

Моделирование пространственных корреляций примесных ионов в твердых телах с помощью конфигурационной энтропии системы твердых шаров

© В.М. Михеев

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

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 6 сентября 2004 г.)

На основе модели твердых шаров развита теория, описывающая пространственные корреляции в системе примесей с переменной валентностью. В нулевом приближении конфигурационная энтропия пространственно коррелированной системы примесных ионов отождествляется с конфигурационной энтропией системы твердых шаров. Получено выражение для подвижности электронов при рассеянии на коррелированной системе примесных ионов при конечных температурах. Теория объясняет экспериментально наблюдаемые аномалии подвижности в бесщелевом полупроводнике HgSe, легированном железом.

Модель твердых шаров позволяет проводить количественное описание корреляционных эффектов в жидкостях и газах при разумном выборе подгоночных параметров. При этом возникает вопрос о возможности применения модели для расчета корреляционных эффектов в объектах, не имеющих столь близкого сходства с системами твердых шаров. В частности, речь идет о сильно коррелированных системах с кулоновским взаимодействием.

Одна из таких систем интенсивно исследовалась в последнее десятилетие экспериментально. Причем экспериментальные результаты интерпретировались именно в модели твердых шаров. Речь идет о соединениях HgSe, легированных железом. В этих материалах, представляющих собой типичный пример систем, содержащих примесь переменной валентности (железо), железо образует резонансный уровень, лежащий в зоне проводимости. Напомним, что в матрице HgSe атомы железа могут находиться либо в состоянии Fe^{+2} -нейтральном относительно решетки, либо в состоянии Fe^{+3} -заряженном относительно решетки. При концентрации железа n_{Fe} , равной некоторой критической концентрации n_c , уровень Ферми электронов сравнивается с резонансным уровнем железа и фиксируется на нем. Поэтому при $n_{Fe} < n_c$ все атомы железа ионизированы, а в случае достаточно высокой степени легирования ($n_{Fe} > n_c$) концентрация ионов железа равна $n_{Fe}^+ = n_c$. В случае высокой степени легирования ионы железа оказываются пространственно коррелированными, поскольку в этом случае ионизация атомов железа осуществляется выборочно. Пространственные корреляции ионов железа описывались в модели твердых шаров (см. ссылки в работе [1]). За диаметр шара принималось минимальное расстояние между ионами r_c . Концентрация твердых шаров отождествлялась с концентрацией ионов железа. В модели твердых шаров диаметр шара определяется экспериментально. В теории жидкости радиус шара отождествляется с радиусом действия потенциала атома или молекулы и определяется в экспериментах по рассеянию. В случае HgSe:Fe авторы [2] предложили определить r_c из экспериментов по измерению концентраций ионов железа.

В работе [2] постулировалось уравнение, связывающее параметр r_c с концентрацией железа в соединении HgSe:Fe. В наших работах [3–5] мы вывели уравнение, связывающее параметр r_c с концентрацией железа, методами статистической физики, взяв в качестве отправной точки эвристическое положение о том, что в равновесном состоянии ионы железа Fe^{+3} (заряженные относительно решетки) стремятся расположиться как можно дальше друг от друга. При этом предполагалось, что сами атомы железа распределены случайным образом.

Коррелированную систему примесных ионов в отличие от жидкости нельзя в нулевом приближении отождествить с системой твердых шаров. Действительно, система твердых шаров в пределе $r_c \rightarrow 0$ представляет собой идеальный газ материальных точек. В частности, сжимаемость такой системы равна сжимаемости идеального газа. Система ионов железа в пределе $r_c \rightarrow 0$ ($n_{Fe} \rightarrow n_c$) представляет собой систему полностью ионизированных атомов железа, замороженных в кристалл. Сжимаемость системы ионов в этом пределе равна сжимаемости самого кристалла. Таким образом, если говорить о сходстве систем примесных ионов с системой твердых шаров, это сходство более отдаленное, чем сходство между системой твердых шаров и жидкостью. Поэтому возникает вопрос, каким образом корректно моделировать такие системы с помощью систем твердых шаров.

При пространственном упорядочении примесных ионов изменяется энтропия этой системы. Энтропия, связанная с пространственными корреляциями в системе ионов, называется конфигурационной энтропией. Предполагаем, что конфигурационная энтропия системы примесных ионов, минимальное расстояние между которыми равно r_c , похожа на конфигурационную энтропию системы твердых шаров, диаметр которых равен r_c . Поэтому в нашей модели в нулевом приближении конфигурационная энтропия системы примесных ионов отождествляется с конфигурационной энтропией системы твердых шаров. Мы применили нашу модель к описанию корреляционных эффектов в соединениях

HgSe:Fe. Уравнение, связывающее диаметр шара r_c с концентрацией атомов железа, мы получили исходя из хорошо известного уравнения состояния для системы твердых шаров. Основываясь на полученном нами уравнении для r_c , мы учли влияние мелких доноров на подвижность электронов при рассеянии на коррелированном распределении ионов железа. Далее мы изучили влияние корреляций в расположении ионов железа Fe^{+2} относительно ионов Fe^{+3} на подвижность электронов и учли влияние мелких доноров на температурные зависимости подвижности электронов в HgSe:Fe.

1. Уравнение для определения диаметра твердого шара r_c

В HgSe:Fe при концентрации железа, большей критической, концентрация ионов железа n_{Fe}^+ фиксирована и равна критической концентрации n_c . При этом ионизированными оказываются лишь те атомы железа, которые расположены друг от друга на расстояниях, больших r_c . Конфигурация ионов железа описывается парной функцией распределения. отождествим эту парную функцию распределения с парной корреляционной функцией системы твердых шаров, концентрация которых равна n_c , а диаметр — r_c [2]. Уравнение для определения r_c можно записать в виде [3]

$$n_{Fe}^+ = n_{Fe} W(r_c, n_{Fe}^+), \quad (1)$$

где $W(r_c, n_{Fe}^+)$ — вероятность найти атом железа на расстоянии, большем r_c , от ближайшего иона железа. В работе [3] мы оценили эту вероятность исходя из эвристического положения о том, что в равновесном состоянии ионы железа стремятся расположиться как можно дальше друг от друга. Воспользуемся для определения этой вероятности регулярными методами статистической физики. Легко показать, что вероятность $\tilde{W}(r_c, n_{Fe}^+)$ найти систему ионов железа в конфигурации, соответствующей фиксированному значению параметра r_c , определяется выражением [6]

