторам определить, образуется ли на уровне Ферми щель или псевдощель. Кулоновская щель в плотности примесных d -состояний была нужна им для того, чтобы уменьшить эффект резонансного рассеяния электронов на d -состояниях примесей железа, учет которого приводил к катастрофически низким значениям подвижности электронов в $\text{HgSe}:\text{Fe}$ [2]. В разделе 4 показано, что в области сильных кулоновских корреляций упорядочение КСИ в $\text{HgSe}:\text{Fe}$ приводит к возникновению корреляционной щели в плотности примесных d -состояний, т.е. к образованию конечного

энергетического зазора между заполненными (Fe^{2+}) и пустыми (Fe^{3+}) состояниями, где $g_d(\varepsilon) = 0$, и к полному подавлению резонансного рассеяния электронов.

1. Подвижность электронов в $\text{HgSe}:\text{Fe}$ при рассеянии на КСИ Fe^{3+} для трех типов упорядочения

Согласно модели, предложенной в [4], рассеяние электронов проводимости в $\text{HgSe}:\text{Fe}$ будем рассматривать, как в бинарном сплаве, состоящем из заряженных Fe^{3+} и нейтральных в решетке Fe^{2+} центров. Выражение для подвижности электронов представим в виде

$$\mu(N_{\text{Fe}}) = \left(\frac{1}{\mu_c} + \frac{1}{\mu_{\text{al}}} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где μ_c и μ_{al} — вклады в подвижность для рассеяния электронов на КСИ Fe^{3+} и сплавном потенциале. Рассеяние на сплавном потенциале вызывает монотонное уменьшение подвижности с ростом содержания железа

$$\mu_{\text{al}} = \mu_{\text{BH}} \left\{ \frac{\Lambda}{\Phi_{\text{BH}}} \left[2 \left(\frac{N_0}{N_+} \right)^{1/2} \Phi_{+0} + \frac{\Lambda}{2} \frac{N_0}{N_+} \right] \right\}^{-1}. \quad (2)$$

Здесь N_0 и N_+ — концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} соответственно, μ_{BH} — подвижность электронов при рассеянии на неупорядоченной совокупности ионов. Согласно теории Брукса–Херринга, $\Phi_{\text{BH}} = \ln(1+b_s) - 1/(1+b_s^{-1})$, $b_s = (2k_F r_s)^2$, r_s — радиус экранирования Томаса–Ферми, $\Phi_{+0} = 1 - b_s^{-1} \ln(1+b_s)$, Λ — отношение констант взаимодействия электронов с нейтральными и заряженными центрами; согласно оценке [4], $\Lambda = 0.1$. При рассеянии на коррелированной системе ионов Fe^{3+} выражение для подвижности имеет вид

$$\mu_c(N_{\text{Fe}}) = \mu_{\text{BH}} \frac{\Phi_{\text{BH}}}{\Phi_c},$$

$$\Phi_c(k_F) = 2 \int_0^1 \frac{x^3 S(2k_F x)}{(x^2 + b_s^{-1})^2} dx, \quad (3)$$

где $S(q)$ — структурный фактор, характеризующий степень упорядочения системы доноров, определен в [4]. Для неупорядоченной системы $S(q) = 1$ и $\Phi_c(k_F) = \Phi_{\text{BH}}$.

Выражения (1) и (2) позволяют выделить из экспериментально измеряемой подвижности $\mu^{\text{exp}}(N_{\text{Fe}})$ вклад $\mu_c^{\text{exp}}(N_{\text{Fe}})$, обусловленный рассеянием на КСИ Fe^{3+} ,

$$\mu_c^{\text{exp}} = (\mu_{\text{exp}}^{-1} - \mu_{\text{al}}^{-1})^{-1}. \quad (4)$$

Анализ экспериментальных данных с помощью выражения (4) показал, что при $T = 4.2$ К и $N_{\text{Fe}} > 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ вероятность рассеяния на КСИ Fe^{3+} оказывается примерно в 8 раз меньше, чем на хаотически распределенных ионах Fe^{3+} [4]. Поэтому в $\text{HgSe}:\text{Fe}$ межпримесные кулоновские корреляции сильны и приводят к существенному пространственному перераспределению ионов Fe^{3+} .

