

УДК 621.315.592

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС В БЕСЩЕЛЕВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ, ЛЕГИРОВАННЫХ КАК ПРОСТРАНСТВЕННО КОРРЕЛИРОВАННЫМИ, ТАК И НЕУПОРЯДОЧЕННЫМИ ПРИМЕСЯМИ

© И.М.Цидильковский, И.Г.Кулеев, Н.К.Леринман, А.Т.Лончаков, Л.Д.Сабирзянова, С.Ю.Паранчич

Институт физики металлов

Уральского отделения Российской академии наук,

620219 Екатеринбург, Россия

(Получена 29 ноября 1995 г. Принята к печати 16 января 1996 г.)

Измерены проводимость, эффект Холла и поперечный эффект Нернста-Эттингсгаузена на образцах HgSe:Fe,Ga с различным содержанием примесей железа и галлия. В области больших концентраций железа $N_{Fe} = (1-2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ степень упорядочения системы ионов Fe^{3+} при увеличении концентрации галлия N_{Ga} уменьшается, и, следовательно, уменьшается и подвижность электронов. При $N_{Fe} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ эффект Нернста-Эттингсгаузена, более чувствительный к механизму рассеяния электронов, чем величина их подвижности, возрастает с увеличением N_{Ga} до $\approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Проанализированы механизмы рассеяния электронов в кристаллах HgSe:Fe,Ga. Показано, что хаотически распределенные ионы Ga могут приводить как к усилению, так и к ослаблению рассеяния электронов коррелированно расположенными ионами Fe^{3+} . Обнаружен и проанализирован обратный эффект: наличие порядка в системе ионов Fe^{3+} ослабляет рассеяние электронов неупорядоченной совокупностью ионов галлия.

1. Введение

Необычные свойства, наблюдавшиеся у бесщелевых кристаллов HgSe, содержащих ионы железа со смешанной валентностью Fe^{2+} и Fe^{3+} , определяются своеобразием характера рассеяния электронов, которое связано с упорядочением заряженных примесей железа вследствие их кулоновского взаимодействия. Одним из наиболее впечатляющих среди обнаруженных свойств, обусловленных пространственной корреляцией ионов железа, является существенное увеличение подвижности электронов в области гелиевых температур ^[1] при возрастании содержания примесей железа от $N_{Fe}^* \approx 4.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ до $N_{Fe} \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Представлялось интересным выяснить, как повлияет на подвижность электронов μ добавление в кристаллы HgSe:Fe доноров (например, галлия), полностью ионизованных при $T = 0$ и хаотически распределенных в решетке. В работе [2] были выполнены измерения зависимости подвижности от концентрации галлия $\mu(N_{Ga})$ для образцов HgSe:Fe,Ga с $N_{Fe} = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в области концентраций галлия $0 < N_{Ga} < 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Функция $\mu(N_{Ga})$ оказалась убывающей во всем измеренном интервале концентраций N_{Ga} . Авторы [2] предприняли попытку рассчитать зависимость $\mu(N_{Ga})$. Для кристаллов с большим содержанием железа ($N_{Fe} = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) результаты расчета, как считают авторы [2], согласуются с экспериментальными данными. Для образцов с меньшим содержанием железа подвижность в некотором интервале значений N_{Ga} должна возрастать при увеличении N_{Ga} . Однако экспериментально этот вывод не был подтвержден авторами [2].

Расчет, выполненный в [2], основывается на модели короткодействующих корреляций (МКК), сформулированной в [3,4]. Основное приближение, которое делается в работах [2-4], заключается в выборе парной корреляционной функции распределения в виде ступенчатой функции. Как показано в [5], это приближение соответствует слабым кулоновским корреляциям в системе ионов Fe^{3+} и пригодно лишь для качественного объяснения роста подвижности μ в кристаллах HgSe:Fe с малым содержанием железа $N_{Fe} < 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При больших концентрациях железа такая аппроксимация приводит к отрицательным значениям структурного фактора в области рассеяния электронов на малые углы и, соответственно, к отрицательному вкладу в релаксацию электронного импульса (чем и обусловлен рост подвижности в варианте МКК, предложенном в работах [2-4]). Поэтому выводы авторов [2] о характере поведения подвижности μ в HgSe:Fe,Ga нельзя считать достаточно обоснованными. На физическую некорректность приближения, принятого в [2-4], было указано в [5]. При анализе подвижности электронов для кристаллов HgSe:Fe,Ga мы будем исходить из варианта МКК, предложенного в [5], который справедлив и для области сильных кулоновских корреляций в системе ионов Fe^{3+} при $N_{Fe} \geq 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Далее излагаются теоретические соображения, которые позволяют установить степень влияния хаотически распределенных доноров на корреляцию ионов Fe^{3+} в HgSe:Fe,Ga, а также учесть обратное влияние упорядоченных ионов примеси железа на характер рассеяния электронов ионами галлия. При $N_{Fe} + N_{Ga} < N_{Fe}^*$, когда уровень Ферми расположен ниже уровня железа, рост концентрации ионов галлия приводит к зависимости подвижности от концентрации примеси, даваемой известной формулой Брукса-Херринга для рассеяния на неупорядоченной совокупности ионов (подвижность μ при этом монотонно убывает). При $N_{Fe} + N_{Ga} > N_{Fe}^*$ на уровне Ферми образуется состояние со смешанной валентностью, и кроме рассеяния, описываемого формулой Брукса-Херринга, появляется возможность возникновения двух новых видов рассеяния электронов.