$$\tilde{W}(r_c, n_{Fe}^+) = \exp[\Delta S(r_c, n_{Fe}^+)/k_B], \quad (2)$$

где $\Delta S(r_c, n_{Fe}^+)$ — изменение энтропии системы ионов при изменении минимального расстояния между ионами от нуля до фиксированного значения r_c . Величина $\Delta S(r_c, n_{Fe}^+)$ называется конфигурационной энтропией системы ионов. Введем величину $S^0(r_c, n_{Fe}^+) = \Delta S(r_c, n_{Fe}^+)/n_{Fe}^+$ — конфигурационную энтропию, приходящуюся на ион железа. Тогда выражение $W(r_c, n_{Fe}^+) = \exp[S^0(r_c, n_{Fe}^+)/k_B]$ можно трактовать как вероятность найти атом железа на расстоянии, большем r_c , от ближайшего иона железа. Поэтому уравнение для определения параметра r_c примет вид

$$n_{Fe}^+ = n_{Fe} \exp[S^0(r_c, n_{Fe}^+)/k_B]. \quad (3)$$

В нашей теории отождествляется конфигурационная энтропия системы ионов железа $S^0(r_c, n_{Fe}^+)$ с конфигурационной энтропией системы твердых шаров. Эта

величина зависит только от коэффициента упаковки η ($\eta = \pi r_c^3 n_{Fe}^+/6$). Обозначим конфигурационную энтропию системы шаров величиной $S^0(\eta)$. Тогда уравнение для вычисления параметра r_c принимает вид

$$n_{Fe}^+ = n_{Fe} \exp[S^0(\eta)/k_B]. \quad (4)$$

Таким образом, задача о вычислении параметра r_c в системе ионов сведена к задаче о вычислении конфигурационной энтропии системы шаров.

Конфигурационную энтропию системы шаров можно вычислить, если известно уравнение состояния системы. Самое общее выражение для уравнения состояния системы шаров имеет вид

$$PV/N_{Fe}^+ k_B T = \Phi(\eta). \quad (5)$$

Здесь N_{Fe}^+ — число шаров, занимающих объем V (напомним, что число шаров равно числу атомов железа Fe^{+3} , заряженных относительно решетки). Функция $\Phi(\eta)$ описывает отклонение системы шаров от идеальности. В пределе $\eta \rightarrow 0$ функция $\Phi(\eta) \rightarrow 0$ и уравнение (5) переходит в уравнение для идеального газа. В термодинамике давление в системе P выражается через производные от свободной энергии системы F [6]

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\eta} - \left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\right)_{V,T} \left(\frac{\partial \eta}{\partial V}\right)_T. \quad (6)$$

Интегрируя уравнение (6) вдоль изотермы при условии (5), получим общее выражение для свободной энергии системы шаров

$$F = N_{Fe}^+ k_B T \int \frac{d\eta}{\eta} \Phi(\eta) + C. \quad (7)$$

Энтропию системы шаров можно вычислить по формуле

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\eta}. \quad (8)$$

Конфигурационную энтропию $\Delta S(\eta)$ выделим из выражения для полной энтропии системы шаров, определив интегральную постоянную C из условия $\Delta S(\eta) \rightarrow 0$ при $\eta \rightarrow 0$. Функцию $\Phi(\eta)$ из уравнения состояния (5) можно записать через вириальные коэффициенты [7]

$$\Phi(\eta) = 1 + \sum_{l=1}^{\infty} b_{l+1} \eta^l. \quad (9)$$

Из формул (7)–(9), используя предельный переход для определения интегральной постоянной C , получим выражение для конфигурационной энтропии системы шаров, приходящейся на один шар

$$S^0(\eta) = k_B \sum_{l=1}^{\infty} b_{l+1} \eta^l / l. \quad (10)$$

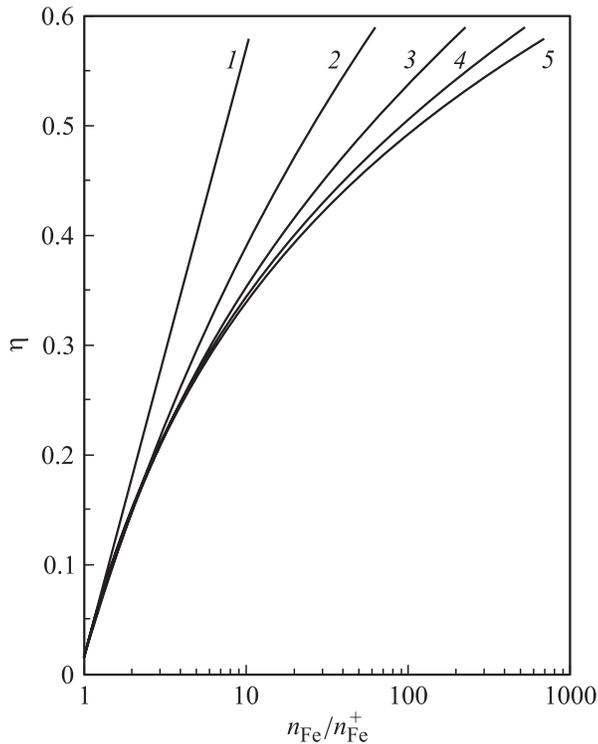


Рис. 1. Зависимость коэффициента упаковки η от концентрации железа. n_{Fe} — концентрация атомов железа, n_{Fe}^+ — концентрация ионов Fe^{+3} . Кривые 1–5 соответствуют учету одного-пяти членов вириального разложения.

Подставляя выражение (10) в формулу (4), получим искомое уравнение, связывающее минимальное расстояние r_c между ионами железа Fe^{+3} с концентрацией атомов железа n_{Fe} и концентрацией ионов железа $\text{Fe}^{+3}n_{\text{Fe}}^+$ в соединении $\text{HgSe}:\text{Fe}$

$$n_{\text{Fe}}^+ = n_{\text{Fe}} \exp \sum_{l=1}^{\infty} b_{l+1} \eta^l / l, \quad (\eta = \pi r_c^3 n_{\text{Fe}}^+ / 6). \quad (11)$$

Первые пять вириальных коэффициентов вычислены численными методами [7]: $b_2 = 4$, $b_3 = 10$, $b_4 = 18.36$, $b_5 = 28.26$, $b_6 = 39.53$. В случае $\text{HgSe}:\text{Fe}$ при достаточно сильном легировании ($n_{\text{Fe}} > n_c$) выполняется условие $n_{\text{Fe}}^+ = n_c$. Критическая концентрация железа составляет $n_c = 4.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [1].