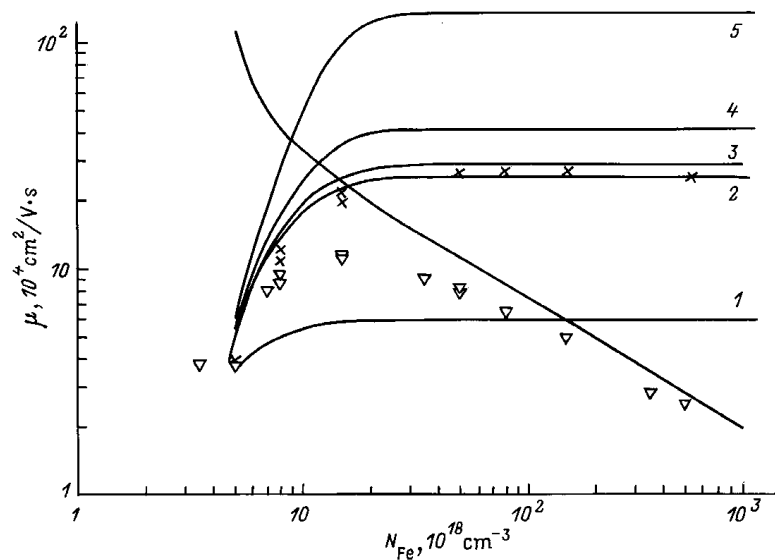


Рис. 1. Зависимость вклада в подвижность, обусловленного рассеянием на КСИ Fe^{3+} , от содержания примесей железа для трех типов упорядочений. 1 — для СКГ ($\eta_\infty = 0.125$), 2 и 3 — для СКЖ ($\eta_\infty = 0.45$ и 0.47), 4 и 5 — для ВК ($\eta_\infty = 0.52$ и 0.64). 6 — зависимость вклада в подвижность $\mu_{\text{al}}(N_{\text{Fe}})$, обусловленного сплавным рассеянием. Треугольниками отмечены экспериментальные значения $\mu^{\text{exp}}(N_{\text{Fe}})$, взятые из работы [3], а крестиками — значения $\mu_c^{\text{exp}}(N_{\text{Fe}})$.

При вычислении структурного фактора $S(q)$ в области сильных кулоновских корреляций [4–8] используется приближение Перкуса–Иевики [15] для модельной системы твердых сфер. При этом интегральное уравнение для прямой корреляционной функции может быть решено точно, и $S(q)$ находится без использования теории возмущений по малому параметру [15]. Физическая причина, позволяющая аппроксимировать КСИ Fe^{3+} модельной системой твердых сфер, заключается в следующем. Анализ выигрыша свободной энергии при упорядочении КСИ Fe^{3+} [16] показал, что кулоновское отталкивание d -дырок приводит к такому перераспределению их, что вокруг каждого иона Fe^{3+} образуется корреляционная сфера радиуса r_c , в которой нет других d -дырок. Это позволяет аппроксимировать КСИ Fe^{3+} системой твердых сфер с диаметром $d = r_c$, степень упорядочения в которой определяется параметром упаковки $\eta = \pi d^3 N_+ / 6$, равным отношению объема, занятого твердыми сферами, к полному объему системы. С ростом концентрации N_{Fe} увеличивается число свободных мест для перераспределения d -дырок, поэтому величина r_c , а значит, и степень упорядочения возрастают [16]. Такой подход оказался плодотворным для описания термогальваномагнитных эффектов в кристаллах $\text{HgSe}:\text{Fe}$ [4–8].

При $\eta \rightarrow 0$ совокупность центров рассеяния целиком разупорядочена ($S(q) = 1$). Область значений $\eta < 0.125$ соответствует СКГ [4]. Для СКЖ $\eta = 0.45$ – 0.47 . Такие значения параметра упаковки получены для всех жидких металлов [15,17]. Степень пространственного упорядочения в модельной системе твердых сфер как функция параметра упаковки возрастает непрерывно при его увеличении, и при значении $\eta = 0.74$ реализуется идеальная ГПУ-упаковка. Согласно статистической те-

ории Бернала [15], для дефектной ГПУ-упаковки $\eta \approx 0.64$. Рассчитанные значения η для решеток типа ПКР и ОЦК составляют соответственно 0.52 и 0.68. Тем не менее это не означает, что в системе твердых сфер может реализоваться одна из перечисленных выше решеток. Поскольку при $\eta > 0.52$ пик парной корреляционной функции распределения, соответствующий третьей координационной сфере, достаточно четко выражен, можно принять это значение за условную границу между упорядочением с ближним и дальним порядком. Как мы увидим далее, конечный результат будет малочувствительным к этому предположению.

Очевидно, что пространственные корреляции в системе ионов Fe^{3+} тем сильнее, чем больше концентрация нейтральных центров Fe^{2+} . При $N_{\text{Fe}} \gg N^*$ в КСИ Fe^{3+} устанавливается один из трех типов упорядочения. Уравнение, определяющее зависимость параметра упаковки от N_{Fe} , справедливо для трех вариантов порядка в КСИ Fe^{3+} , можно получить аналогично тому, как это сделано в [4],

$$\eta = \eta_\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{\eta}{\eta_\infty} \frac{N_{\text{Fe}}}{N_+}\right) \right], \quad (5)$$

где величина η_∞ определяет предельное значение параметра упаковки при $N_{\text{Fe}} \gg N^*$ для различных видов основного состояния: для СКГ $\eta_\infty = 0.125$, для СКЖ $\eta_\infty = 0.45$ – 0.47 , для ВК $\eta_\infty = 0.52$ – 0.64 .