Для фиксированного значения N_{Fe} увеличение концентрации галлия приводит к изменению соотношения между концентрациями заряженных $N(Fe^{3+})$ и нейтральных в решетке $N(Fe^{2+}) = N(Fe) - N(Fe^{3+})$ ионов

железа. При этом корреляционные свойства системы ионов $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ изменяются, и соответственно изменяется вклад в подвижность от рассеяния на коррелированной системе ионов Fe^{3+} . Как мы увидим, становится возможным весьма любопытный эффект — при определенных условиях подвижность μ может возрасти при увеличении концентрации неупорядоченно распределенных доноров Ga. Возможен и не менее интересный обратный эффект — система частично упорядоченных примесей железа $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ может существенно повлиять на характер рассеяния электронов разупорядоченными донорами галлия. Ионы Ga^{3+} закреплены в узлах кристаллической решетки, а d -дырки (т.е. положительные заряды на атомах железа Fe^{3+}) могут перераспределяться по узлам решетки, занятым ионами Fe^{2+} . Поэтому d -дырки способны эффективно «экранировать» взаимодействие электронов с хаотически расположенными ионами галлия.¹ Очевидно, что только та часть ионов Ga, которая находится на достаточно больших расстояниях друг от друга $r_1 \sim [N(\text{Fe}^{3+})]^{-1/3}$, может быть эффективно «заэкранирована». В рассматриваемой модели предполагается, что вследствие кулоновского отталкивания ионов Ga^{3+} и Fe^{3+} вокруг этой части ионов Ga^{3+} образуются корреляционные сферы (как и вокруг Fe^{3+}), в которых нет других заряженных центров. Это приводит к ослаблению рассеяния электронов примесями галлия Ga^{3+} . При рассмотрении электрон-примесного рассеяния в кристаллах HgSe:Fe, Ga мы проанализируем роль всех трех упомянутых эффектов.

Здесь уместно отметить, что кристаллы HgSe:Fe обычно содержат неконтролируемые собственные дефекты (межузельные атомы, вакансии и др.), которые обуславливают заметный разброс значений подвижности электронов при гелиевых температурах в образцах с одинаковым содержанием железа [1]. Атомы галлия в HgSe при концентрациях $N_{\text{Ga}} \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ согласно критерию Мотта полностью ионизованы. Концентрацию примесей Ga в отличие от концентрации собственных дефектов можно контролировать с достаточной точностью. Правда, нельзя полностью исключить возможность того, что атомы галлия окажутся в междоузлиях, не в узлах решетки, и будут, следовательно, вести себя как собственные дефекты.

Совершенно не были исследованы до сих пор термомагнитные явления для кристаллов HgSe:Fe , легированных галлием. Между тем известно, что именно термомагнитные эффекты являются гораздо более тонким индикатором механизмов рассеяния носителей заряда, чем подвижность. Для определения доминирующего механизма рассеяния достаточно установить знак одного из эффектов Нернста-Эттингсгаузена (НЭ), который определяется зависимостью времени релаксации электронов τ от энергии ϵ . Выяснение характера рассеяния электронов по измерениям подвижности μ возможно только путем сопоставления измеренных и рассчитанных величин μ . Теоретические и экспериментальные исследования температурной и магнитопольевой зависимостей эффектов НЭ на кристаллах HgSe:Fe [6-9] позволили сделать важные выводы об особенностях рассеяния электронов. Напри-

¹ Об экранировании потенциала ионов Ga^{3+} следует говорить условно, поскольку экранирующие заряды могут перемещаться только по дискретным позициям (Fe^{2+}), в отличие от свободных носителей заряда.

мер, был установлен принципиально новый механизм неупругого рассеяния электронов на статических дефектах, связанный с перезарядкой ионов железа [7]. Далее приводятся результаты экспериментальных исследований подвижности электронов и термомагнитных явлений для образцов HgSe:Fe,Ga, а также теоретический анализ экспериментальных данных.

2. Результаты эксперимента

На бесщелевых кристаллах HgSe:Fe,Ga с концентрациями железа $10^{18} < N_{Fe} < 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и галлия $10^{18} < N_{Ga} < 10^{19} \text{ см}^{-3}$ были измерены сопротивление и коэффициент Холла в диапазоне температур (1.3–300) К в магнитных полях до 60 кЭ. Характерные размеры образцов $1 \times 1.5 \times 8 \text{ мм}^3$. Перед измерениями образцы готовились стандартным образом. После шлифовки они травились в 5% растворе брома в бутаноле. Затем наносились холодные контакты из сплава металлического галлия и электролитически осажденного серебра.

Было исследовано около 30 образцов. Величины подвижностей электронов μ у исследованных кристаллов всех составов весьма близки к значениям μ , определенным другими авторами (см. [1]). Для образцов с большими концентрациями Ga ($N_{Ga} \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$) концентрация электронов n , в отличие от остальных образцов, определяется только концентрацией Ga и соответственно равна $\approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Величина подвижности μ для этих образцов не превышает значения для кристаллов HgSe с такими же концентрациями электронов. На рис. 1 приведены зависимости подвижности электронов от концентрации Ga для образцов с различным содержанием железа: $N_{Fe} = 5 \cdot 10^{18}, 10^{19}$ и $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Видно, что для образцов с $N_{Fe} = (1-2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ подвиж-

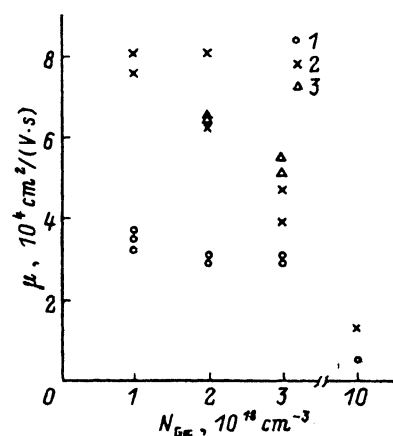


Рис. 1. Зависимости подвижности электронов μ от концентрации галлия N_{Ga} для образцов HgSe:Fe,Ga; N_{Fe} , 10^{19} см^{-3} : 1 — 0.5, 2 — 1, 3 — 2.