Численные решения уравнения (11) представлены на рис. 1 зависимостями коэффициента упаковки η от параметра $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Fe}}^+$. Кривая 1 соответствует учету в вириальном разложении (9) одного вириального коэффициента b_2 , соответственно кривая 2 отвечает учету двух вириальных коэффициентов b_2 и b_3 , а при вычислении кривой 5 учтено пять вириальных коэффициентов. Из рассмотрения рис. 1 следует, что решение уравнения (11) весьма чувствительно к точности вириального разложения и требует учета достаточно

большого количества вириальных коэффициентов. Вычисление подвижности электронов при рассеянии на коррелированном распределении ионов железа в рамках нашей модели требует знания парной корреляционной функции системы шаров. Непомерно большой объем вычислительной работы при расчете вириальных разложений парной корреляционной функции заставляет нас прибегнуть к использованию интерполяционных формул. Для получения этих формул применим широко используемый при описании системы шаров метод Перкуса–Йевики [7]. Парная корреляционная функция $\tilde{g}(r, \eta, n_{\text{Fe}}^+)$, описывающая распределение шаров в приближении Перкуса–Йевики, позволяет вычислить уравнение состояния системы шаров. Эти вычисления можно провести двумя способами. Выражение для давления P приводит к следующему уравнению состояния [7]:

$$\frac{P}{N_{\text{Fe}}^+ k_B T} = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^3}. \quad (12)$$

Интегрируя уравнение (6) при новом условии (12), получим интерполяционное выражение для конфигурационной энтропии $S_0^{(P)}(\eta)$

$$S_0^{(P)}(\eta) = k_B \left[\ln(1 - \eta) - \frac{(1 + 2\eta)}{(1 - \eta)^2} + 1 \right]. \quad (13)$$

Выражение для изотермической сжимаемости α приводит к уравнению состояния [7]

$$\frac{P}{N_{\text{Fe}}^+ k_B T} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3}. \quad (14)$$

Интегрируя уравнение (6) при условии (14), получим интерполяционное выражение для конфигурационной энтропии системы шаров $S_0^{(\alpha)}(\eta)$

$$S_0^{(\alpha)}(\eta) = k_B \left[\ln(1 - \eta) + \frac{3}{2} \frac{\eta(\eta - 2)}{(1 - \eta)^2} \right]. \quad (15)$$

С точки зрения термодинамики оба метода, с помощью которых вычислены уравнения состояния, эквивалентны. Различие в уравнениях состояния шаров (формулы (12) и (14)), получившееся при использовании корреляционной функции в аппроксимации Перкуса–Йевики, свидетельствует о некорректности этой аппроксимации. Тем не менее этот метод широко используется в теории жидкости при получении простых интерполяционных формул, позволяющих проводить количественное описание. Мы также используем метод Перкуса–Йевики в вычислениях. Подставляя выражения для конфигурационной энтропии (13) и (15) в формулу (4), вычислим зависимость параметра η от концентрации железа в приближении Перкуса–Йевики. Результаты расчетов приведены на рис. 2. Кривая *a* представляет результаты расчетов, полученные с помощью выражения для конфигурационной энтропии $S_0^{(\alpha)}(\eta)$. Кривая *b* представляет результаты расчетов, полученные с помощью выражения

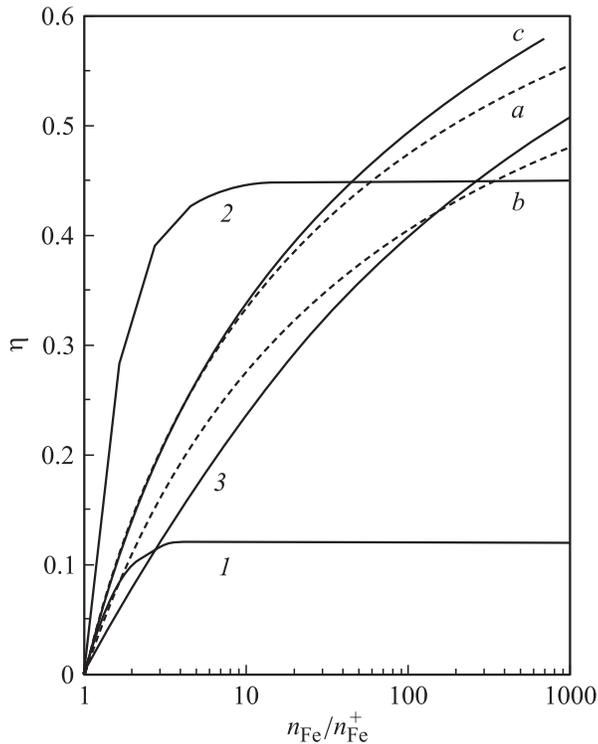


Рис. 2. Зависимость коэффициента упаковки η от концентрации железа. Кривая 1 — результат работы [2], 2 — результат расчета [8], 3 — результат расчета [3], c — результат вириального разложения. Штриховая кривая a вычислена в аппроксимации Перкуса–Йевики через сжимаемость, b — в аппроксимации Перкуса–Йевики через давление.

для конфигурационной энтропии $S_0^{(P)}(\eta)$. Кривая c представляет результаты расчетов, полученные с помощью вириального разложения (10) и взята в качестве эталонной кривой. Из рис. 2 видно, что в широком интервале изменения концентрации железа ($1 < n_{\text{Fe}}/n_{\text{Fe}}^+ < 50$) кривая a является хорошим приближением кривой c , полученной с помощью регулярной процедуры вириального разложения. Поэтому в наших расчетах использованы уравнения (4) и (15) для вычисления параметра r_c при заданной концентрации железа n_{Fe} .

На рис. 2 представлены результаты вычислений коэффициента упаковки $\eta = \pi r_c^3 n_{\text{Fe}}^+ / 6$, выполненные в предшествующих работах. В одной из первых работ по изучению корреляций в расположении ионов железа в $\text{HgSe}:\text{Fe}$ [2] уравнение для определения параметра r_c постулировалось в виде

$$V_c n_{\text{Fe}}^+ = 1 - \exp(-V_c n_{\text{Fe}}),$$

где корреляционный объем составляет $V_c = 4\pi r_c^3/3$. Решение этого уравнения представлено на рис. 2 кривой 1, изображающей зависимость коэффициента упаковки η от концентрации железа. Из рисунка видно, что кривая не сильно уклоняется от эталонной кривой c в довольно узкой области концентраций железа ($1 < n_{\text{Fe}}/n_{\text{Fe}}^+ < 1.5$). Авторы [2] использовали это уравнение для интерпретации эксперимента в $\text{HgSe}:\text{Fe}$ в модели слабых

корреляций, что позволило получить полуколичественное описание аномалий электронной подвижности без привлечения дополнительных допущений.

