

УДК 621.315.592

БЕСЦЕЛЕВЫЕ ПОЛУМАГНИТНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ HgFeSe

Обзор

Цидильковский И. М.

Анализируются результаты исследований новой группы полумагнитных полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$, в которых магнитным ионом служит железо, в отличие от достаточно хорошо изученных материалов этого класса, содержащих марганец. Рассматриваются теоретические модели, предложенные для объяснения наблюдаемых аномалий ряда физических свойств.

Полумагнитные полупроводники (или разбавленные магнитные полупроводники) — это тройные или четверные полупроводниковые соединения, в кристаллической решетке которых часть атомов замещена атомами переходных или редкоземельных элементов, обладающих незаполненной d - или f -оболочкой и, следовательно, отличным от нуля магнитным моментом. Примерами таких материалов являются твердые растворы типа $A_{1-x}^{II}Mn_xB^{VI}$ ($\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) и $A_{1-x}^{IV}Mn_xB^{VI}$ ($\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$). Интерес к полумагнитным полупроводникам (ПМП) определяется спецификой их свойств.

Во-первых, многокомпонентность ПМП позволяет варьировать постоянную решетки, энергетическую щель, эффективную массу и другие важные параметры путем изменения состава.

Во-вторых, ПМП представляют интерес с точки зрения их магнитных свойств как неупорядоченные магнитные сплавы, у которых обнаруживаются, например, переход в фазу спинового стекла, образование антиферромагнитных кластеров.

В-третьих, наличие магнитных ионов (Mn) в решетке ПМП обуславливает спин-спиновое обменное взаимодействие зонных s - или p -электронов с d -электронами, локализованными на магнитных ионах. Это взаимодействие приводит к изменению параметров, характеризующих зонные и примесные состояния (например, электронных g -факторов), и, следовательно, к новым физическим эффектам, в особенности в сильных магнитных полях.

С точки зрения возможностей изучения электронных свойств ПМП обладают некоторыми достоинствами в сравнении с традиционными магнитными полупроводниками, а точнее, диэлектриками типа EuO и MnTe . В отличие от последних для ПМП весьма надежно установлена зонная структура матрицы (скажем, HgTe). Кроме того, высокая подвижность зонных электронов в ПМП, на много порядков превышающая подвижности в обычных магнитных полупроводниках, позволяет использовать практически весь арсенал современных методов исследования физических свойств твердых тел. В частности, появляется возможность достаточно точно определять величины обменных интегралов.

Физические свойства ПМП типа HgMnTe и CdMnTe описаны в обзорах [1, 2]. В последние три года большой интерес вызвала новая группа ПМП, в которых магнитным ионом является не марганец, а железо, — $A_{1-x}^{II}\text{Fe}_x\text{B}^{VI}$. До сих пор всесторонне изучен лишь один, но, весьма вероятно, наиболее интересный представитель этой группы — $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$.

1. Энергетическое состояние примесей железа, уровень Ферми и концентрация электронов

1. *Донорный уровень железа.* Растворимость железа в HgSe достигает $\approx 20\%$. Разные экспериментальные исследования продемонстрировали, что большинство физических свойств бесцелевых полупроводников (БП) HgFeSe определяется положением состояний $Fe^{2+}(3d^6)$ относительно дна зоны проводимости

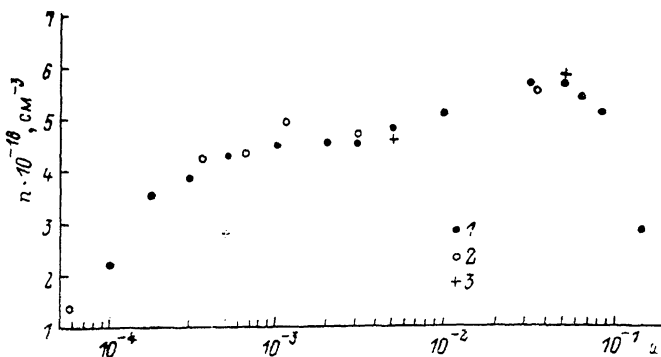


Рис. 1. Концентрация электронов в $Hg_{1-x}Fe_xSe$ при низких температурах как функция x . Экспериментальные данные из работ: 1 — [8], 2 — [8], 3 — [10].

(см. [3-11]). В соответствии с правилом Хунда уровень Fe^{2+} расположен выше по энергии, чем уровень $Mn^{2+}(3d^5)$, который находится глубоко в валентной зоне. Многие экспериментальные данные указывают на то, что ионы Fe^{2+} размещаются в узлах регулярной решетки HgSe (примеси замещения) и являются нейтральными донорами, уровни которых расположены в зоне проводимости на расстоянии ≈ 230 мэВ от ее дна. Для БП HgFeSe измерения оптического

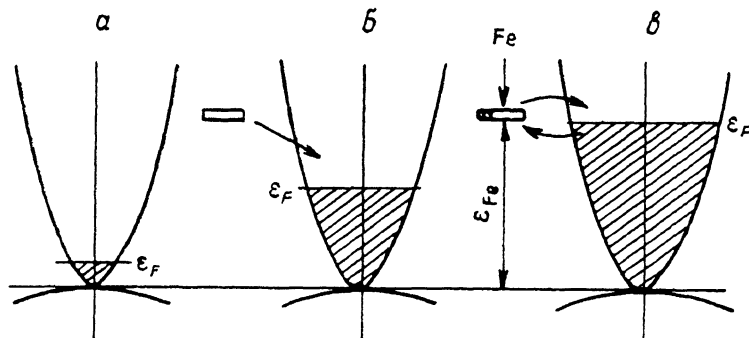


Рис. 2. Схематическое изображение зоны проводимости $Hg_{1-x}Fe_xSe$ с донорным уровнем Fe. N_{Fe} : а — 0, б — $< N_{Fe}^*$, в — $\geq N_{Fe}^*$.