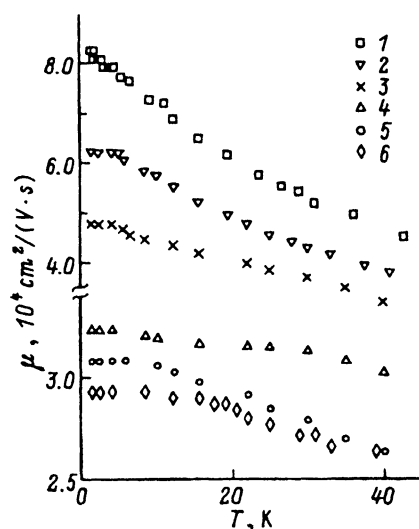


Рис. 2. Зависимости подвижности электронов от температуры для образцов HgSe:Fe,Ga; N_{Fe} , 10^{19} см^{-3} : 1-3 — 1; 4-6 — 0.5; N_{Ga} , 10^{18} см^{-3} : 1, 4 — 1; 2, 5 — 2; 3, 6 — 3.

ность μ заметно уменьшается при увеличении концентрации галлия выше $N_{\text{Ga}} \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, тогда как для образцов с $N_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ величина μ в интервале концентраций $10^{18} \lesssim N_{\text{Ga}} \lesssim 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ практически постоянна, а уменьшение μ заметно лишь при $N_{\text{Ga}} > 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (разные значения μ при одинаковых N_{Ga} соответствуют различным образцам). Этот результат не согласуется с предсказанием теории о возрастании μ при увеличении N_{Ga} у образцов с малыми концентрациями железа $(3-10) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Можно думать, что такое расхождение связано как с недостаточной чувствительностью величины подвижности к сравнительно небольшому увеличению степени упорядочения ионов Fe^{3+} при добавлении галлия, так и с наличием в образцах неконтролируемых собственных дефектов.

На рис. 2 изображены зависимости $\mu(T)$ для образцов с содержанием железа $N_{\text{Fe}} = 10^{19}$ и $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и различным содержанием Ga: $N_{\text{Ga}} = (1-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Для образцов с $N_{\text{Fe}} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (рис. 2, кривые 1-3) подвижность растет при понижении температуры до (4-5) К, что наблюдалось ранее у кристаллов HgSe:Fe с $N_{\text{Fe}} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [10]. Рост μ при понижении T есть результат увеличения степени порядка в системе ионов Fe^{3+} . Для образца с малой концентрацией галлия ($N_{\text{Ga}} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и меньшим содержанием железа ($N_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) (кривая 4) подвижность $\mu(T)$ практически постоянна. Для образцов же с большими значениями $N_{\text{Ga}} = (2-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $N_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ заметен слабый рост μ при понижении температуры (кривые 5 и 6). Возможно, это является указанием на некоторое увеличение степени пространственного упорядочения ионов Fe^{3+} при добавлении галлия.

Были измерены также температурные зависимости поперечного эффекта НЭ на образцах HgSe:Fe,Ga с концентрациями железа $N_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и 10^{19} см^{-3} в интервале температур $9 < T < 60 \text{ К}$ в фиксированном магнитном поле $H = 4.2 \text{ кЭ}$. Концентрация Ga у этих образцов изменялась в пределах от 0 до $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. На рис. 3 представлены зависимости константы поперечного эффекта НЭ Q_{\perp} от концентрации Ga для образцов с $N_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и 10^{19} см^{-3} при некоторых фиксированных температурах. Видно, что в области достаточно низких температур ($T < 20 \text{ К}$), где значительную роль играют корреляционные эффекты, знак и величина эффекта НЭ (для образцов с $N_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) существенно зависят от содержания Ga (кри-

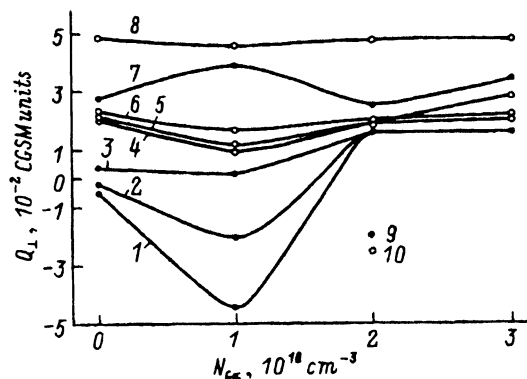


Рис. 3. Зависимости коэффициента поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена Q_{\perp} от концентрации галлия для образцов HgSe:Fe,Ga при температурах T , К: 1, 4 — 10; 2, 5 — 15; 3, 6 — 20; 7, 8 — 40. $N_{\text{Fe}}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$: 9 — 0.5, 10 — 1.

вые 1-3). В области температур $T > 30$ К зависимости эффекта НЭ от N_{Ga} значительно слабее (кривые 7, 8).

Известно, что термомагнитные эффекты имеют положительный знак при рассеянии электронов на акустических фононах, когда $\tau \sim \varepsilon^{-1/2}$. В работе [6] было показано, что эффекты НЭ положительны и при рассеянии на коррелированной системе заряженных доноров. Для рассеяния электронов на неупорядоченной совокупности ионов примеси ($\tau \sim \varepsilon^{3/2}$) термомагнитные эффекты отрицательны. Заметный рост величины положительной константы Q_{\perp} для образцов с $N_{\text{Fe}} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при возрастании концентрации N_{Ga} выше 10^{18} см^{-3} и смена знака Q_{\perp} с отрицательного на положительный для образцов с $N_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (рис. 3, кривые 1-3) являются прямым следствием влияния корреляционных эффектов в системе ионов Fe^{3+} на эффект НЭ при увеличении концентрации Ga в образцах. Как отмечалось выше, при увеличении N_{Ga} от $2 \cdot 10^{18}$ до $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ температурный ход подвижности, в отличие от $Q_{\perp}(T)$, не изменяется. Таким образом, поперечный эффект НЭ значительно чувствительнее к изменению содержания Ga, чем подвижность электронов.