Авторы работы [8] интерпретировали свой эксперимент в $\text{HgSe}:\text{Fe}$ в модели сильных корреляций. Поэтому они модернизировали уравнение работы [2], введя в него подгоночный параметр. Уравнение работы [8] имеет вид

$$\frac{\eta}{\eta_L} = 1 - \exp\left(-\frac{\eta}{\eta_L} \frac{n_{\text{Fe}}}{n_{\text{Fe}}^+}\right),$$

где $\eta_L = 0.45$ ($\eta = V_c n_{\text{Fe}}^+ / 8$). Максимальное значение коэффициента упаковки равно η_L (в пределе $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Fe}}^+ \rightarrow \infty$ $\eta \rightarrow \eta_L$). При $\eta_L = 1/8$ это уравнение переходит в соответствующее уравнение работы [2]. Решение уравнения, постулированного в работе [8], представлено на рис. 2 кривой 2. Сравнение этой кривой с кривой c показывает, что уравнение для нахождения параметра η работы [8] в несколько раз завышает значение параметра η при относительно низких концентрациях железа в интервале значений $1 < n_{\text{Fe}}/n_{\text{Fe}}^+ < 4$, где как раз и наблюдаются аномалии в подвижности электронов. Поэтому при подгонке формул под эксперимент в модели сильных корреляций сторонникам этой концепции пришлось вводить дополнительные предположения и дополнительные подгоночные параметры.

В нашей работе [3] уравнения для определения η получены методами математической статистики исходя из эвристического положения о том, что в равновесном состоянии ионы железа стремятся расположиться как можно дальше друг от друга

$$n_{\text{Fe}}^+ = n_{\text{Fe}}(1 - \eta/\eta_0)^\alpha, \quad (16)$$

где $\alpha = 5.92$, а коэффициент упаковки ГЦК структуры составляет $\eta_0 = 0.74$. Решение этого уравнения представлено кривой 3 на рис. 2. Как видно из рисунка, кривая 3 лежит несколько ниже эталонной кривой c . Поэтому значения подвижности, вычисленные в наших работах [3–5] на основе кривой 3, занижают значение подвижности в максимуме на 15–20% по сравнению с их экспериментальными значениями. Таким образом, использование этого интуитивно ясного эвристического положения позволило провести грубое количественное описание эффектов, связанных с влиянием корреляции в расположении рассеивателей на электронную подвижность в $\text{HgSe}:\text{Fe}$. Энтропийный подход, предлагаемый в настоящей работе, позволяет провести количественное описание пространственных корреляций в системе примесных ионов регулярными методами.

2. Подвижность электронов при $T = 0$

В $\text{HgSe}:\text{Fe}$ при низких температурах основной вклад в подвижность электронов вносит рассеяние на атомах железа и мелких донорных центрах. Концентрация мелких доноров $n_D \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ сравнима по порядку величины с критической концентрацией железа

$n_c = 4.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Учет мелких доноров приводит нас к системе рассеивателей, которая состоит из примесных центров трех типов: ионы железа Fe^{+3} , атомы железа Fe^{+2} , нейтральные относительно решетки, и мелкие доноры. Подвижность электронов при рассеянии на такой системе примесных центров имеет вид [4]

$$\mu = e\tau/m,$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2}{3} \frac{m}{(2\pi\hbar)^3 n_e} \int_0^{2k_F} q^3 dq \left\{ |V_0(q)|^2 n_{\text{Fe}}^0 + |V_+(q)|^2 (n_{\text{Fe}}^+ + n_D) + \frac{1}{2} [V_+(q)(V_+^*(q) - V_0^*(q)) + V_+^*(q)(V_+(q) - V_0(q))] \times [n_{\text{Fe}}^{+2} g_{++}^{FF}(q) + 2n_{\text{Fe}}^+ n_D g_{++}^{FD}] \right\}. \quad (17)$$

Здесь $V_0(q)$ — Фурье-образ потенциала рассеяния на нейтральном примесном центре, $V_+(q)$ — Фурье-образ экранированного кулоновского потенциала (для примесного центра, заряженного относительно решетки), g_{++}^{FF} — Фурье-образ парциальной корреляционной функции, учитывающей корреляции во взаимном расположении ионов железа, g_{++}^{FD} — Фурье-образ корреляционной функции, учитывающей корреляции в расположении иона железа относительно мелкого донора (все мелкие доноры считаются ионизованными). Вклад от интерференционных членов, учитывающих корреляции в расположении ионов железа Fe^{+3} относительно „нейтралов“ Fe^{+2} , пропорционален произведению $V_0(q)V_+^*(q)$ [4].

Здесь уместно напомнить, что выражение для подвижности электронов (17) получено в работе [4] из кинетического уравнения Больцмана в борновском приближении при учете экранирования кулоновского потенциала примесных ионов в рамках линейной теории Томаса–Ферми. Выполнение этих условий требует малости следующих параметров, которые в случае HgSe:Fe по порядку величины составляют: $\hbar/\tau \varepsilon_F \approx 3 \cdot 10^{-3}$ (условие применимости уравнения Больцмана), $(k_F a_B)^{-1} \approx 0.1$ (условие применимости борновского приближения в случае кулоновского потенциала рассеяния), $e^2/\kappa r \varepsilon_F \approx 5 \cdot 10^{-2}$ (условие применимости теории Томаса–Ферми). Здесь r — среднее расстояние между электронами, a_B — радиус борновской орбиты, τ — время релаксации импульса электрона. При оценках использованы характерные для HgSe:Fe значения параметров: концентрация электронов составляет $n_c = 4.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, энергия Ферми — $\varepsilon_F = 210 \text{ meV}$, масса электрона — $m/m_0 = 0.07$, диэлектрическая проницаемость — $\kappa = 20$, подвижность электронов — $\mu = 4 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Приведенные оценки показывают, что именно борновское приближение, позволившее получить аналитическое выражение (17) для вычисления подвижности, является „узким местом“ в наших расчетах и обеспечивает точность вычислений порядка 10%. Поэтому, чтобы устранить явное превышение точности, необходимо оценить вклад в