Результаты расчета зависимости $\mu_c(N_{\text{Fe}})$, согласно формулам (3) и (5), для всех вариантов упорядочения ионов Fe^{3+} в $\text{HgSe}:\text{Fe}$ при низких температурах приведены на рис. 1. Из этого рисунка следует, что модель СКГ может быть использована только при концентрациях $N_{\text{Fe}} < 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Значения подвижности $\mu_c(N_{\text{Fe}})$ при

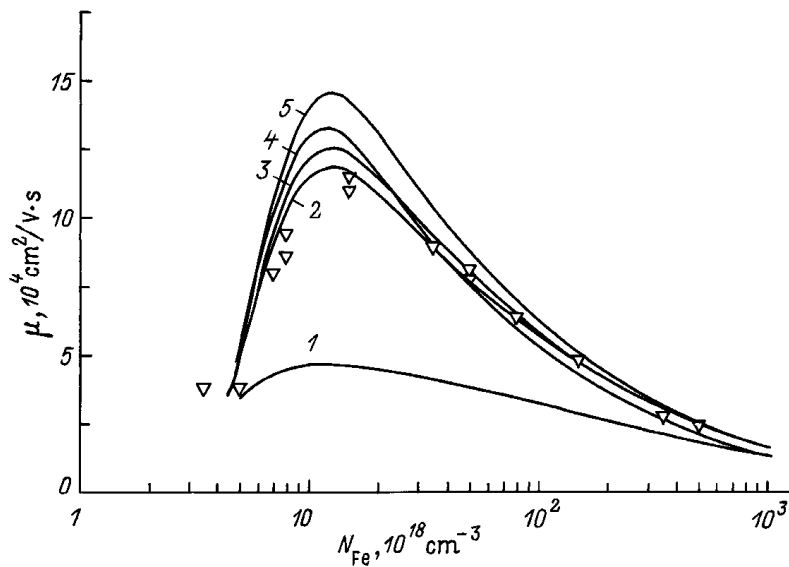


Рис. 2. Сравнение рассчитанных зависимостей $\mu(N_{\text{Fe}})$ с экспериментальными данными [3] для различных значений параметров: $\eta_{\infty} = 0.125$ (1), 0.45 (2), 0.47 (3), 0.52 (4, 5). $\Lambda = 0.1$ (1–3, 5) и 0.12 (4).

$N_{\text{Fe}} > 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ попадают в область, соответствующую СКЖ. Значения подвижности $\mu_c(N_{\text{Fe}})$ для упорядочения с дальним порядком типа ВК расположены несколько выше. Таким образом, анализ упорядочения КСИ Fe^{3+} в $\text{HgSe}:\text{Fe}$ при низких температурах, казалось бы, позволяет заключить, что основным состоянием системы ионов Fe^{3+} в приближении твердых сфер является СКЖ. Однако в действительности для такого однозначного вывода одних данных по подвижности $\mu(N_{\text{Fe}})$ недостаточно. Дело в том, что при $N_{\text{Fe}} \gg N^*$ доминирующий вклад в релаксацию электронного импульса вносит сплавное рассеяние (кривая б на рис. 1), и полная подвижность становится малочувствительной к изменению параметра η_{∞} от 0.45 до 0.52. На рис. 2 приведены рассчитанные зависимости $\mu(N_{\text{Fe}})$ для различных значений параметров η и Λ . Из этого рисунка видно, что зависимости $\mu(N_{\text{Fe}})$ (кривые 2–4) близки к экспериментальным, хотя значения μ_c в области $N_{\text{Fe}} \gg N^*$ заметно различаются (рис. 1). Поэтому далее рассмотрим другой способ определения типа упорядочения ионов Fe^{3+} в $\text{HgSe}:\text{Fe}$ при низких температурах.

2. Температурная зависимость подвижности при рассеянии на флуктуациях плотности КСИ Fe^{3+} и корреляционная длина

Температурная зависимость подвижности электронов $\mu(T)$ в кристаллах $\text{HgSe}:\text{Fe}$ рассматривалась в работах [18–20]. Авторы [18] исходили из модели ВК ионов Fe^{3+} и проанализировали влияние неидеальности и колебаний вигнеровской решетки ионов Fe^{3+} на подвижность $\mu(T)$. Критика этого подхода дана в [2]. В работе [19]

сравнивались результаты расчета $\mu_c(T)$ с полной подвижностью $\mu^{\text{exp}}(T)$. В действительности необходимо было из экспериментальных данных выделить вклад рассеяния на КСИ Fe^{3+} в подвижность $\mu_c^{\text{exp}}(T)$ согласно (4) и сравнивать теоретически рассчитанную $\mu_c(T)$ именно с этим вкладом, что мы и сделали здесь. В работе [20] были рассчитаны зависимости полной подвижности $\mu(T)$ и $\mu_c(T)$ для кристаллов $\text{HgSe}:\text{Fe}$ в модели температурно-зависящих твердых сфер и получено количественное согласие с экспериментальными данными. Далее предлагается иной способ описания температурной зависимости подвижности. Достоинством его является то, что он дает возможность определить тип упорядочения КСИ Fe^{3+} .