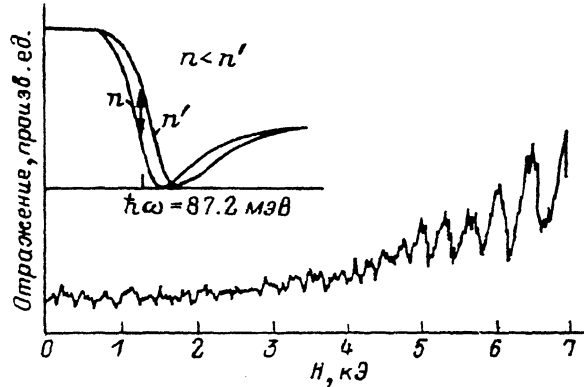
поглощения, подобные тем, которые используются с целью определения положения примесных уровней в щелевых полупроводниках (например, CdFeSe), не могут быть выполнены из-за сильного межзонного поглощения. Вместе с тем изменения фотоэмиссии в интервале фотонных энергий до 10 эВ на образцах HgSe и $Hg_{1-x}Fe_xSe$ с $x \leq 0.12$, хотя и не позволили установить точную локализацию состояний Fe^{2+} , указывают на наличие более высокой плотности состояний вблизи уровня Ферми в HgFeSe по сравнению с HgSe [4]. Существование резонансного донорного уровня, связанного с ионами Fe^{2+} , подтверждается рядом экспериментальных фактов.

2. *Явления переноса.* Измерения эффекта Холла как функции концентрации железа N_{Fe} в HgSe позволяют судить о локализации уровня Fe. На рис. 1 [3] приведена зависимость концентрации свободных электронов n от N_{Fe} для

$\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ в диапазоне $1 \cdot 10^{18} \leq N_{\text{Fe}} \leq 10^{21} \text{ см}^{-3}$. В области $1 \cdot 10^{18} \leq N_{\text{Fe}} \leq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ концентрация электронов $n \approx N_{\text{Fe}}$, в интервале $5 \cdot 10^{18} \leq N_{\text{Fe}} \leq 1.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ n практически не зависит от N_{Fe} , а для $1.5 \cdot 10^{20} \leq N_{\text{Fe}} \leq 10^{21} \text{ см}^{-3}$ зависимость $n(N_{\text{Fe}})$ весьма слабая. Эти экспериментальные факты соответствуют предположению [5] о том, что состояние Fe^{2+} является резонансным и расположено в зоне проводимости (рис. 2). При $N_{\text{Fe}} < N_{\text{Fe}}^* = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ все ионы Fe^{2+} автоионизируются, т. е. отдают электрон в зону проводимости (уровень Ферми ниже уровня железа), превращаясь в ионы Fe^{3+} . При $N_{\text{Fe}} = N_{\text{Fe}}^*$ уровень Ферми достигает резонансного донорного уровня и фиксируется, так что дальнейшее увеличение N_{Fe} не изменяет концентрации электронов (продолжение ионизации доноров Fe^{2+} при $N_{\text{Fe}} > N_{\text{Fe}}^*$ энергетически невыгодно). По этим данным и известной плотности состояний в зоне проводимости HgSe можно оценить положение неионизованного уровня Fe^{2+} относительно дна зоны проводимости: $\epsilon_F \approx (220 \pm 10) \text{ мэВ}$. Строго говоря, нельзя исключить возможность образования доноров не ионами железа, а другими, скажем, междоузельными атомами ртути. Однако можно уверенно утверждать, что доноры связаны с на-

Рис. 3. Осцилляции магнитоотражения в $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$.

Е || H, HgSe : $2 \cdot 10^{19} \text{ Fe}$, $\hbar\omega = 87.2 \text{ мэВ}$, $T \approx 10 \text{ К}$. На вставке — смещение плазменного минимума отражения [6].



личием в кристалле железа, о чем свидетельствует пропорциональность между n и N_{Fe} при $N_{\text{Fe}} < N_{\text{Fe}}^*$.

Для концентраций $N_{\text{Fe}} < N_{\text{Fe}}^*$ уровень «захватывается» донорными состояниями, и только часть доноров (N_{Fe}^*) ионизована — возникает смешанная система $3d^5$ и $3d^6$ -состояний Fe (система ионов с переменной валентностью Fe^{2+} и Fe^{3+}).

3. Стабилизация уровня Ферми. Имеется ряд фактов, свидетельствующих о фиксации уровня Ферми ϵ_F на резонансном уровне Fe при $N_{\text{Fe}} > N_{\text{Fe}}^*$. Если величина ϵ_F зафиксирована, то в квантуемом магнитном поле будет изменяться концентрация электронов n , а не ϵ_F , как обычно, когда величина n постоянна. Обнаружение таких осцилляций $n(H)$, которые наблюдались ранее для резонансных акцепторных уровней в HgCdTe , служит прямым доказательством захвата уровня Ферми резонансным состоянием. Осцилляции $n(H)$ должны обусловить осцилляции плазменной частоты $\omega_p \sim n^{1/2}$. Эти ожидания были подтверждены измерениями отражения в полях $H \leq 70 \text{ кЭ}$ при $T \approx 10 \text{ К}$ на $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ с $x \approx 1 \cdot 10^{-3}$ ($N_{\text{Fe}} \approx 1.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) [6]. Использовалась фойгтовская конфигурация (E || H), так как положение плазменного края в этом случае зависит не от H, а только от ω_p . Осцилляции $\omega_p(H)$ вызывают осцилляции отражения (рис. 3), периодичные по $1/H$. Холловская проводимость $\sigma_{xy}(H)$ также осциллирует. Значения n , найденные из периодов осцилляций, совпадают с n , полученными из эффекта Холла в слабых полях.