подвижность от всех слагаемых, входящих в формулу для подвижности (17). Соответствующие расчеты, подробно разобранные далее, показывают, что слагаемые, описывающие корреляции между нейтральными и заряженными относительно решетки ионами, вносят малый вклад в подвижность порядка нескольких процентов, что является явным превышением точности. Поэтому при учете влияния пространственных корреляций ионов железа на электронную подвижность HgSe:Fe необходимо использовать формулу для подвижности (17а), которая не содержит выражений типа $V_0(q)V_+^*(q)$, учитывающих корреляции во взаимном расположении нейтральных и заряженных рассеивателей,

$$\mu = e\tau/m,$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2}{3} \frac{m}{(2\pi\hbar)^3 n_e} \int_0^{2k_F} q^3 dq \left\{ |V_0(q)|^2 n_{\text{Fe}}^0 + |V_+(q)|^2 (n_{\text{Fe}}^+ + n_D) + |V_+(q)|^2 [n_{\text{Fe}}^{+2} g_{++}^{FF}(q) + 2n_{\text{Fe}}^+ n_D g_{++}^{FD}] \right\}. \quad (17a)$$

При достаточно большой концентрации мелких доноров становится существенным то обстоятельство, что вследствие кулоновского отталкивания ион железа не может приблизиться к иону мелкого донора на расстояние, меньшее некой величины \tilde{r}_c . Для учета этого фактора в уравнении (11) концентрацию атомов железа n_{Fe} необходимо заменить на эффективную концентрацию $\tilde{n}_{\text{Fe}} = n_{\text{Fe}}(1 - \tilde{V}_c n_D)$, а вместо уравнения (11) следует записать новое уравнение [4]

$$n_{\text{Fe}}^+ = n_{\text{Fe}}(1 - \tilde{V}_c n_D) \exp \sum_{l=1}^{\infty} b_{l+1} \eta^l / l, \quad (18)$$

где $\tilde{V}_c = 4\pi\tilde{r}_c^3/3$ определяется из уравнения

$$\tilde{V}_c n_c = 1 - n_{\text{Fe}}^+ / n_{\text{Fe}}. \quad (19)$$

Отметим, что в предыдущей работе [4] использовалось уравнение для определения параметра η , полученное из эвристических соображений,

$$n_{\text{Fe}}^+ = n_{\text{Fe}}(1 - \tilde{V}_c n_D)(1 - \eta/\eta_0)^\alpha, \quad (20)$$

где $\alpha = 5.92$, а коэффициент упаковки ГЦК структуры равен $\eta_0 = 0.74$. При вычислении корреляционной функции g_{++}^{FF} использована формула Перкуса–Йевики [7], а при расчете корреляционной функции g_{++}^{FD} — выражение, полученное при помощи вириального разложения в наименьшем приближении по степеням η ,

$$g_{++}^{FD}(r) = \begin{cases} 1 & r \leq \tilde{r}_c \\ 0 & r > \tilde{r}_c. \end{cases} \quad (21)$$

Этого приближения вполне достаточно, поскольку корреляции в расположении ионов железа относительно мелких доноров, вмороженных в решетку, значительно

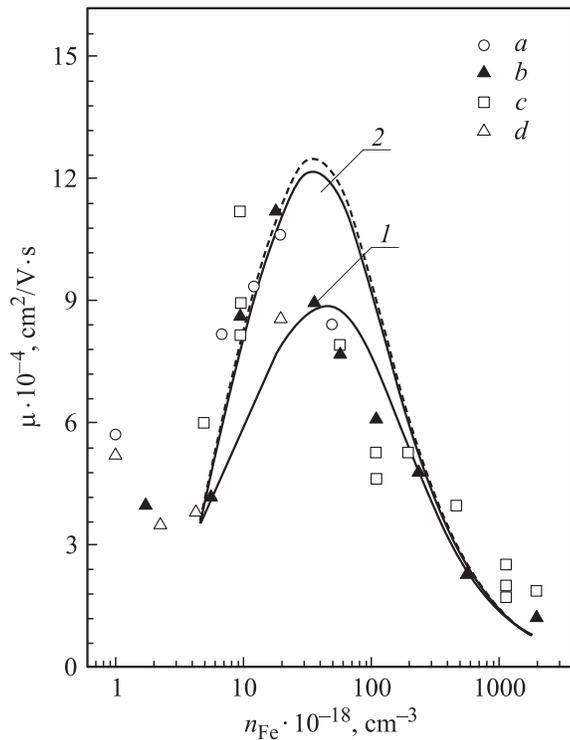


Рис. 3. Расчетные зависимости подвижности электронов μ от концентрации железа в чистом HgSe:Fe ($n_D = 0$). Экспериментальные точки взяты из работ: a — [10], b — [9], c — [11], d — [12]. Кривая 2 — без учета корреляций в относительном расположении ионов Fe^{+2} и Fe^{+3} . Штриховая кривая учитывает корреляции во взаимном расположении ионов Fe^{+2} и Fe^{+3} . Кривая 1 — результат расчета [4].

слабее корреляций в относительном расположении подвижных ионов железа. Значение потенциала рассеяния на нейтральном атоме $V_0(q)$ мы оценили по формуле для подвижности электронов, обусловленной рассеянием на нейтральных центрах $\mu = e\tau_0/m$ (формула (17) при $n_D = 0$, $n_{\text{Fe}}^+ = 0$). При вычислении подвижности положили $V_0(q) = \text{const}$, а экспериментальное значение электронной подвижности $\mu = 2.24 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ в HgSe:Fe с концентрацией железа $n_{\text{Fe}} = 5.8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [9] отождествили с μ_0 , потому что при таких концентрациях железа концентрация атомов железа в состоянии Fe^{+2} (нейтральных относительно решетки) на два порядка превосходит концентрацию атомов железа Fe^{+3} , заряженных относительно решетки.

Формулы (17)–(20) позволяют вычислить подвижность электронов (напомним, что для корреляционной функции g_{++}^{FF} использована формула Перкуса–Йевики [7]). При расчетах использовались следующие параметры: $n_c = 4.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\epsilon_F = 210 \text{ meV}$, масса электрона — $m/m_0 = 0.07$, диэлектрическая проницаемость HgSe:Fe — $\kappa = 20$.