Рассмотрим температурную зависимость вклада в подвижность $\mu_c(T)$, обусловленную рассеянием электронов на системе ионов Fe^{3+} при $N_{\text{Fe}} \gg N^*$. С увеличением температуры усиливается миграция d -дырок между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , что приводит к нарушению порядка в КСИ Fe^{3+} и соответственно к росту рассеяния электронов заряженными центрами. Переходы d -дырок между ионами железа можно рассматривать как термоактивированные флуктуации плотности заряженных центров Fe^{3+} в бинарном сплаве $\text{Fe}^{3+}\text{--Fe}^{2+}$. В [15] показано, что спектр длинноволновых флуктуаций в таких системах хорошо описывается теорией Орнштейна–Цернике [21], которая позволяет оценить масштаб упорядоченности в сплавах и подобных им системах. Степень упорядочения системы частиц в этом случае может быть определена корреляционной функцией вида [15]

$$\Gamma(r) \approx \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{r}{\xi_c}\right), \quad (6)$$

где ξ_c — корреляционная длина, характеризующая размер области упорядочения. Температурная зависимость

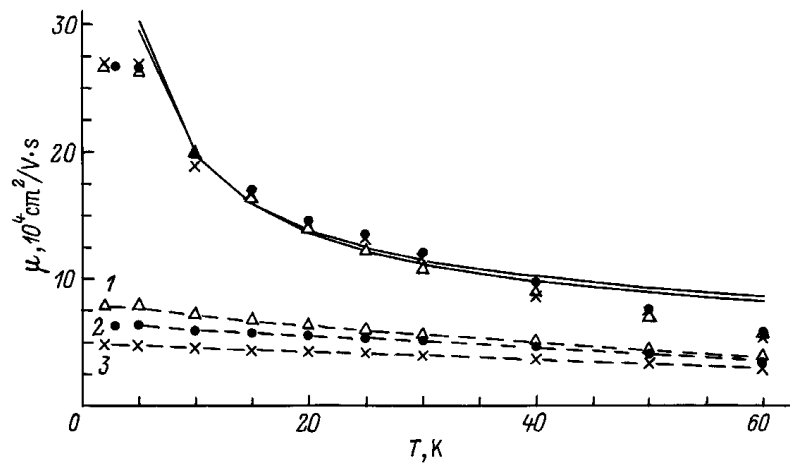


Рис. 3. Зависимости подвижности электронов от температуры. Результаты расчета $\mu_c(T)$ изображены сплошными линиями (значения параметров $T_c = 1-2$ К, $b_A = 0.005-0.01$). Точки, соединенные штриховыми линиями и помеченные цифрами 1–3, соответствуют экспериментальным значениям $\mu_c^{\text{exp}}(T)$ (взятым из работы [3]) для образцов HgSe:Fe с концентрациями железа $N_{\text{Fe}} = (5, 8, 15) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Верхние точки соответствуют значениям $\mu_c^{\text{exp}}(T)$ для тех же концентраций N_{Fe} .

ξ_c описывает изменение масштаба упорядоченности системы. При высоких температурах система разупорядочена, и $\xi_c \rightarrow 0$. При упорядочении величина ξ_c возрастает, и, когда $\xi_c \rightarrow \infty$, устанавливается дальний порядок. Температура T_c , при которой это происходит, есть критическая температура фазового перехода порядок–беспорядок (СКЖ–ВК).

Расчеты вигнеровской кристаллизации электронной плазмы [22,23] показали, что параметр неидеальности плазмы в точке фазового перехода

$$\Gamma_c = \sqrt[3]{4\pi N_+ / 3} \frac{e^2}{\chi k_B T_c} \cong 155 \pm 10, \quad (7)$$

где χ — диэлектрическая проницаемость. Это дает для температуры упорядочения d -дырок в системе $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ (при $\chi = 20$) значение $T_c \cong 1$ К. При возникновении ближнего порядка в КСИ Fe^{3+} величина ξ_c должна быть порядка межпримесного расстояния $R_+ = N_+^{-1/3}$. Рассмотрим рассеяние на длинноволновых флуктуациях плотности ионов Fe^{3+} и покажем, что действительно при $T = 5-10$ К величина $\xi_c = (1-2)R_+$. Выражение для подвижности $\mu_c(T)$ в этом случае имеет вид [19]

$$\mu_c(T) = \frac{3\pi\hbar}{4\varepsilon_B F_c} = \frac{\mu_{\text{ВН}} F_{\text{ВН}}}{F_c(T)},$$

$$F_c(T) = \frac{tb_0}{(b_c - b_s)}$$

$$\times \left[\frac{b_c}{(b_c - b_s)} \ln \frac{b_c(1 + b_s)}{b_s(1 + b_c)} - \frac{1}{1 + b_s} \right]. \quad (8)$$