Исследования влияния всестороннего давления на эффект Холла дали еще одно подтверждение фиксации уровня Ферми в резонансных состояниях Fe [7]. Всестороннее давление, уменьшая зазор между зоной легких дырок Γ_6 и зоной проводимости Γ_8 , приводит к убыванию плотности состояний зоны проводимости. Этот эффект компенсируется либо смещением уровня Ферми, если $n = \text{const}$ ($N_{\text{Fe}} \leq N_{\text{Fe}}^*$), либо уменьшением n , если энергия ϵ_F фиксирована ($N_{\text{Fe}} > N_{\text{Fe}}^*$). Давление позволяет, таким образом, варьировать отношение $N_{\text{Fe}^{3+}}/N_{\text{Fe}^{2+}}$ в одном образце обратимым путем. Как видно из рис. 4, для образцов с $3.96 \cdot 10^{18} \leq n \leq 4.75 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ наблюдается выраженное убывание $n(P)$. Для образца с $n = 3.14 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ изменение $n(P)$ начинается выше некоторого давления P,

а для образца с $n = 1.4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, где $\varepsilon_F < \varepsilon_{\text{Fe}}$, $n(P) = \text{const}$. Изменение $n(P)$ связано с нейтрализацией ионов Fe^{3+} : $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

4. **Стабилизация концентрации электронов.** Известно, что халькогениды ртути весьма дефектны: в них достаточно много вакансий, а атомы ртути сравнительно легко переходят из узлов в междоузлия. Установлено, что концентрация свободных электронов n в HgSe связана с собственными дефектами кристаллической решетки: междоузельные атомы Hg и вакансии Se поставляют электроны в зону проводимости. В нелегированных кристаллах HgSe концентрация электронов, генерируемых дефектами, обычно $n \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Максимальные значения $n \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в нелегированных образцах достигаются при отжиге в парах ртути. Легирование, скажем, Ga или In позволяет довести величину n до $(3 \div 4) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. При отжиге образцов HgSe даже при комнатных температурах

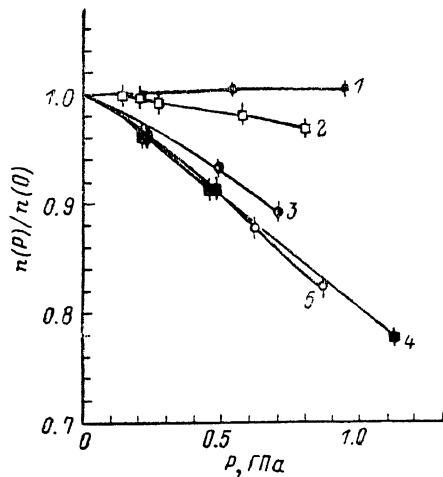


Рис. 4. Изменение концентрации электронов в $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ под действием всестороннего давления [7].

$n \cdot 10^{-18}, \text{ см}^{-3}$: 1 — 1.40, 2 — 3.14, 3 — 3.96, 4 — 4.70, 5 — 4.75 ($T=4.2 \text{ К}$, $P=0$).

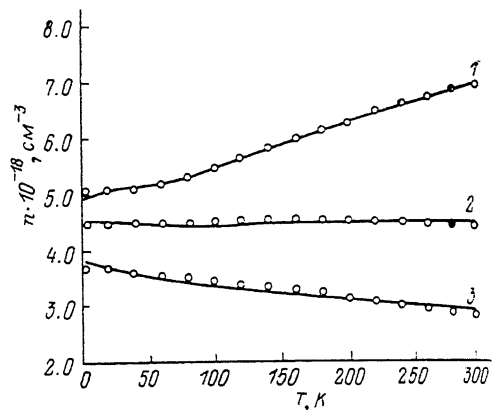


Рис. 5. Изменение электронной концентрации с температурой для трех образцов $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ [8].

Сплошные линии — результат расчета. x : 1 — 0.01, 2 — 0.001, 3 — 0.0003.

(пассивный отжиг) число собственных дефектов, поставляющих свободные электроны, может меняться, вследствие чего n изменяется неконтролируемо и необратимо со временем. Так, путем отжига образцов HgSe при 50°C можно было изменить n в 5 раз [12]. Изучение влияния легирования HgSe железом на изменение концентраций электронов n при отжиге показало (см. [3, 8]), что уже сравнительно небольшие добавки Fe резко уменьшают нестабильность n . Для концентраций $N_{\text{Fe}} \geq 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ величина n остается неизменной даже при отжиге вблизи 200°C в атмосфере избыточной ртути. Чем может быть вызвана такая стабилизация?

Для образцов с $N_{\text{Fe}} \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ величина n определяется числом заряженных ионов Fe^{3+} , а не собственными дефектами, которые могут генерировать не более чем $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ свободных электронов. Из-за фиксации уровня Ферми при $N_{\text{Fe}} \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ на донорном уровне железа концентрация электронов становится слабой функцией общего числа дефектов решетки, и в частности числа атомов Fe (рис. 1). С другой стороны, введение Fe в HgSe упрочняет межатомные связи в решетке и ослабляет тем самым изменение числа дефектов во времени. Действительно, ионы Fe^{2+} , обладающие меньшим радиусом, чем ионы Hg^{2+} (0.80 и 1.12 Å соответственно), заполняют узлы решетки HgSe , и, поскольку электроотрицательность у Fe^{2+} меньше, чем у Hg^{2+} (1.7 и 1.8), решетка становится прочнее. Введение достаточно большого числа атомов Fe уменьшает число вакансий и, значит, вариации во времени числа дефектов. Миграция их ослабляется и при $N_{\text{Fe}} \geq 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ она, по-видимому, полностью прекращается.

5. Изменение электронной концентрации с температурой. Еще одним подтверждением локализации уровня Fe в HgFeSe может служить зависимость $n(T)$. На рис. 5 представлена зависимость $n(T)$ для монокристаллов $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ с разными значениями x [8]. Сплошные линии — результат расчета $n(T)$ для зонной структуры HgSe с резонансным уровнем Fe. В расчете $n(T)$ была использована плотность состояний в зоне проводимости для непараболической модели Кейна. Плотность состояний доноров Fe задана была в виде дельта-функции. Энергия уровня железа ϵ_{Fe} считалась подгоночным параметром при сопоставлении вычисленных и экспериментальных значений n . Расчет показал, что согласования рассчитанных и измеренных значений $n(T)$ можно достичь, если принять, что ϵ_{Fe} меняется с температурой. Зависимость $\epsilon_{\text{Fe}}(T)$ не является неожиданной, так как энергия ϵ_{Fe} определяется относительно края зоны Γ_3 , с которой уровень железа генетически не связан. Абсолютное положение