Наблюдаемые особенности поведения $Q_{\perp}(N_{\text{Ga}})$ можно качественно объяснить, основываясь на результатах работ [8,9], где было показано, что при низких температурах в эффект НЭ для кристаллов HgSe:Fe вносят вклад увлечение электронов фононами. Согласно расчетам [8,9], этот эффект приводит к уменьшению величины Q_{\perp} при понижении температуры. Известно, что такое же уменьшение Q_{\perp} вызывает и рассеяние электронов на акустических фононах. Однако это рассеяние становится весьма слабым при температурах ниже 30 К. При таких температурах более существенным является увлечение электронов фононами. Здесь необходимо подчеркнуть, что при понижении температуры очень важную роль в рассеянии электронов начинает играть степень упорядочения в системе ионов Fe^{3+} , возрастание которой и приводит к увеличению Q_{\perp} [8].

Итак, величина эффекта НЭ определяется конкуренцией двух факторов — эффектов увлечения электронов фононами и межйонных корреляций. Для образца с $N_{\text{Fe}} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $N_{\text{Ga}} = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ положительный вклад в эффект НЭ, обусловленный рассеянием электронов на коррелированной в пространстве системе ионов Fe^{3+} , превышает отрицательный вклад от фонового увлечения. В результате константа Q_{\perp} растет с уменьшением T в области $T \leq 20$ К (рис. 3, кривые 4-6). Для образцов с $N_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $N_{\text{Ga}} = (2-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (кривые 1-3), а также с $N_{\text{Fe}} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $N_{\text{Ga}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (кривые 4-6) оба эти вклада сравнимы по величине, вследствие чего коэффициент Q_{\perp} для этих образцов оказывается не зависящим от температуры.

Таким образом, анализ зависимости поперечного эффекта НЭ от содержания Ga и температуры для кристаллов HgSe:Fe,Ga показывает, что с увеличением концентрации галлия при низких температурах в системе доноров Fe^{3+} заметно усиливаются корреляционные эффекты (т.е. увеличивается степень порядка). Увеличение степени пространственного упорядочения ионов Fe^{3+} при добавлении Ga, как мы убедились, значительно слабее сказывается на величине подвижности электронов.

3. Теоретический анализ

3.1 Влияние хаотически распределенных примесей галлия на пространственное упорядочение ионов Fe^{3+} . Анализ явлений переноса в кристаллах $\text{HgSe}:\text{Fe}, \text{Ga}$, приведенный далее, основан на варианте МКК, предложенном в [5], который удобен тем, что справедлив для случая произвольных по величине кулоновских корреляций ионов $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$. Этот подход позволяет адекватно описать пространственное упорядочение ионов Fe^{3+} в широком интервале концентраций железа N_{Fe} . Кулоновское отталкивание между одноименными зарядами на примесях, которое существует всегда, приводит к упорядочению примесей лишь в том случае, если на уровне Ферми образуются состояния со смешанной валентностью. Именно такая ситуация реализуется в кристаллах $\text{HgSe}:\text{Fe}$ при достаточно больших концентрациях железа: $N_{\text{Fe}} > N_{\text{Fe}}^*$. При этом d -дырки (ионы Fe^{3+}) могут перераспределяться по углам решетки, занятым ионами Fe^{2+} . Максимальный выигрыш свободной энергии при упорядочении распределения ионов Fe^{3+} обеспечивается тогда, когда близко расположенные d -дырки удаляются друг от друга и вокруг каждого иона Fe^{3+} образуется корреляционная сфера радиуса r_c , в которой нет других ионов Fe^{3+} . С ростом полной концентрации железа N_{Fe} (т.е. и отношения $N(\text{Fe}^{2+})/N(\text{Fe}^{3+})$) увеличивается число свободных мест, и радиус корреляционной сферы r_c , а значит, и степень пространственного упорядочения возрастают. Это позволяет аппроксимировать систему ионов Fe^{3+} , пространственное распределение которой определяется кулоновскими корреляциями, системой твердых сфер с диаметром $d = r_c$ [5]. Для описания системы твердых сфер можно пользоваться статистическими методами, развитыми в теории жидких металлов и сплавов [11]. Степень упорядочения в такой системе может быть описана параметром упаковки $\eta = \pi d^3 N(\text{Fe}^{3+})/6 = \Omega_c N(\text{Fe}^{3+})/8$, который равен отношению объема, занятого твердыми сферами, к полному объему системы. Для определения зависимости $\eta(N_{\text{Fe}})$ в [5] получено уравнение

$$\eta = \eta_L \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{\eta N_{\text{Fe}}}{\eta_L N(\text{Fe}^{3+})} \right] \right\}. \quad (1)$$

При значениях $N_{\text{Fe}} > 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ зависимость $\eta(N_{\text{Fe}})$ насыщается, достигая значения $\eta_L = 0.45$. Это значение параметра упаковки соответствует состоянию сильно коррелированной кулоновской жидкости. Чем выше степень порядка в системе, тем больше коэффициент упаковки.

Введение в кристалл неупорядоченно расположенных ионов галлия должно уменьшить объем корреляционной сферы. Это уменьшение пропорционально вероятности найти ион Ga^{3+} в объеме Ω_c в окрестности иона Fe^{3+} . Тогда для пуассоновского распределения ионов галлия можно записать

$$\eta = \eta_L \exp \left(-p \frac{\eta N_{\text{Ga}}}{\eta_L N(\text{Fe}^{3+})} \right) \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{\eta N_{\text{Fe}}}{\eta_L N(\text{Fe}^{3+})} \right] \right\}. \quad (2)$$