Результаты расчетов приведены на рис. 3 и 4. На рис. 3 изображены расчетные зависимости подвижности электронов μ от концентрации атомов железа n_{Fe} в чистом HgSe:Fe ($n_D = 0$). Все кривые имеют характерный

„колоколообразный“ вид. При малых концентрациях железа преобладает рассеяние на ионах Fe^{+3} , заряженных относительно решетки. С ростом концентрации железа растет степень порядка в системе рассеивателей, что приводит к росту электронной подвижности. В области высоких концентраций железа преобладает рассеяние на ионах Fe^{+2} , нейтральных относительно решетки. С ростом концентрации железа растет концентрация этих рассеивателей, что приводит к уменьшению электронной подвижности. Кривая 1 представляет результаты расчетов работы [4], в которой параметр η вычислялся из уравнения (20). В работе [4] не учитывался интерференционный вклад от корреляций в относительном расположении ионов железа Fe^{+3} и Fe^{+2} . Поэтому в уравнении (17) для определения τ пренебрегли членами, пропорциональными произведению матричных элементов $V_+(q)V_0^*(q)$. Как видно из рисунка, расчетные значения подвижности [4] меньше их экспериментальных значений на 20–25%. Кривая 2 на рис. 3 представляет результаты расчетов, в которых параметр η определялся по новым формулам (18) и (19). При этом мы по-прежнему пренебрегали вкладом в подвижность от корреляций во взаимном расположении ионов железа Fe^{+3} и Fe^{+2} . Экспериментальные точки хорошо ложатся на расчетную кривую 2. Результаты расчетов, учитывающих корреляции во взаимном расположении ионов железа Fe^{+3} и Fe^{+2} , представлены на рис. 3 штриховой кривой. Из рисунка видно, что более полный учет корреляций в расположении рассеивателей приводит к незначительному увеличению подвижности (несколько процентов) вблизи максимума подвижности в небольшом интервале изменения концентрации железа. Приведенные результаты расчетов оправдывают произведенную замену формулы (17) для вычисления подвижности на более простую формулу (17а), которая получена из формулы (17) путем отбрасывания членов, пропорциональных множителю $V_+(q)V_0^*(q)$ и учитывающих корреляции во взаимном расположении ионов железа, нейтральных относительно решетки и заряженных относительно решетки.

Имеет смысл сравнить результаты наших расчетов с результатами расчетов [13]. В этих работах рассматривается влияние корреляций в расположении ионов железа на подвижность электронов в HgSe:Fe . В основу расчетов положено два предположения, сделанных одним из авторов [13] в предшествующей работе [8]. Авторы работы [8] постулировали уравнение для подвижности, учитывающее влияние корреляций в расположении рассеивателей. В формуле для подвижности электронов (3) работы [8] слагаемое, учитывающее корреляции в относительном расположении ионов железа Fe^{+3} и Fe^{+2} , постулируется в виде $2[(N_{\text{Fe}^{+3}}N_{\text{Fe}^{+2}})^{1/2}/N_{\text{Fe}}]|V_+(q)V_0(q)|S_{+0}(q)$. Для случайного распределения рассеивателей (структурный фактор $S_{+0}(q) = 1$) этот интерференционный член принимает максимально возможное значение, в то время как стандартное выражение, описывающее интерференцию [14], в этом случае равно нулю. Таким образом, в основу своей теории авторы [13] положили нефизическое

допущение того, что дополнительный учет корреляций в расположении рассеивателей Fe^{+3} и Fe^{+2} приводит к увеличению сечения рассеяния, а следовательно, к уменьшению подвижности электронов. При расчетах интерференционных эффектов в модели твердых шаров авторы определили коэффициент упаковки η из уравнения, постулированного в работе [8]. Это уравнение приводит к завышенным значениям параметра η (кривая 2 рис. 2). Поэтому, согласно расчетам [13], электронная подвижность, обусловленная рассеянием на коррелированной системе ионов железа Fe^{+3} (без учета корреляции во взаимном расположении ионов железа Fe^{+3} и Fe^{+2}), при концентрации железа $n_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ в 2 раза превышает экспериментальное значение подвижности. Для согласования результатов теоретических расчетов с экспериментом авторы [13] были вынуждены использовать искусственные построения работы [8], согласно которым дополнительный учет корреляций в расположении рассеивателей может привести к увеличению сечения рассеяния электрона. Согласно этим построениям, учет корреляций в относительном расположении ионов Fe^{+3} и Fe^{+2} уменьшает сечение рассеяния в 2 раза и компенсирует расхождение между экспериментальными значениями подвижности и расчетными значениями подвижности, полученными авторами работ [13]. Эти построения вызывают сомнения. Мы придерживаемся общепринятой точки зрения, согласно которой любые корреляции в распределении рассеивателей приводят к уменьшению сечения рассеяния, а следовательно, к увеличению подвижности носителей тока (чем больше порядка в расположении рассеивателей, тем меньше соответствующее сечение рассеяния). Поэтому мы считаем расчеты, выполненные в работах [13], некорректными и в дальнейшем воздержимся от комментария этих работ. Тем более, что учет вклада в подвижность от корреляций в расположении ионов Fe^{+3} и Fe^{+2} является явным превышением точности, допускаемой при использовании формулы для подвижности. Действительно, применение борновского приближения позволяет достичь в расчетах подвижности по формуле (17) точности порядка 10%. В то же время вклад в подвижность от учета корреляций во взаимном расположении ионов Fe^{+3} и Fe^{+2} , рассчитанный по стандартным формулам, составляет всего лишь несколько процентов.

На рис. 4 представлены расчетные зависимости μ от n_{Fe} при различных значениях концентрации мелких доноров n_D . Кривая 1 представляет подвижность чистого $\text{HgSe}:\text{Fe}$ ($n_D = 0$), подвижность, представленная кривыми 2–6, соответствует концентрации мелких доноров, которая меняется от значения 10^{18} cm^{-3} до $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ с шагом $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Из рис. 4 видно, что в области больших концентраций железа, где преобладает рассеяние на ионах железа Fe^{+2} (нейтральных относительно решетки), подвижность электронов убывает с ростом концентрации мелких доноров, которые представляют собой дополнительные рассеиватели. Однако в той области концентраций железа, в которой наблюдается аномальный рост подвижности, наличие мелких доноров

приводит к новым аномалиям. А именно в области концентраций железа $4.5 \cdot 10^{18} < n_{\text{Fe}} < 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ подвижность электронов растет с ростом концентрации мелких доноров. Экспериментально этот факт был обнаружен и изучен в работе [15]. Последовательная теория этого явления представлена в нашей работе [4]. Этот эффект имеет простое объяснение. Действительно, согласно уравнению (11), коэффициент упаковки η растет с ростом параметра $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Fe}}^+$. Значение параметра $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Fe}}^+ = n_{\text{Fe}}/(n_c - n_D)$ в свою очередь возрастает с ростом n_D . Возрастание корреляций в системе ионов железа Fe^{+3} приводит к аномальному увеличению подвижности электронов с ростом концентрации мелких доноров.