Здесь ε_B — боровская энергия, $t = T/T_c$, $\xi_c = Ar_0^2|t - 1|^{-1}$, A — подгоночный параметр теории, $b_0 = (1/2k_F r_0)^2$, $b_s = (1/2k_F r_s)^2$, $b_c = b_A(t - 1)$, $b_A = b_0/A$. Как видно из (8), в выражение $\mu_c(T)$ входят три параметра: r_0 , T_c и A . Параметр r_0 можно исключить

из (8), взяв отношение $\mu_c(T)/\mu_c(T_0)$, где температуру T_0 мы выбрали равной 10 К. Варьируя параметры T_c и b_A , попытаемся описать экспериментальные зависимости $\mu_c^{\text{exp}}(T)$ при различных концентрациях железа в HgSe:Fe. Значения основных параметров $m(\varepsilon_F)$, k_F , r_s и др. выбраны теми же, что и при анализе концентрационной зависимости подвижности.

На рис. 3 приведены рассчитанные зависимости $\mu_c(T)$ и экспериментальные данные $\mu_c^{\text{exp}}(T)$ для образцов HgSe:Fe с большим содержанием примесей железа. Отметим, что значения $\mu_c^{\text{exp}}(T)$ для образцов HgSe:Fe с концентрациями $N_{\text{Fe}} > 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ в широком температурном интервале практически совпадают. Это подтверждает нашу модель упорядочения ионов Fe^{3+} : в КСИ Fe^{3+} сформировалось основное состояние, поэтому изменение с температурой степени упорядочения ионов Fe^{3+} уже не зависит от содержания железа. Из рисунка видно, что в интервале температур 5–40 К результаты расчета неплохо согласуются с экспериментальными данными [3]. При более высоких температурах рассчитанные значения $\mu_c(T)$ оказываются больше измеренных. Это различие связано с пренебрежением электрон-фонным рассеянием, которое при $T > 40$ К вносит заметный вклад в величину подвижности [24]. Значения варьируемых параметров: $T_c = 1-2$ К, $b_A = 0.005-0.01$, а величина $r_0 = (1-2) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-3}$. Таким образом, значение T_c , полученное из подгонки зависимости $\mu(T)$, согласуется с величиной, найденной для вигнеровской кристаллизации электронной плазмы [22,23].

Определенная из $\mu_c(T)$ корреляционная длина $\xi_c = (1-1.6)R_+$ при $T = 5$ К. Таким образом, анализ температурной зависимости подвижности при рассеянии на флуктуациях плотности заряженных центров показал, что, действительно, упорядочение КСИ Fe^{3+} в HgSe:Fe при низких температурах и $N_{\text{Fe}} \gg N^*$ захватывает только первую координационную сферу, т.е. образуется

ближний порядок в расположении ионов Fe^{3+} , как в жидкости (отсюда и термин СКЖ). При $T < 5\text{K}$ экспериментальные значения подвижности перестают зависеть от температуры [25], тогда как теория рассеяния на критических флуктуациях предсказывает резкое увеличение подвижности, обусловленное дальнейшим ростом упорядочения в КСИ Fe^{3+} при $T \rightarrow T_c$. Как мы увидим далее, наблюдаемое поведение подвижности при $T \rightarrow 0$ обусловлено наличием корреляционной щели в плотности примесных d -состояний.

3. Корреляционный потенциал и щель в плотности примесных d -состояний

В отсутствие эффектов упорядочения случайные поля ионов Fe^{3+} приводят к разбросу энергий d -состояний и формированию примесной зоны шириной порядка 10meV . Уровень Ферми отделяет пустые d -состояния Fe^{3+} от заполненных (Fe^{2+}). При упорядочении каждый ион Fe^{3+} в точке R_i находится в поле корреляционного потенциала $U_s(R_i)$, определяемого самосогласованным действием потенциалов других ионов Fe^{3+} , окружающих данный [16],

$$U_s(R_i) = \sum_{j \neq i} V(R_{ij})(g(R_{ij}) - 1). \quad (9)$$

Здесь $V(R_{ij})$ — потенциал, создаваемый j -м ионом Fe^{3+} в точке R_i . Для экранированного кулоновского взаимодействия ионов имеем

$$U_s(R_i) = \frac{e^2}{\chi\pi} \int_0^\infty \frac{q^2 dq}{q^2 + r_s^{-2}} (S(q) - 1) \frac{\sin(qR_i)}{qR_i}. \quad (10)$$