Параметр теории p введен потому, что процедура учета влияния ионов Ga^{3+} на степень упорядочения ионов Fe^{3+} , описываемая уравнением (2), является приближенной. Параметр p должен быть определен из анализа экспериментальных зависимостей $\mu(N_{\text{Fe}}, N_{\text{Ga}})$. Отметим, что при $N_{\text{Ga}} = 0$ уравнение (2) переходит в (1), а при $p = 1$ и $\eta_L = 1/8$ получается уравнение (3) из работы [2], описывающее зависимость Ω_c от N_{Ga} и N_{Fe} в случае слабых кулоновских корреляций, т.е. при малом содержании железа в кристалле. При малой концентрации нейтральных в решетке центров Fe^{2+} $N(\text{Fe}^{2+})/N_{\text{Fe}} < 1$ из (2) следует равенство

$$\eta \approx 2\eta_L \frac{N(\text{Fe}^{2+})N(\text{Fe}^{3+})}{N_{\text{Fe}}^2}, \quad (3)$$

которое при $N(\text{Fe}^{2+}) \ll N_{\text{Fe}}$ прерращается в

$$\eta \approx 2\eta_L \frac{N(\text{Fe}^{2+})}{N(\text{Fe}^{3+})}. \quad (3')$$

Введем величину $N_+ = N(\text{Fe}^{3+}) + N_{\text{Ga}}$, которой в дальнейшем удобно пользоваться. Тогда можно записать: $N(\text{Fe}^{2+}) = N_{\text{Fe}} - N_+ + N_{\text{Ga}}$. Теперь из (3) явствует, что степень упорядочения в системе ионов Fe^{3+} увеличивается с ростом N_{Ga} , если $2(N_{\text{Fe}}^* - N_{\text{Ga}}) > N_{\text{Fe}}$. При $N_{\text{Ga}} \rightarrow N_{\text{Fe}}^*$ концентрация $N(\text{Fe}^{3+}) \rightarrow 0$, и параметр упаковки согласно (2) экспоненциально обращается в нуль.

На рис. 4 приведена зависимость параметра упаковки η от концентрации галлия. Из рисунка видно, что при $N_{\text{Fe}} < 10^{19} \text{ см}^{-3}$ на кривых $\eta(N_{\text{Ga}})$ имеются области роста, которым соответствует увеличение степени порядка в системе ионов Fe^{3+} . Степень порядка в этой области концентраций железа определяется главным образом числом нейтральных центров Fe^{2+} (см. (3)), а в предельном случае $N(\text{Fe}^{2+}) \ll N_{\text{Fe}}$ — отношением $N(\text{Fe}^{2+})/N(\text{Fe}^{3+})$ (см. (3')). При $N_{\text{Fe}} > 10^{19} \text{ см}^{-3}$ степень упорядочения зависит в основном от

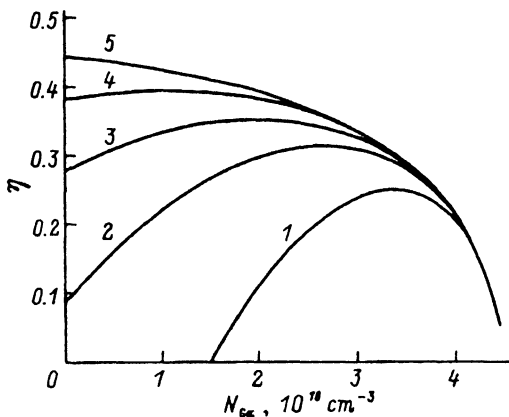


Рис. 4. Зависимость параметра упаковки η от содержания галлия в образце N_{Ga} . Концентрация железа N_{Fe} , 10^{18} см^{-3} : 1 — 3, 2 — 5, 3 — 7, 4 — 10, 5 — 20.

количества ионов Fe^{3+} $N(\text{Fe}^{3+}) = N_{\text{Fe}}^* - N_{\text{Ga}}$ (см. (2) для случая $N_{\text{Fe}} \gg N(\text{Fe}^{3+})$). Именно поэтому параметр упаковки при больших значениях N_{Fe} согласно (2) убывает с ростом концентрации галлия.

3.2. *Подвижность электронов в HgSe:Fe,Ga .* Систему ионов в HgSe:Fe,Ga будем рассматривать в соответствии с моделью, предложенной нами в [5], как бинарный сплав, состоящий из заряженных и нейтральных в решетке ионов. Релаксация импульса электронов обусловливается взаимодействием электронов с этими центрами. Далее предлагается упрощенный вариант теории рассеяния электронов в кристаллах HgSe:Fe,Ga , для которого мы не будем решать систему уравнений Орнштейна-Зернике для парциальных парных корреляционных функций². Для простоты будем считать, что часть ионов Ga, а именно δN_{Ga} ($\delta < 1$), расположенных на расстояниях, превышающих радиус корреляционной сферы r_c , рассеивает электроны так же, как коррелированно расположенные ионы Fe^{3+} . Другая часть ионов Ga с концентрацией $N_r = (1 - \delta)N_{\text{Ga}}$, находящихся друг от друга на расстояниях, меньших r_c , рассеивает как неупорядоченная совокупность заряженных центров. Для пуассоновского распределения примесей параметр δ определяется вероятностью того, что в корреляционном объеме Ω_c нет других (кроме рассматриваемого) ионов галлия. Величина δ может быть выражена через параметр упаковки η , как и в (2):

$$\delta = \exp\left(-p \frac{\eta N_{\text{Ga}}}{\eta_L N(\text{Fe}^{3+})}\right). \quad (4)$$

Взаимодействие электронов с нейтральными центрами Fe^{2+} считается контактным. При вычислении времени релаксации электронов учитывается непараболичность зоны проводимости HgSe в рамках двухзонной модели Кейна с параметрами $\varepsilon_g = \varepsilon(\Gamma_8) - \varepsilon(\Gamma_6) = 0.22$ эВ и эффективной массой электрона на дне зоны $m_n = 0.22m_0$, где m_0 — масса свободного электрона. Выражение для подвижности электронов можно получить аналогично тому, как это сделано в работе [5]:

$$\mu(N_{\text{Ga}}, N_{\text{Fe}}, p) = \mu_{\text{BH}} \left\{ \frac{N_r}{N_+} + \frac{N_c}{N_+} \frac{\Phi_c}{\Phi_{\text{BH}}} + \frac{\Lambda}{\Phi_{\text{BH}}} \left[2 \left(\frac{N(\text{Fe}^{2+})}{N_+} \right)^{1/2} \Phi_{+0} + \frac{\Lambda}{2} \left(\frac{N(\text{Fe}^{2+})}{N_+} \right) \right] \right\}^{-1}. \quad (5)$$