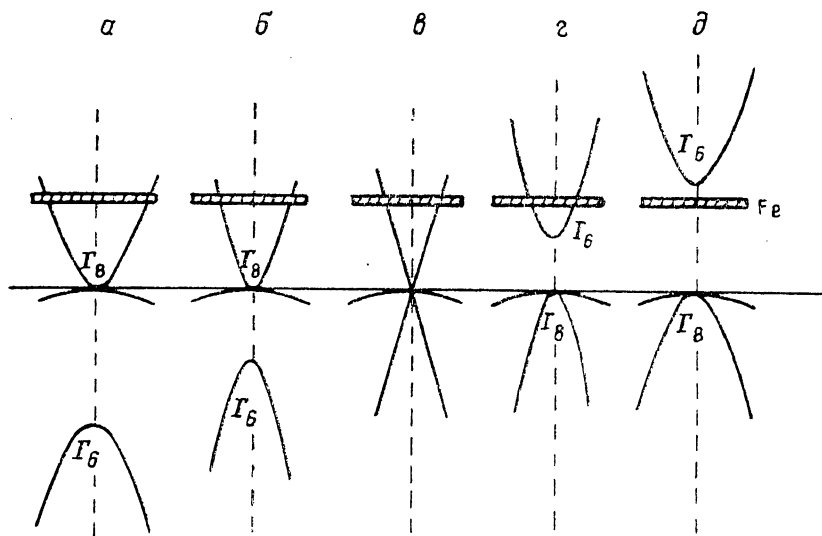


Рис. 6. Схема зонной структуры $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cd}_y\text{Se}$.
 ν : а — 0, б — 0.07, в — 0.14, г — 0.21, д — 0.28.

ние по отношению к вакууму донорного уровня Fe действительно не зависит от температуры. Но край зоны Γ_3 смещается с температурой, и, следовательно, ϵ_{Fe} становится функцией T . Поскольку трудно разделить вклады в $\epsilon_{\text{Fe}}(T)$ от температурного смещения края зоны Γ_3 и от изменения зазора $\epsilon_g(T) = \epsilon_{\Gamma_3}(T) - \epsilon_{\Gamma_6}(T)$, авторы [8] использовали для согласования расчета с экспериментом эмпирическую формулу $\epsilon_{\text{Fe}}(T) = \epsilon_{\text{Fe}}(0) + \alpha [\epsilon_g(0) - \epsilon_g(T)]$ с новым подгоночным параметром α . В результате такого согласования для интервала температур 4.2–300 К (рис. 5) было найдено, что для значений x от $3 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ α варьирует в пределах от 0.24 до 0.16, а $\epsilon_{\text{Fe}}(x)$ при 4.2 К определяется выражением $\epsilon_{\text{Fe}}(x) = 0.21 + 0.52x$ (эВ). Значения $\epsilon_{\text{Fe}}(4.2 \text{ К})$ для $3 \cdot 10^{-4} \leq x \leq 5 \cdot 10^{-2}$ изменяются в пределах от 0.192 ($x = 3 \cdot 10^{-4}$) до 0.233 эВ ($x = 5 \cdot 10^{-2}$).

6. Вариации уровня Ферми при легировании кадмием и теллуром. При замещении части атомов Hg атомами Cd в HgFeSe расстояние между зонами Γ_3 и Γ_6 уменьшается, и в конце концов инверсная зонная структура превращается в прямую (рис. 6). Нетрудно понять, что концентрация электронов n в БП $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cd}_y\text{Se}$ с числом ионов Fe, достаточным для фиксации уровня Ферми, будет изменяться при добавлении Cd. Действительно, когда y растет, уменьшается плотность состояний в зоне проводимости из-за увеличения ее кривизны вблизи точки Γ . Это приводит к уменьшению числа состояний под уровнем Ферми, фиксированным на уровне Fe^{2+} , и, значит, к уменьшению n . Затем, когда y достигает значения, при котором открывается щель, дно зоны проводимости начинает подниматься относительно уровня Ферми, что вызывает даль-

нейшее уменьшение n . Наконец, дно зоны проводимости поднимается выше уровня Fe^{2+} , и уровень Ферми попадает в щель между зоной проводимости Γ_1 и валентной зоной Γ_8 . Описанная ситуация отличается от случая БП $Hg_{1-y}Cd_ySe$, где при легировании кадмием концентрация n остается постоянной, а энергия Ферми ϵ_F меняется в соответствии с изменением щели ϵ_g (и эффективной массы электронов). Таким образом, система $Hg_{1-y}Cd_ySe$, легированная железом, дает возможность варьировать щель ϵ_g , не влияя при этом на положение уровня Ферми.

Положение уровня железа можно варьировать, заместив часть ионов Se ионами Te ($HgSe_{1-y}Te_y:Fe$). Такое смещение ϵ_{Fe} связано с тем, что в кристаллах $HgTe:Fe$ уровень железа расположен не в зоне проводимости. На рис. 7 приведены зависимости $n(N_{Fe})$, полученные из измерений эффекта Холла при

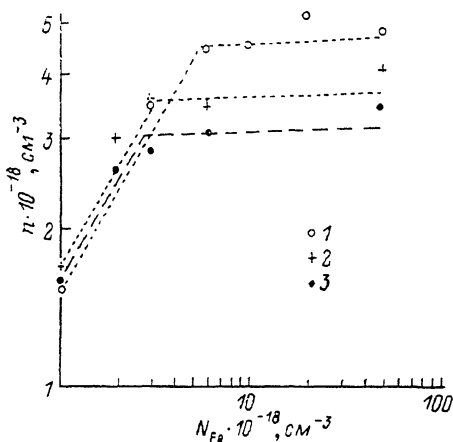


Рис. 7. Концентрация электронов как функция содержания железа в $HgSe_{1-y}Te_y:Fe$ при 4.2 К [7].

y : 1 — 0, 2 — 0.04, 3 — 0.05.

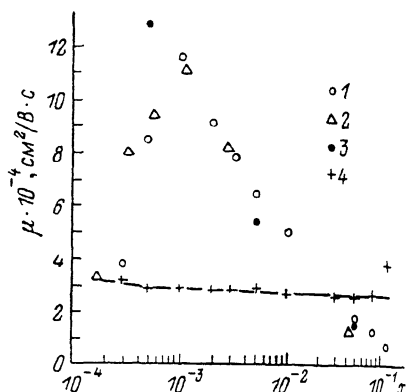


Рис. 8. Зависимость подвижности электронов от содержания железа в $Hg_{1-x}Fe_xSe$.