На рис. 4 видно, что при малых концентрациях железа экспериментальные точки лежат в области, занимаемой кривыми, соответствующими концентрациям мелких доноров. Наоборот, в области больших концентраций железа экспериментальные точки группируются вблизи кривых, соответствующих более высоким концентрациям мелких доноров. Таким образом, из наших расчетов следует, что неконтролируемое содержание мелких доноров в образцах $\text{HgSe}:\text{Fe}$ коррелирует с содержанием железа в образцах. В образцах $\text{HgSe}:\text{Fe}$ с малым содержанием железа концентрация мелких доноров мала. С ростом концентрации железа от $2 \cdot 10^{19}$ до $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ концентрация мелких доноров растет от $1.5 \cdot 10^{18}$ до $2.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

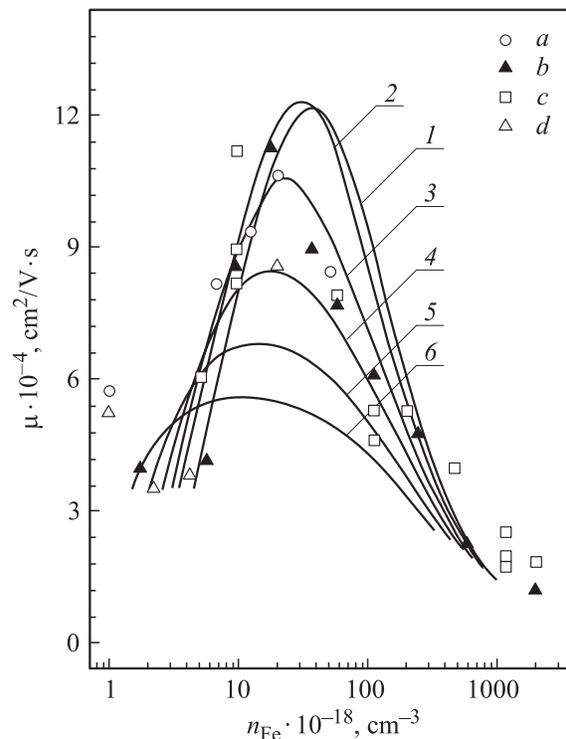


Рис. 4. Расчетные зависимости подвижности электронов μ от концентрации железа в $\text{HgSe}:\text{Fe}$. Экспериментальные точки те же, что и на рис. 3. Кривые 1–6 соответствуют следующим концентрациям мелких доноров n_D (10^{18} cm^{-3}): 0, 1, 1.5, 2, 2.5, 3.

3. Влияние температуры на пространственные корреляции примесных ионов в HgSe:Fe

С ростом температуры растет беспорядок в системе примесных ионов. В рамках нашей однопараметрической модели степень порядка в системе характеризуется параметром r_c . Большие значения параметра r_c соответствуют большей степени порядка в системе примесных ионов. В предельном случае $r_c = 0$ примесные ионы расположены в пространстве случайным образом. В коррелированной системе примесных ионов при конечной температуре может быть реализована любая конфигурация ионов, описываемая парной корреляционной функцией $g(r_c, r)$ со значением параметра $r_c \leq r_c^0$ (r_c^0 — минимальное расстояние между ионами при $T = 0$). В стандартных курсах статистической физики [6] доказываются, что вероятность обнаружить систему в конфигурации с заданным значением параметра r_c пропорциональна $\exp[-\Delta E + T\Delta S - P\Delta V]/T$. Здесь ΔE , ΔS и ΔV — изменение внутренней энергии, энтропии и объема системы при изменении нашего параметра от нуля до заданного значения r_c . В нашем случае величина ΔE представляет корреляционную энергию системы примесных ионов, а величина ΔS — конфигурационную энтропию этой системы. Изменение объема системы примесных ионов при упорядочении положим равным нулю. Тогда термодинамическое среднее физической величины, зависящей от параметра r_c , по всем возможным конфигурациям системы ионов может быть вычислено по формуле [5]

$$\langle F(r_c) \rangle = \int_0^{r_c^0} F(r_c)W(r_c)dr_c / \int_0^{r_c^0} W(r_c)dr_c, \quad (22)$$

где

$$W(r_c) = \exp\left[\frac{S_0(r_c)}{k_B} - \frac{\varepsilon_c(r_c)}{k_B T}\right].$$

Здесь $\varepsilon_c(r_c)$ — энергия корреляции, приходящаяся на одну частицу, а $S_0(r_c)$ — конфигурационная энтропия, приходящаяся на одну частицу. В предшествующей работе [5] мы вычислили величину $S_0(r_c)$ по формуле Больцмана: $S_0(r_c) = k_B \ln W(r_c)$, где вероятность $W(r_c)$ обнаружить ближайший ион на расстоянии от примесного атома, большем r_c , взята из [3]. В данной работе конфигурационная энтропия вычисляется по формуле (10). Для вычисления корреляционной энергии использовались формулы [5]

$$\varepsilon_c(r_c) = 2\pi n_{\text{Fe}}^+ \int_0^\infty r^2 dr V(r) [\tilde{g}(r) - 1],$$

$$V(r) = \frac{e^2}{\kappa r} e^{r/r_{TF}}. \quad (23)$$

Для изучения влияния температурного разупорядочения в системе ионов железа на подвижность электронов в HgSe:Fe применяется развитая нами теория.