Здесь μ_{BH} — подвижность электронов для рассеяния 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, $\hbar k_F$ — фермиевский импульс, $N_c = N(\text{Fe}^{3+}) + \delta N_{\text{Ga}}$, Λ

² В дальнейшем мы предполагаем выполнить такой расчет и рассмотреть более строго влияние неупорядоченных примесей на корреляционные свойства системы ионов железа и галлия.

есть отношение констант взаимодействия электронов с нейтральными и заряженными центрами, и согласно оценкам [5] $\Lambda = 0.1$;

$$\Phi_c(k_F) = 2 \int_0^1 \frac{x^3 S(2k_F x)}{(x^2 + b_s^{-1})^2} dx, \quad \Phi_{+0} = 1 - b_s^{-1} \ln(1 + b_s), \quad (6)$$

где $S(q)$ — структурный фактор, характеризующий степень упорядоченности системы доворов, определен в [5].³ Для неупорядоченной системы $S(q) = 1$ и $\Phi_c(k_F) = \Phi_{BH}$.

Рассмотрим по отдельности вклады в подвижность различных механизмов рассеяния электронов на примесях. Рассеяние на сплавном потенциале вызывает монотонное уменьшение подвижности с ростом содержания железа:

$$\mu_{al} = \mu_{BH} \left\{ \frac{\Lambda}{\Phi_{BH}} \left[2 \left(\frac{N(\text{Fe}^{2+})}{N_+} \right)^{1/2} \Phi_{+0} + \frac{\Lambda N(\text{Fe}^{2+})}{2 N_+} \right] \right\}^{-1}. \quad (7)$$

При рассеянии на коррелированной системе ионов Fe^{3+} подвижность

$$\mu(\text{Fe}^{3+}) = \mu_{BH} \frac{N_+}{N(\text{Fe}^{3+})} \frac{\Phi_{BH}}{\Phi_c}. \quad (8)$$

Влияние неупорядоченно распределенных примесей Ga^{3+} учитывается множителем $N_+/N(\text{Fe}^{3+})$ и модификацией выражения для Φ_c , зависящего от параметра упаковки η (см. (2)). Немонотонное изменение параметра упаковки с изменением концентрации Ga (см. рис. 4) обуславливает немонотонность этого вклада в подвижность.

Вклад в подвижность от рассеяния на хаотически распределенных ионах Ga^{3+} определяется выражением

$$\mu_{Ga} = \mu_{BH} \frac{N_+}{N_{Ga}} \left[1 - \delta \left(1 - \frac{\Phi_c}{\Phi_{BH}} \right) \right]^{-1}. \quad (9)$$

Из (9) явствует, что наличие коррелированно расположенных ионов Fe^{3+} ослабляет рассеяние электронов на совокупности ионов Ga, которое учитывается в (9) множителем в квадратных скобках.

Для расчета зависимости $\mu(N_{\text{Fe}}, N_{\text{Ga}})$ прежде всего необходимо найти параметра теории p . Воспользуемся приемом, предложенным в [5]. Из измеренных значений подвижности $\mu(N_{\text{Fe}}, N_{\text{Ga}})$ выделим вклад от рассеяния на всей совокупности заряженных центров μ_+ и рассмотрим актуальный случай больших концентраций примесей железа $N_{\text{Fe}} \gg N_{\text{Fe}}^*$:

$$\mu_+^{\text{exp}}(N_{\text{Fe}}, N_{\text{Ga}}) = \mu_{BH}^* \left(\frac{\mu_{BH}^*}{\mu_{\text{exp}}^*} - \frac{\mu_{BH}^*}{\mu_{al}^*} \right)^{-1}, \quad (10)$$

³ В работе [5] допущена опечатка в формуле для $S(q)$. Коэффициент β , входящий в $S(q)$, равен $\beta = -6\eta(1 + \eta/2)^2 / (1 - \eta)^4$.

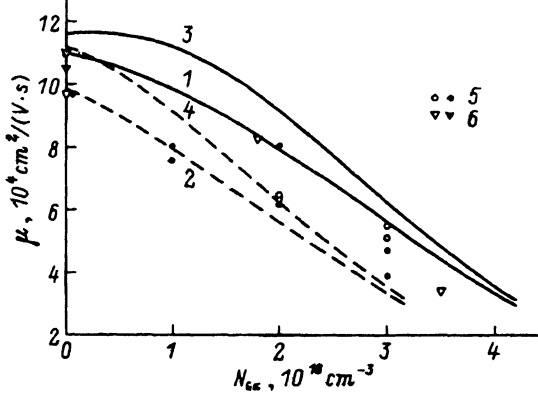


Рис. 5. Рассчитанные зависимости подвижности электронов μ от содержания галлия для концентраций железа $N_{\text{Fe}}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$: 1, 2 — 2, 3, 4 — 1. Пунктирные кривые 2 и 4 построены с учетом собственной концентрации дефектов, равной 10^{18} см^{-3} . Точками обозначены экспериментальные данные: 5 — наши, 6 — из обзора [1].