Потенциал $U_s(r)$ стремится перераспределить d -дырки в системе ионов $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ при $N_{\text{Fe}} > N^*$ так, чтобы обеспечить минимум потенциальной энергии в тех местах, где находятся ионы Fe^{3+} . Формулы (9) и (10) позволяют проанализировать выигрыш кулоновской энергии ΔE_{k1} , приходящийся на один центр, для упорядоченного расположения ионов по сравнению с разупорядоченным [16,17]

$$\begin{aligned} \Delta E_{k1} &= \frac{\Delta E_k}{N_{\text{Fe}}^{3+}} = \frac{1}{2} U(0) \\ &= \frac{e^2}{2\chi\pi} \int_0^\infty \frac{q^2 dq}{q^2 + r_s^{-2}} (S(q) - 1). \end{aligned} \quad (11)$$

На рис. 4 приведены зависимости величины ΔE_{k1} от N_{Fe} для трех типов упорядочения заряженных центров. Из этого рисунка видно, что выигрыш энергии для СКГ существенно отличается от значений ΔE_{k1} , полученных для СКЖ. С другой стороны, энергии ΔE_{k1} для СКЖ и системы с дальним порядком отличаются незначительно (на $0.3\text{--}0.4\text{meV}$), что подтверждает близость

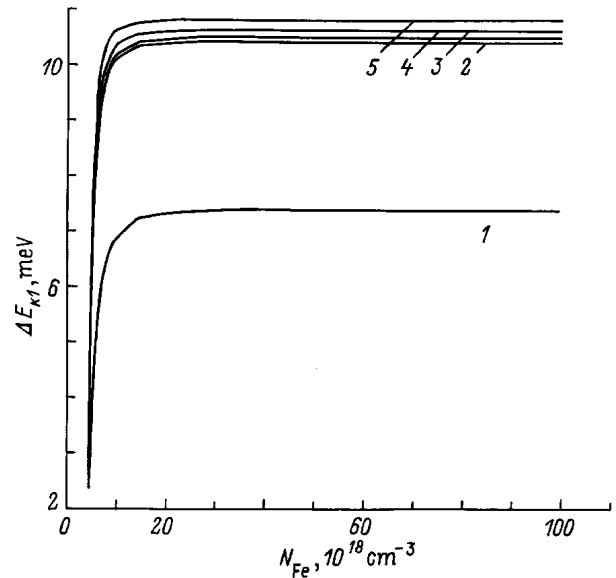


Рис. 4. Зависимости величин ΔE_{k1} от N_{Fe} для трех типов упорядочения заряженных центров. 1 — для СКГ ($\eta_\infty = 0.125$), 2 и 3 — для СКЖ ($\eta_\infty = 0.45$ и 0.47), 4 и 5 — для ВК ($\eta_\infty = 0.52$ и 0.64).

системы ионов Fe^{3+} к фазовому переходу СКЖ–ВК. Отметим, что резкий рост величины ΔE_{k1} в области $N^* < N_{\text{Fe}} < 1 \cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$ обусловлен тем, что при упорядочении прежде всего удаляются друг от друга наиболее близко расположенные d -дырки. Это дает максимальный выигрыш кулоновской энергии и приводит к формированию корреляционных сфер вокруг каждого иона Fe^{3+} [16]. Именно это обстоятельство позволяет нам аппроксимировать пространственно-коррелированную систему ионов Fe^{3+} системой твердых сфер.

При рассмотрении примесных d -состояний ионов железа в кристаллах HgSe:Fe следует учитывать два конкурирующих эффекта: s - d -гибридизацию, способствующую делокализации d -дырок, и кулоновские корреляции d -дырок, стремящиеся сохранить локальный характер примесных состояний. Поскольку ширина d -уровня, обусловленная s - d -гибридизацией, согласно [10,11], составляет менее 0.1meV , а энергия кулоновских корреляций d -дырок на два порядка больше, локальный характер d -состояний в кристаллах HgSe:Fe сохраняется. Следует заметить, что хотя s - d -гибридизационное взаимодействие мало, однако оно может играть важную роль в процессах неупругого рассеяния электронов проводимости, приводящих к перезарядке ионов железа [7]. Потенциал $U_s(R_j)$ препятствует перескокам d -дырок с ионов Fe^{3+} на Fe^{2+} , способствуя их локализации на заряженных центрах. Вследствие хаотичности распределения ионов Fe^{2+} по узлам кристаллической решетки (и соответственно в кластерах ближнего порядка) вероятность многочастичных переходов d -дырок мала, и при низких температурах их вкладом можно пренебречь. Здесь мы ограничимся рассмотрением одночастичных переходов: будем считать,

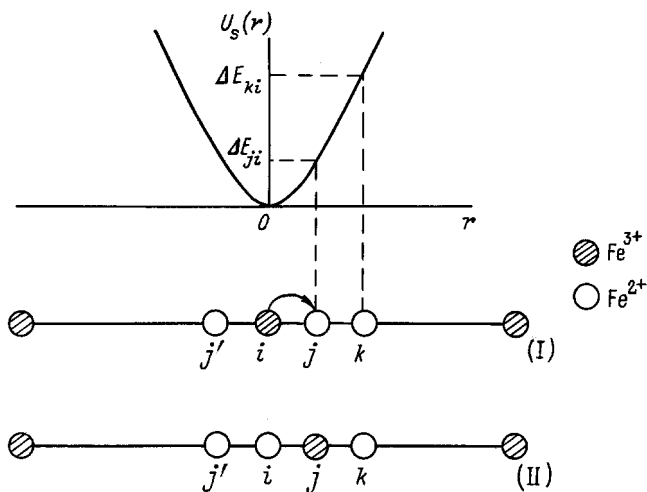


Рис. 5. Вид потенциала $U_s(r)$ и энергетическая схема неупругих переходов в одномерном кластере ближнего порядка ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} . ΔE_{ji} — энергия неупругого перехода d -дырки из точки R_i в R_j , равная разности энергий двух конфигураций (I) и (II) кластера ближнего порядка.