Экспериментальные данные из работ: 1 — [4], 2 — [6], 3 — [10], 4 — значения, рассчитанные для $HgSe$ с учетом всех механизмов рассеяния электронов [8]. $T=4.2$ К.

4.2 К на образцах с разными значениями y [7]. Насыщение кривых $n(N_{Fe})$, связанное с фиксацией уровня Ферми в резонансных состояниях, изменяется с y : $\epsilon_{Fe}(y) = [220 - 600y]$ мэВ. Чем больше Te в образце, тем ниже резонансный уровень Fe. Температурные зависимости $n(T)$ для образцов $HgFeSe$ с Te аналогичны зависимостям $n(T)$ для $HgFeSe$.

7. *Квантовые осцилляции.* Определенные выводы о влиянии примесных атомов Fe на зону проводимости могут быть сделаны на основе измерений эффектов Шубникова—де-Гааза и де-Гааза—ван-Альфена. Изучение этих осцилляций на кристаллах $HgFeSe$ показало [3, 9-11], что величины эффективных масс m электронов находятся в разумном согласии со значениями m , полученными для образцов $HgSe$ с такими же концентрациями электронов. Поэтому можно заключить, что наличие Fe в $HgSe$ не влияет заметно на плотность состояний зоны проводимости. Аналогичный вывод следует из анизотропии угловой зависимости осцилляций Шубникова—де-Гааза, которые позволяют найти площадь поперечного сечения поверхности Ферми. Анизотропия угловой зависимости осцилляций у $HgFeSe$ очень близка к таковой у $HgSe$, что указывает на весьма слабое возмущение формы зоны проводимости атомами железа. Именно поэтому можно использовать известную зонную структуру $HgSe$ для определения положения уровня Ферми, а значит, и уровня ϵ_{Fe} железа Fe^{2+} при $N_{Fe} \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Как упоминалось, найденные таким образом значения $\epsilon_{Fe} \approx (220 \pm 10)$ мэВ. Эффективная масса m находится в пределах от $m \approx 0.066m_0$ до $m \approx 0.07m_0$ для $1 \cdot 10^{-3} \leq x \leq 3 \cdot 10^{-2}$.

1. Аномалии подвижности электронов и температуры Дингла. Наиболее удивительным свойством кристаллов HgFeSe с концентрациями железа $5 \cdot 10^{18} \leq N_{Fe} \leq 1.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($3 \cdot 10^{-4} \leq x \leq 1 \cdot 10^{-2}$) является высокая подвижность μ электронов при низких температурах, заметно превышающая подвижность в образцах HgSe (легированных, скажем, Ga) со сравнимыми концентрациями электронов. Для образцов с $N_{Fe} \approx (1.5 \div 5) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при самых низких температурах также наблюдается некоторое превышение значений μ над значениями μ в HgSe. В области концентраций $5 \cdot 10^{18} \leq N_{Fe} \leq (1.5 \div 2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$

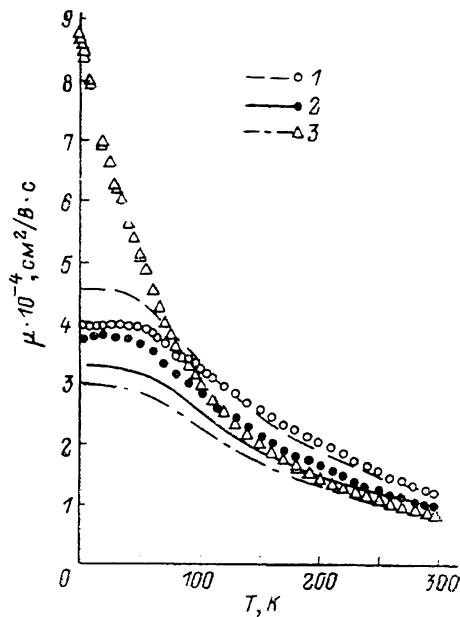


Рис. 9. Температурные зависимости подвижности электронов в Hg_{1-x}Fe_xSe [8].
x: 1 — 0.0001, 2 — 0.0003, 3 — 0.0005.

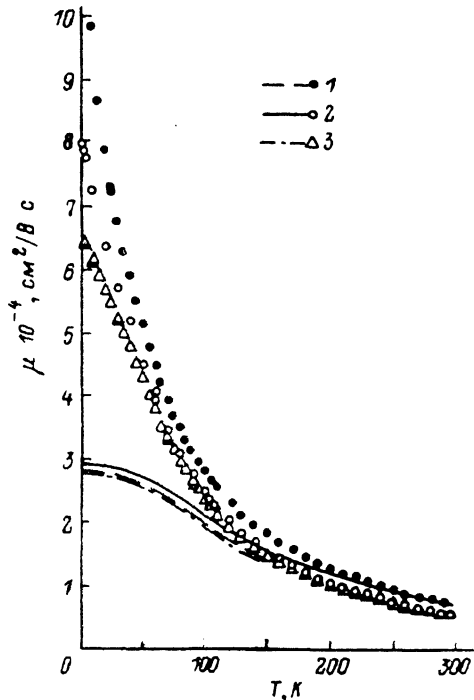


Рис. 10. Температурные зависимости подвижности электронов в Hg_{1-x}Fe_xSe [8].
x: 1 — 0.001, 2 — 0.003, 3 — 0.005.

подвижность при низких температурах возрастает с ростом N_{Fe} до ≈ 5 раз (рис. 8) [3, 8, 10], а при $N_{Fe} > (1.5 \div 2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ $\mu(N_{Fe})$ убывает. При $T > 100 \text{ K}$ максимум $\mu(N_{Fe})$ исчезает.