где μ^{exp} — измеренные значения подвижности электронов, а звездочкой отмечена величина подвижности при концентрации N_{Fe}^* . Теперь зафиксируем полную концентрацию железа. Положим, например, $N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и, приравнявая величины μ_+^{exp} (10) и рассчитанные значения подвижности (см. (8) и (9))

$$\mu_+^{\text{theor}}(\eta, N_{\text{Ga}}, p) = \mu_{\text{BH}}^* \left[\frac{\mu_{\text{BH}}^*}{\mu_{\text{Ga}}} + \frac{\mu_{\text{BH}}^*}{\mu(\text{Fe}^{3+})} \right]^{-1}, \quad (11)$$

определим параметр p . Анализ показал, что лучшее согласие с экспериментальными значениями подвижности достигается при $p \simeq 0.2$.

На рис. 5 сопоставлены рассчитанные и измеренные значения подвижности для образцов с содержанием железа 10^{19} см^{-3} и $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Видно, что даже для образцов с одной и той же концентрацией Ga значения подвижности заметно различаются. Это свидетельствует о том, что концентрация собственных дефектов достаточно велика, изменяется от образца к образцу и рассеяние на них сказывается на величине подвижности. Важно, однако, отметить, что все экспериментальные величины μ находятся в интервале значений, соответствующих концентрациям собственных дефектов от 0 до 10^{18} см^{-3} .

Для того, чтобы выяснить, как влияют пространственно коррелированные ионы Fe^{3+} на рассеяние электронов неупорядоченной совокупностью ионов галлия, выделим в выражениях (10) и (11) вклад в подвижность от рассеяния на ионах Fe^{3+} .

$$[\mu(\text{Fe}^{3+})]^{-1} = (\mu_+^{\text{exp}})^{-1} - (\mu_{\text{Ga}})^{-1}. \quad (12)$$

Если считать, что все ионы Ga^{3+} рассеивают как хаотически распределенные заряженные центры (для этого в (9) выражение в квадратных скобках надо заменить на единицу), то подвижность $\mu(\text{Fe}^{3+})$ (12) оказывается отрицательной. Учет вклада от рассеяния на собственных дефектах еще более уменьшает значение $\mu(\text{Fe}^{3+})$. Это означает, что при упорядочении ионов Fe^{3+} кулоновские корреляции между ионами $\text{Fe}^{3+} - \text{Ga}^{3+}$ значительно ослабляют рассеяние на совокупности ионов Ga.

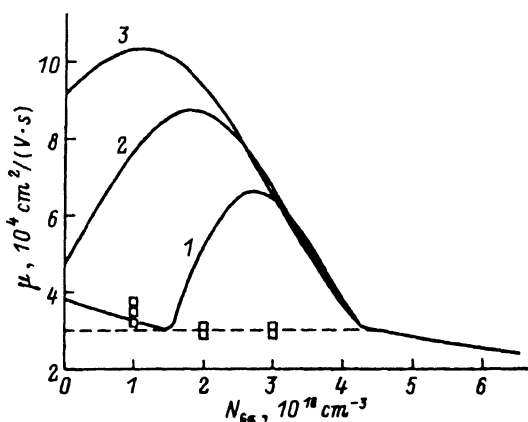


Рис. 6. Рассчитанные зависимости подвижности электронов μ от содержания галлия N_{Ga} для концентраций железа N_{Fe} , 10^{18} см^{-3} : 1 — 3, 2 — 5, 3 — 7. Экспериментальные точки относятся к образцам с $N_{Fe} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Пунктирная кривая рассчитана по формуле Брукса-Херринга для рассеяния на неупорядоченной совокупности примесных ионов при $N_{Fe} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 6 приведены рассчитанные зависимости подвижности электронов от концентрации Ga для образцов со сравнительно небольшим содержанием железа. Из рисунка видно, что добавление Ga в образцы с таким содержанием железа приводит к увеличению подвижности электронов, являющемуся следствием повышения степени порядка в системе заряженных доноров. Возможность такого возрастания упорядочения была впервые отмечена в работе [2]. Однако физические причины роста подвижности авторы [2] не вскрыли. Этот рост можно качественно объяснить следующим образом. В области небольших концентраций железа, когда $N(Fe^{2+}) < N(Fe^{3+})$, а $N_{Fe} + N_{Ga} \geq N_{Fe}^*$ (уровень Ферми достиг донорного уровня железа), рост степени порядка в системе заряженных центров ограничивается концентрацией $N(Fe^{2+})$ — числом свободных мест, куда могут переходить d -дырки. Увеличение концентрации галлия приводит к уменьшению величины $N(Fe^{3+})$ и, следовательно, к росту $N(Fe^{2+}) = N_{Fe} - N(Fe^{3+})$. Степень порядка возрастает. При большом содержании железа, т.е. при $N_{Fe} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, увеличение содержания галлия вызывает уменьшение величины $N(Fe^{3+})$ и, следовательно, степени упорядочения системы (см. разд. 3.1, обсуждение кривых $\eta(N_{Ga})$ на рис. 4). Разумеется, что на это немонотонное изменение подвижности, обусловленное рассеянием электронов на коррелированной системе заряженных центров, накладывается монотонное убывание подвижности, связанное с ростом рассеяния электронов на хаотической совокупности ионов Ga при увеличении концентрации последних. Однако результирующая немонотонная зависимость подвижности должна наблюдаться до концентраций атомов железа $N_{Fe} \geq 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Оптимальный интервал концентраций N_{Fe} для наблюдения этого эффекта находится в пределах $(4-6) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При значительном содержании собственных дефектов этот эффект может быть замаскирован и на опыте не наблюдаться.

На рис. 6 приведены также экспериментальные данные для образцов с $N_{Fe} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и различными концентрациями галлия. К сожалению, эти образцы оказались весьма дефектными, и подвижности электронов в них всего лишь незначительно превышают значения, соответствующие теории Брукса-Херринга для рассеяния на неупорядоченной совокупности примесных ионов. Анализ показывает, что для

обнаружения эффекта немонотонной зависимости подвижности от концентрации хаотически распределенных ионов Ga необходимы образцы HgSe:Fe,Ga с концентрациями собственных дефектов, не превышающих 10^{18} см^{-3} .