что переход d -дырки в кластере ближнего порядка с иона Fe^{3+} , расположенного в точке R_i , на ион Fe^{2+} в точке R_j происходит в статическом поле остальных ионов Fe^{3+} (рис. 5). Величина энергии неупругости такого перехода ΔE_{ji} равна разности энергий двух конфигураций (рис. 5)

$$\Delta E_{ji} = U(R_j) - U(R_i). \quad (12)$$

Поскольку ионы железа замещают ионы Hg^{2+} в узлах кристаллической решетки, имеется минимальная длина перескока d -дырки $\Delta R_{ij} \geq \Delta R_{\min}$. Если учесть кулоновские межпримесные корреляции при температуре приготовления образцов ($T \sim 10^3$ К), то оказывается $R_{\min} \sim (1-2)a_0$ (a_0 — постоянная решетки). Поэтому величины $\Delta E_{ji} > \Delta E_{\min} = \Delta$. Из выражений (10) и (12) следует

$$\Delta \approx \frac{e^2(\Delta R_{\min})^2}{6\pi\chi} \int_0^\infty \frac{q^4 dq}{q^2 + r_s^{-2}} (S(q) - 1). \quad (13)$$

Расчет согласно формуле (13) при $\Delta R_{\min} = 10^{-7}$ см дает $\Delta \sim 5$ К для $N_{Fe} > 3 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$. Примерно такая же оценка Δ получена в [23] в модели линейной цепочки из ионов Fe^{3+} . Наличие минимальной энергии для переходов d -электронов означает, что зона заполненных d -состояний Fe^{2+} отделена от зоны пустых d -состояний конечной энергией Δ , причем Δ существенно больше T_c — температуры фазового перехода СКЖ–ВК.

Итак, упорядочение КСИ Fe^{3+} в ССВ приводит к формированию корреляционной щели между заполненными и пустыми d -состояниями, а не кулоновской псевдощели Эфроса–Шкловского [12,13], как считалось в работах [10,11]. Вопрос о роли резонансного рассеяния электронов проводимости на d -состояниях в со-

единениях HgSe:Fe при низких температурах интенсивно обсуждался в литературе [2,10,11]. Основываясь на вышеприведенном анализе, можно определенно сказать, что межпримесные кулоновские корреляции полностью подавляют резонансное рассеяние: плотность d -состояний на уровне Ферми $g_d(\varepsilon_F) = 0$ и величина $\Delta \gg \Gamma_d$ (Γ_d — ширина d -уровня, обусловленная s - d -гибридизацией; согласно [10,11], $\Gamma_d < 0.1$ meV). Следует отметить, что резонансный захват электрона проводимости на d -уровень иона Fe^{3+} , как видно из рис. 4, при $N_{Fe} \gg N^*$ требует большой энергии активации $U_s(0) \sim 20$ meV в отличие от процессов рассеяния с перезарядкой d -центров [7]. Становится понятным и поведение подвижности в HgSe:Fe при $N_{Fe} \gg N^*$ и $T \rightarrow 0$ (рис. 3). При температурах $T < 5$ К перескоки d -дырок вымораживаются, КСИ Fe^{3+} теряет способность к дальнейшему упорядочению, а подвижность электронов, как и наблюдается в эксперименте [25], перестает зависеть от температуры. Ближний порядок КСИ Fe^{3+} ”замораживается”, и в определенном смысле можно говорить о переходе системы ионов Fe^{3+} в состояние металлического стекла [26,27] (подразумевая под этим термином замороженную СКЖ). Таким образом, упорядочение с дальним порядком ионов Fe^{3+} в кристаллах HgSe:Fe при низких температурах и $N_{Fe} \gg N^*$ невозможно не по причине экранировки электронами потенциалов ионов Fe^{3+} , как считалось в [2], а из-за дискретности распределения примесей железа по узлам кристаллической решетки и образования вследствие этого корреляционной щели в плотности примесных d -состояний.