Температурные зависимости $\mu(T)$ для образцов с $N_{Fe} \leq N_{Fe}^* \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в интервале $4.2 \leq T \leq 300 \text{ K}$ вполне удовлетворительно (при низких температурах с точностью до $\pm 10\%$) согласуются с рассчитанными для рассеяния на разупорядоченной системе ионов примеси, акустических, полярных и неполярных оптических фононах (рис. 9). Это позволяет заключить, что для $N_{Fe} \leq N_{Fe}^*$ все доноры действительно ионизованы при низких температурах (уровень Ферми ниже уровня железа) и образуют хаотическую совокупность заряженных центров. Для образцов с $5 \cdot 10^{18} < N_{Fe} \leq 1.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ на зависимостях $\mu(T)$ наблюдается аномалия: при низких температурах измеренные значения μ (точки) больше вычисленных (линии) в предположении неупорядоченного распределения доноров по кристаллу (рис. 9—11). Для образцов с $1.5 \times 10^{20} \leq N_{Fe} \leq 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ значения μ лишь несколько превышают теоретические. Но даже при столь высоком содержании железа при самых низких температурах наблюдается определенный рост μ с уменьшением T , характерный для образцов с $5 \cdot 10^{18} < N_{Fe} \leq 1.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

При высоких температурах $T > 100 \text{ K}$ величины подвижности электронов становятся такими же, как в HgSe, и удовлетворительно согласуются с вычис-

ленными для комбинированного рассеяния на ионах примеси, акустических и оптических фононах.

Экспериментальное подтверждение ослабления рассеяния электронов в HgFeSe по сравнению с рассеянием в $\text{HgSe} : \text{Ga}$ при низких температурах дают исследования осцилляций Шубникова—де-Гааза и де-Гааза—ван-Альфена (см. [3, 4, 9]). Температуры Дингла T_D , найденные из этих эффектов для образцов $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ с $N_{\text{Fe}} \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, аномально малы — примерно в 3—4 раза меньше, чем для $\text{HgSe} : \text{Ga}$. Минимальная температура T_D установлена для образцов с $N_{\text{Fe}} \approx (1.5 \div 2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, т. е. для тех, у которых подвижность электронов максимальна. Так, согласно измерениям эффекта де-Гааза—ван-Альфена, при $T = 0.55 \text{ К}$ [9] для $N_{\text{Fe}} \approx 5 \cdot 10^{18} \div 1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ $T_D \approx 1 \div 2 \text{ К}$, тогда как в случае рассеяния на ионах примеси в образце HgSe с $n \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ вычисленное значение $T_D \approx 10 \text{ К}$.

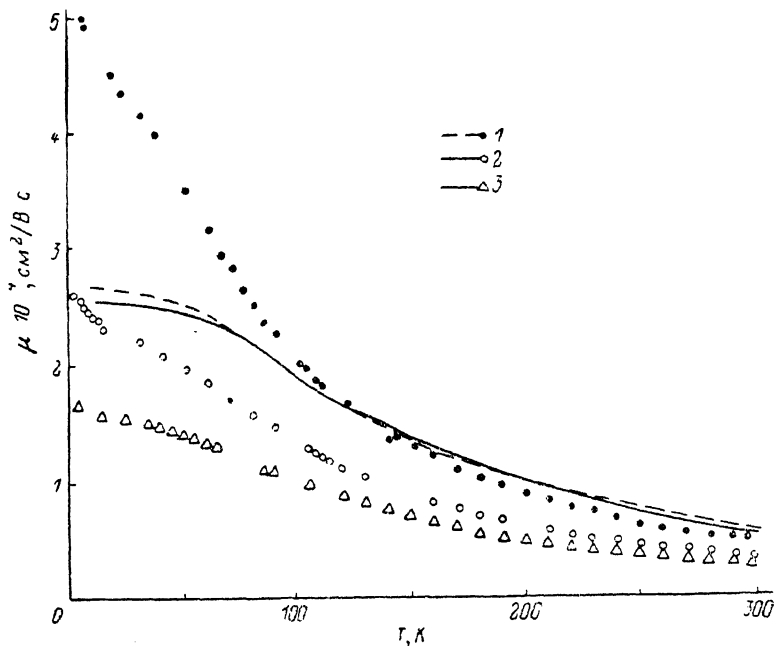


Рис. 11. Температурные зависимости подвижности электронов в $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ [8].

x : 1 — 0.01, 2 — 0.03, 3 — 0.05.

Итак, увеличение подвижности электронов и уменьшение температуры Дингла в области концентраций $N_{\text{Fe}} > N_{\text{Fe}}^*$ свидетельствуют об уменьшении эффективности рассеяния электронов на ионах примеси в HgFeSe по сравнению с HgSe , где этот механизм рассеяния является преобладающим при низких температурах. При возрастании концентрации N_{Fe} от $1 \cdot 10^{18}$ до $\approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ подвижность μ убывает, а температура Дингла T_D увеличивается [8] в соответствии с теорией рассеяния на ионизованных примесях.

Увеличение подвижности и уменьшение температуры Дингла можно было бы попытаться объяснить, как в случае $\text{GaSb} : \text{Te}$, экранированием ионов примеси электронами боковых минимумов. В GaSb L -минимумы с высокой эффективной массой лежат выше основного Γ -минимума на ~ 0.1 эВ. При легировании теллуром уровень Ферми достигает L -минимумов и электроны этих минимумов, не вносящие существенного вклада в явления переноса из-за высокой массы, экранируют примесные ионы и ослабляют рассеяние Γ -электронов. В принципе то же могло бы иметь место и в $\text{HgSe} : \text{Fe}$. Однако в HgSe самый низкий боковой L -минимум лежит выше Γ -минимума на ≈ 2.0 эВ, а $\epsilon_F \approx 0.2$ эВ в $\text{HgSe} : \text{Fe}$. Поэтому L -минимумы не заполняются электронами. Можно было бы предположить также, что атомы Fe вносят изменения в зонную структуру HgSe , понижая L -минимумы или образуя новые минимумы, электроны которых усиливают

экрапирование. Такие изменения должны сказаться на ряде измеряемых величин. Так, в α -Sn отмечено резкое увеличение эффективной массы Γ -электронов, когда при увеличении n уровень Ферми достигает бокового минимума. Но измерения квантовых осцилляций в HgFeSe, как уже отмечалось, указывают на то, что ни форма зоны проводимости, ни эффективная масса электронов при введении Fe в HgSe не изменяются. Таким образом, нет оснований предполагать, что аномалии подвижности и температуры Дингла связаны лишь с изменениями зонной структуры HgSe, вносимыми железом.