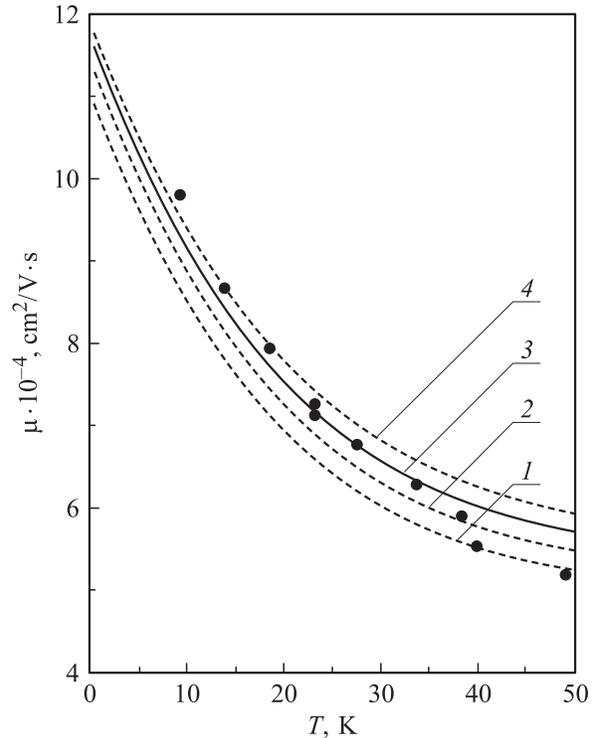


Рис. 5. Расчетные зависимости подвижности электронов μ от температуры в HgSe:Fe ($n_{\text{Fe}} = 1.78 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Экспериментальные точки — [10]. Кривые 1–4 соответствуют следующим концентрациям мелких доноров n_D (10^{18} cm^{-3}): 0, 0.2, 0.4, 0.6.

Температурные зависимости подвижности электронов μ вычислены по формуле (17), в которую вместо параметра r_c подставлено его термодинамическое среднее $r_c(T) = \langle r_c \rangle$. Результаты расчетов представлены на рис. 5. Зависимости μ от T вычислены для образца HgSe:Fe с концентрацией железа $n_{\text{Fe}} = 1.78 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Поскольку концентрация мелких доноров в HgSe:Fe является неконтролируемой величиной и отсутствуют прямые методы ее измерения, на рисунке приведены расчетные кривые подвижности, полученные для нескольких фиксированных значений концентрации мелких доноров. Расчетные кривые 1–4 соответствуют концентрации доноров, которая изменяется от значения $n_D = 0$ до значения $n_D = 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ с шагом $\Delta n_D = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Экспериментальные точки на рис. 5 взяты из работы [16] для образца $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$, где $x = 0.001$. Все расчетные кривые демонстрируют резкое уменьшение подвижности электронов (примерно в 2 раза) при изменении температуры решетки от 1 до 50 К. Это уменьшение подвижности электронов всецело обусловлено ослаблением корреляций в расположении рассеивателей (ионов железа) при увеличении температуры решетки. Из рисунка видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на расчетные кривые, соответствующие концентрации мелких доноров из интервала значений $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} < n_D < 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. В интервале температур 35–50 К начинает проявляться рассеяние на акустических фононах. Поэтому в указанном

интервале температур расчетные значения подвижности (при вычислении которых не учитывалось рассеяние электронов на акустических фононах) больше экспериментальных значений подвижности примерно на 10%. Рисунок хорошо демонстрирует аномальное возрастание подвижности электронов с ростом концентрации мелких доноров (кривые, соответствующие бóльшим значениям концентрации доноров, лежат выше). Эта аномалия, отмеченная нами при изучении концентрационной зависимости подвижности (рис. 4), подробно описана в работах [4,15]. Отметим, что развитая теория позволяет количественно описывать температурные зависимости подвижности в HgSe:Fe без использования подгоночных параметров и без привлечения дополнительных гипотез.

Коротко подведем итоги. Предложен модифицированный вариант модели твердых шаров. В стандартной модели сами частицы в нулевом приближении отождествляются с твердыми шарами (за радиус шара принимается радиус действия потенциала частицы). В нашей модели нет явных ограничений на потенциал частиц. Лишь конфигурационная энтропия системы частиц отождествляется с конфигурационной энтропией системы твердых шаров. При этом за диаметр шара принимается минимальное расстояние между частицами в системе. Столь мягкая формулировка позволяет формально распространить модель твердых шаров на системы частиц с дальнедействующим потенциалом. Применен развитый нами вариант модели твердых шаров для расчетов пространственных корреляций ионов железа в HgSe:Fe. Сравнение многочисленных расчетов температурных и концентрационных зависимостей электронной подвижности с экспериментальными данными указывает на хорошее количественное согласие результатов расчетов с результатами экспериментов.

Таким образом, предложенный вариант модели твердых шаров может использоваться для оценок при экспериментальном изучении пространственных корреляций заряженных примесей в полупроводниках.

Список литературы

- [1] Isaak M. Tsidilkovski. Electron Spectrum of Gapless Semiconductors. Springer Series in Solid State Sciences (1997). Vol. 116.
- [2] Z. Wilamowski, K. Swatek, T. Dietl, J. Kossut. Solid State Commun. **74**, 8, 833 (1990).
- [3] В.М. Михеев. ФТГ **41**, 11, 1994 (1999).
- [4] В.М. Михеев. ФТГ **43**, 3, 414 (2001).
- [5] В.М. Михеев. ФТГ **43**, 10, 1785 (2001).
- [6] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). Ч. 1. 584 с.
- [7] Р. Балеску. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Мир, М. (1978). Т. 1. 405 с.
- [8] И.Г. Кулеев, И. Ляпилин, И.М. Цидильковский. ЖЭТФ **102**, 11, 1652 (1992).
- [9] W. Dobrowolski, K. Dybko, S. Skierbiszewski, T. Suski, E. Litvin-Staszewska, S. Motkowska, J. Kossut, A. Mycielski. Proc. 19th Int. Conf. Physics of Semiconductors. Warszawa (1988). Vol. 2. P. 1247.
- [10] F. Pool, J. Kossut, U. Debska, R. Reifenberger. Phys. Rev. B **35**, 8, 3900 (1987).
- [11] Н.Г. Глузман, Л.Д. Сабирзянова, И.М. Цидильковский, Л.Д. Паранчич, С.Ю. Паранчич. ФТП **20**, 1, 94 (1986).
- [12] C. Skierbiszewski, T. Suski, W. Dobrowolski, K. Dybko, A. Mycielski. Semicond. Sci. Technol. **4**, 4, 293 (1989).
- [13] И.Г. Кулеев, И.Ю. Арапова. ФММ **88**, 3, 43 (1999); И.Г. Кулеев, И.Ю. Арапова. ФТГ **43**, 3, 403 (2001).
- [14] Дж. Займан. Модели беспорядка. Мир, М. (1982).
- [15] C. Skierbiszewski, Z. Wilamowski, T. Suski, J. Kossut. Semicond. Sci. Technol. **8**, 3, S40 (1993).