Итак, исследованы три типа упорядочения КСИ Fe^{3+} в кристаллах HgSe:Fe при низких температурах и $N_{Fe} \gg N^*$. Показано, что упорядочение ионов Fe^{3+} в ССВ Fe^{2+} - Fe^{3+} при низких температурах соответствует основному состоянию типа СКЖ. При этом в плотности d -состояний образуется корреляционная щель Δ , которая отделяет заполненные d -состояния от пустых. При температурах $T < \Delta$ система ионов Fe^{3+} теряет способность к дальнейшему упорядочению и переходит в состояние, подобное металлическому стеклу. Поэтому низкотемпературную аномалию подвижности электронов в HgSe:Fe можно рассматривать как следствие непрерывного фазового перехода СКГ–СКЖ–металлическое стекло, происходящего в ССВ Fe^{3+} - Fe^{2+} при понижении температуры.

Обобщая результаты, полученные в настоящей работе, можно сформулировать правила, которые могут оказаться полезными при рассмотрении проблемы упорядочения в ССВ. Если при упорядочении заряженных центров в ССВ на уровне Ферми образуется кулоновская псевдощель в плотности примесных состояний, то в КСИ при понижении температуры может возникнуть упорядочение с дальним порядком (ВК). Если в плотности примесных состояний образуется корреляционная щель Δ , а температура перехода для упорядочения с дальним порядком T_c больше Δ , то КСИ может перейти в состояние ВК. При $T_c < \Delta$ (как это имеет место в HgSe:Fe) упорядочение с дальним порядком невозможно.

Автор выражает благодарность А.П. Танкевичу, Г.И. Харусу и В.В. Кондратьеву за обсуждение результатов работы, Ю.Г. Черепанову за помощь в проведении численных расчетов.

Работа выполнена при поддержке программы ИНТАС (грант № 93-3657 EXT).

Список литературы

- [1] Д.И. Хомский. УФН **129**, 443 (1979).
- [2] И.М. Цидильковский. УФН **162**, 63 (1992).
- [3] F.S. Pool, J. Kossut, U. Debska, R. Reifengerger. Phys. Rev. **B35**, 3900 (1987).
- [4] И.Г. Кулеев, И.И. Ляпилин, И.М. Цидильковский. ЖЭТФ **102**, 63 (1992).
- [5] И.Г. Кулеев, И.И. Ляпилин, А.Т. Лончаков, И.М. Цидильковский. ЖЭТФ **103**, 1447 (1993).
- [6] И.Г. Кулеев, И.И. Ляпилин, А.Т. Лончаков, И.М. Цидильковский. ФТП **28**, 937 (1994).
- [7] И.Г. Кулеев, И.И. Ляпилин, А.Т. Лончаков, И.М. Цидильковский. ЖЭТФ **106**, 1205 (1994).
- [8] I.G. Kuleyev, I.I. Lyapilin, A.T. Lonchakov, I.M. Tsidilkovskii. Semocond. Sci. Technol. **10**, 314 (1995).
- [9] J. Mycielski. Solid State Commun. **60**, 165 (1986).
- [10] Z. Wilamowski, K. Swaitek, T. Dietl, J. Kossut. Solid State Commun. **74**, 833 (1990).
- [11] Z. Wilamowski. Acta Phys. Polon. **A77**, 133 (1990).
- [12] Z. Wilamowski, A. Mycelski, W. Jantsch, G. Hendorfer. Acta Phys. Polon. **A77**, 133 (1990).
- [13] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников Наука, М. (1979).
- [14] В.Л. Нгуен, М.Э. Райх, А.Л. Эфрос. ФТТ **28**, 7, 2019 (1986).
- [15] Дж. Займан. Модели беспорядка. Мир, М. (1982).
- [16] И.Г. Кулеев. ФТТ **39**, 2, 250 (1997).
- [17] Е.И. Харьков, В.И. Лысов, В.Е. Федоров. Физика жидких материалов. Вища шк., Киев (1979).
- [18] Н.Н. Аблязов, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ **95**, 1450 (1989).
- [19] И.М. Цидильковский, И.Г. Кулеев, И.И. Ляпилин. ЖЭТФ **102**, 26 (1992).
- [20] И.Г. Кулеев, И.И. Ляпилин, И.М. Цидильковский. ФТТ **37**, 8, 2360 (1995).
- [21] L.S. Ornstein, F. Zernicke. Proc. Acad. Sci. Amsterdam **17**, 793 (1914).
- [22] E.L. Pollock, J.P. Hansen. Phys. Rev. **A8**, 3110 (1973).
- [23] В. Эбелинг, В. Крефт, Д. Крефт. Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и в твердом теле. Мир, М. (1979).
- [24] T. Dietl, W. Szymanska. J. Phys. Chem. Sol. **39**, 1041 (1978).
- [25] И.Г. Кулеев, Н.К. Леринман, И.И. Ляпилин, Л.Д. Сабриязнова, И.М. Цидильковский. ФТП **27**, 519 (1993).
- [26] Аморфные металлические сплавы. Металлургия, М. (1987).
- [27] Amorphous Solids and the Liquid State / Ed. Norman H. March, Robert A. Street, Mario Tosi. Plenum Press, N.Y.–London. (1985).