2. Резонансное рассеяние электронов. Итак, анализ различных измерений показывает, что уровень Ферми фиксирован на резонансном уровне железа, что для концентраций $N_{\text{Fe}} \geq N_{\text{Fe}}^* \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ сосуществуют два зарядовых состояния Fe (Fe^{2+} и Fe^{3+}), подвижность μ электронов возрастает, а температура Дингла T_D убывает при увеличении N_{Fe} до $\approx (1.5 \div 2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в области температур $T \leq 100 \text{ K}$. Увеличение μ и уменьшение T_D (главные особенности HgFeSe) объясняются практически во всех работах на основе идеи Мисельского [13] об образовании ионами Fe^{3+} вследствие кулоновского отталкивания упорядоченной системы — своеобразного локализованного вигнеровского кристалла (об этой работе речь будет далее). Прежде чем обсуждать работу [13], следует остановиться на явно напрашивающемся эффекте, который в описываемых условиях может играть важную роль, — резонансном рассеянии электронов. Резонансное рассеяние для случая HgFeSe рассматривалось авторами [14, 15].

Необходимо заметить, что, вообще говоря, для рассматриваемых состояний переменной валентности следовало ожидать не увеличения, а уменьшения подвижности электронов, поскольку в дополнение к рассеянию на $3d^5$ -понах железа должно проявиться резонансное рассеяние. Можно, однако, указать по крайней мере две причины, которые резко ослабляют резонансное рассеяние, т. е. переходы электронов из зоны проводимости на ионы Fe и обратно с атомов Fe в зону проводимости (флуктуации заряда, как говорят).

Известно, что кулоновское взаимодействие локализованного электрона с заряженными донорами приводит к возникновению минимума в одночастичной плотности состояний вблизи уровня Ферми — кулоновской щели, отделяющей заполненные состояния от пустых. Согласно [14–16], в рассматриваемом случае (переходы электронов из зоны проводимости на доноры и обратно) в HgFeSe вблизи уровня Ферми образуется кулоновская щель, ослабляющая резонансное рассеяние. Это ослабление будет существенным, если кулоновская щель много больше естественного уширения Γ d -уровней Fe в результате гибридизации зонных sp - и d -состояний Fe:

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

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

$$\mu = ek_F / 8\pi\hbar N_{\text{Fe}}.$$

Для $N_{\text{Fe}} = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $n = 4.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ получим $\mu \approx 30 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ (экспериментальные значения $\mu \approx 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$). Оценка μ по формуле Фриделя справедлива, когда $k_B T$ меньше ширины резонансной зоны. Измерения проводимости на образце с $N_{\text{Fe}} = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [15] показали, что до $T = 40 \text{ мК}$ не удается обнаружить влияния резонансного рассеяния.

В работе [16] численно рассчитана ширина кулоновской щели для хаотически распределенной системы доноров в HgFeSe с $N_{\text{Fe}}=8.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $n=4.3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в пренебрежении гибридизацией зонных и резонансных состояний. Для значения диэлектрической постоянной $\kappa=29.7$ щель оказалась равной ≈ 4.5 мэВ, максимальная ширина зоны заполненных состояний — ≈ 22 мэВ, пустых — ≈ 14 мэВ. Наличие щели должно существенно затруднить флуктуации заряда между зоной проводимости и d -состояниями, иными словами, ослабить или вовсе подавить резонансное рассеяние.

Расчет [16] показал также, что для сравнительно малой концентрации $N_{\text{Fe}}=8.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ конфигурация ионизованных доноров далека от идеальной периодичности.

3. *Пространственное упорядочение заряженных центров.* Для объяснения эффекта ослабления рассеяния электронов, о котором шла речь, Мисельский выдвинул весьма изящную идею [13]. Он предположил, что распределение доноров по узлам металлической подрешетки хаотическое, а вследствие кулоновского взаимодействия между заряженными донорами, доля которых $N_{\text{Fe}^{3+}}/N_{\text{Fe}}$ мала, возникает корреляция их пространственного расположения: положительные заряды образуются на тех донорах, которые дальше один от другого. В пределе $N_{\text{Fe}} \gg N_{\text{Fe}^{3+}} \simeq n$ и при низких температурах ионизованные доноры образуют упорядоченную структуру (сверхрешетку) — локализованный вигнеровский кристалл заряженных ионов. Разумеется, если все хаотически расположенные доноры ионизованы, упорядочение не возникает, так как положения доноров фиксированы. В [13] предполагалось, что резонансный уровень Fe очень узкий и, следовательно, можно пренебречь резонансным рассеянием свободных электронов. Как мы видели в предыдущем разделе, это предположение впоследствии было обосновано. Кроме того, считалось, что резонансное состояние достаточно локализовано, чтобы не образовалась примесная зона. Это предположение представляется разумным, так как радиус функции атомов Fe мал — порядка нескольких постоянных решетки.

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

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

где

$$A = \frac{1}{n\Omega} \sum_{i \neq j} \frac{\exp(-C|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2)$$

$n=N_{\text{Fe}^{3+}}$, Ω — объем кристалла, $C=n^{-1/3}/r_s=r_0/r_s$, r_0 — среднее расстояние между заряженными ионами, $r_s=(\hbar^2 \kappa / 4m_e^3)^{1/2} (\pi/3n)^{1/3}$ — радиус экранирования, κ — диэлектрическая постоянная, $\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_i/r_0$, \mathbf{R}_i — координаты заряженных доноров. Разность энергий между упорядоченным и неупорядоченным состояниями системы ионизованных доноров определяется разностью безразмерных величин A , зависящих от пространственного распределения этих доноров. Для хаотического распределения можно (2) усреднить по \mathbf{r}_j для данного \mathbf{r}_i и получить

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

Для упорядоченного расположения ионизованных доноров в форме решетки Бравэ из (2) получается

$$A_{\text{latt}} = \sum_{n \neq 0} \frac{\exp(-Cr_n)}{r_n}, \quad (4)$$

где \mathbf{r}_n — вектор трансляции решетки Бравэ. Разность $A_{rd} - A_{\text{latt}}$ была рассчитана в [13] численно для нескольких решеток Бравэ. Самая низкая энергия соответствует ОЦК решетке, но различие энергий для разных решеток намного меньше средней разности $\epsilon_{rd} - \epsilon_{\text{latt}}$, которая в расчете на один ион Fe^{3+} для $n=5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $\kappa=20$, $m=7 \cdot 10^{-2} m_0$ ($C=r_0/r_s \simeq 1.27$) составляет $\simeq 12.5$ мэВ $\simeq \simeq 145$ К.