4. Заключение

На образцах HgSe:Fe,Ga с различным содержанием атомов железа исследованы зависимости подвижности электронов от концентрации примесей галлия и температуры с целью изучить влияние неупорядоченно распределенных в кристалле ионов галлия на корреляцию в системе ионов трехвалентного железа. Температурные зависимости и величины подвижности электронов в области гелиевых температур позволяют заключить, что в образцах с концентрацией железа $N_{\text{Fe}} = (1-2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, во-первых, величина подвижности электронов заметно превосходит подвижность, рассчитанную по теории Брукса-Херринга μ_{BH} , и, во-вторых, степень упорядочения системы трехвалентных ионов железа уменьшается при увеличении содержания галлия. У образцов с $N_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и с концентрацией ионов Ga от 10^{18} до $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ измеренные подвижности электронов μ^{exp} незначительно превышают значения μ_{BH} для рассеяния на неупорядоченной системе заряженных центров. Согласно нашему теоретическому анализу для таких концентраций железа и галлия, зависимость подвижности электронов от концентрации галлия должна быть немонотонной: до значений $N_{\text{Ga}} = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ подвижность должна увеличиваться, а при дальнейшем возрастании N_{Ga} — убывать. Необычный эффект — рост подвижности при увеличении содержания неупорядоченно распределенных заряженных центров, по всей вероятности, не удалось наблюдать по двум причинам: из-за наличия в исследованных образцах большого числа собственных дефектов ($> 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и относительно слабой чувствительности величины подвижности к изменению степени упорядочения заряженных центров.

Измерения термомангнитных эффектов, которые являются более тонким индикатором механизма рассеяния электронов, позволяют утверждать, что при увеличении содержания ионов галлия степень упорядочения в системе заряженных донорных примесей возрастает. Подробному обсуждению результатов экспериментальных исследований термомангнитных эффектов на кристаллах HgSe:Fe,Ga и их теоретическому анализу будет посвящена отдельная статья.

Проанализированы механизмы рассеяния электронов на примесях в кристаллах HgSe:Fe,Ga. Показано, что хаотически расположенные ионы Ga могут необычным образом влиять на рассеяние электронов коррелированно расположенными ионами Fe^{3+} . В зависимости от соотношения между концентрациями N_{Fe} и N_{Ga} дополнительно введенные в кристалл ионы галлия могут не только увеличивать рассеяния электронов, но и, что казалось удивительным, приводить к ослаблению рассеяния на пространственно упорядоченной системе ионов Fe^{3+} . Не менее интересным представляется и обратный эффект — наличие порядка в системе ионов Fe^{3+} уменьшает вероятность рассеяния электронов на неупорядоченной совокупности ионов Ga. Этот новый эффект обнаружен нами экспериментально.

Авторы благодарны Г.Л.Штрапенину за помощь в выполнении численных расчетов. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 95-02-03847.

Список литературы

- [1] И.М. Цидильковский. УФН, **162**, 63 (1992).
- [2] С. Skierbiszewski, Z. Wilamowski, T. Suski, J. Kossut, B. Witkowska. *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, S40 (1993).
- [3] Z. Wilamowski, K. Swiatek, T. Dietl, J. Kossut. *Sol. St. Commun.*, **74**, 833 (1990).
- [4] Z. Wilamowski. *Acta Phys. Polon.*, **A77**, 133 (1990).
- [5] И.Г. Кулеев, И.И. Ляпилин, И.М. Цидильковский. ЖЭТФ, **102**, 1652 (1992).
- [6] И.Г. Кулеев, А.Т. Лончаков, И.И. Ляпилин, И.М. Цидильковский. ЖЭТФ, **103**, 1447 (1993).
- [7] И.Г. Кулеев, И.И. Ляпилин, А.Т. Лончаков, И.М. Цидильковский. ЖЭТФ, **106**, 1205 (1994).
- [8] И.Г. Кулеев, И.И. Ляпилин, А.Т. Лончаков, И.М. Цидильковский. ФТП, **28**, 937 (1994).
- [9] I.G. Kuleyev, I.I. Lyapilin, A.T. Lonchakov, I.M. Tsidilkovski. *Semicond. Sci. Technol.*, **10**, 314 (1995).
- [10] И.Г. Кулеев, Н.К. Леринман, И.И. Ляпилин, Л.Д. Сабирзянова, И.М. Цидильковский. ФТП, **27**, 519 (1993).
- [11] Дж. Займан. *Модели беспорядка* (М., Мир, 1982).

Редактор Т.А. Полянская

Electron transport in gapless semiconductors doped with both space correlated and disordered impurities

I.M. Tsidilkovski, I.G. Kuleyev, N.K. Lerinman, A.T. Lonchakov, L.D. Sabirzyanova, S.Yu. Paranchich

Institute of Metal Physics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
620219 Ekaterinburg, Russia

The conductivity, Hall and transverse Nernst-Ettingshausen effects have been measured on HgSe:Fe,Ga samples doped with iron and gallium impurities. In the range of high iron concentrations $N_{Fe} = (1-2) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, the degree of ordering of the Fe^{3+} ion system decreases when the gallium concentration N_{Ga} increases. As a result, the electron mobility diminishes. For $N_{Fe} = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, the Nernst-Ettingshausen effect, which is more sensitive to the scattering mechanism of electrons than the value of their mobility, grows when N_{Ga} rises up to $\approx 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. The electron scattering mechanisms for HgSe:Fe,Ga crystals have been analysed. It is shown that the disorderly distributed Ga ions can both strengthen and weaken the scattering of electrons by arranged in a correlated way Fe^{3+} ions. An inverse effect is observed and analysed: the order in a Fe^{3+} ion system weakens the scattering of electrons by the disordered set of the Ga ions.

Fax: 445-244 (Tsidilkovski)

E-mail: tsidil@ifm. e-burg.su (Tsidilkovski)