Температура T_0 , при которой система ионизованных доноров становится коррелированной, оценена в [13] из сравнения свободных энергий для регулярной решетки $n\Omega\epsilon_{\text{latt}}$ и для неупорядоченной структуры $n\Omega[\epsilon_{rd} - k_B T \ln(N_{\text{Fe}}/n)]$ (в последней, как мы видим, учитывается энтропийный член):

$$T_0 \approx \frac{1}{k_B} (\epsilon_{rd} - \epsilon_{\text{latt}}) \left[\ln \left(\frac{N_{\text{Fe}}}{n} \right) \right]^{-1} = \left(\frac{e^2 n^{1/3}}{2k_B \alpha} \right) (A_{rd} - A_{\text{latt}}) \left[\ln \left(\frac{N_{\text{Fe}}}{n} \right) \right]^{-1}. \quad (5)$$

Согласно расчету [13], типичные значения $(A_{rd} - A_{\text{latt}}) = 1 \div 3$. Для параметров $\alpha = 20$, $m = 0.07m_0$, $n = 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $N_{\text{Fe}} = 1.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x \approx 0.01$) радиус экранирования $r_s = 4.6 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, $C = 1.2$ п, согласно (5), $T_0 \approx 45 \text{ К}$. Автор [13] резонно замечает, что даже при $T \rightarrow 0 \text{ К}$ сверхрешетка ионизованных доноров будет, как правило, существенно дефектна (деформирована) из-за наличия в образце некоторого числа мелких доноров, которые все ионизованы и хаотически распределены.

Важным следствием упорядочения заряженных примесей должны быть ослабление рассеяния электронов на них и, следовательно, увеличение подвижности электронов и уменьшение температуры Дингла. Это должно происходить потому, что акт рассеяния теперь приобретает когерентный характер, тогда как лишь некогерентное рассеяние вносит вклад в релаксацию импульса. При этом ослабление рассеяния должно иметь место лишь при низких температурах, когда тепловые флуктуации не в состоянии разрушить порядок; доминирует рассеяние на позах примеси только при $N_{\text{Fe}} \gg N_{\text{Fe}}^*$, поскольку при меньших концентрациях N_{Fe} все доноры ионизованы и, значит, хаотично распределены.

4. *Температура упорядочения T_0^** . Авторы [8] предложили свой способ определения некоторой величины T_0^* , которую они отождествляют с температурой упорядочения системы заряженных доноров. Этот способ основан на вычислении времени релаксации импульса электронов τ для рассеяния на ионах примеси и сравнении полной подвижности μ , в расчете которой учитывается и рассеяние на фононах, с измеренной величиной μ .

Пусть заряженные доноры образуют несовершенную решетку, в которой $\Delta \mathbf{r}_i$ — случайные отклонения узлов решетки от строго периодических положений \mathbf{R}_i . Предполагается, что длина векторов $\Delta \mathbf{r}_i$ описывается гауссовым распределением $\sim \exp(-\Delta r^2/\sigma^2)$, где σ — среднее смещение заряженного донора Fe от идеального положения в гипотетической строго периодической решетке. Теперь нетрудно получить выражение для времени релаксации импульса τ_k параболической зоны при рассеянии на экранированном кулоновском потенциале ионов, образующих регулярную решетку с гауссовым беспорядком,

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{4me^4}{3\pi\hbar^2 \epsilon^3} \int_0^{2k_F} [1 - \exp(-q^2\sigma^2)] \frac{q^3 dq}{(q^2 + r_s^{-2})^2}, \quad \mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'. \quad (6)$$

В формуле (6) оставлен только член, описывающий некогерентную часть рассеяния (рассеяния на хаотически расположенных ионизованных донорах). Член, характеризующий когерентное (брегговское) рассеяние на регулярной решетке, равен нулю, так как вектор $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ должен равняться одному из векторов обратной решетки \mathbf{G}_m . Это исключает процессы рассеяния электронов с малыми импульсами $\hbar\mathbf{k}_F < \mathbf{G}_m$, которые наиболее существенны для рассеяния на кулоновском потенциале.

Из (6) видно, что, если $\sigma \rightarrow 0$, $\tau_k^{-1} \rightarrow 0$, т. е. электроны не рассеиваются на периодической системе ионизованных доноров. В противоположном случае совершенно хаотической совокупности примесей, т. е. для $\sigma \rightarrow \infty$, из (6) получается обычное выражение для времени релаксации импульса Брукса—Херринга. Используя (6) и времена релаксации для рассеяния на акустических, полярных и неполярных оптических фононах, авторы [8] подгоняли значения σ при каждой температуре таким образом, чтобы вычисленные и измеренные величины подвижности совпали. Пример вычисленного изменения $\sigma(T)$ для $x = 5 \cdot 10^{-4}$ показан на рис. 12. Штриховая линия соответствует среднему расстоянию $\langle r_{\text{Fe}} \rangle$ между донорами. Видно, что σ меньше $\langle r_{\text{Fe}} \rangle$ лишь при $T < 150 \text{ К}$,

причем значения σ при низких температурах сравнимы с $\langle r_{Fe} \rangle$ (при 4.2 K $\sigma/\langle r_{Fe} \rangle \approx 0.5$, как и в случае $x=1 \cdot 10^{-3}$). Это свидетельствует о том, что порядок, требуемый для объяснения увеличения подвижности, далеко не идеальный.

Температура T_0^* , при которой $\sigma = \langle r_{Fe} \rangle$, определяется в [8] как температура упорядочения системы ионизованных доноров. Зависимость T_0^* от $\ln [N_{Fe^3+}/n]^{-1}$ для разных образцов, по мнению авторов [8], примерно линейна (рис. 13) в соответствии с формулой (5) для T_0 .

5. Влияние на подвижность колебаний и неидеальности вигнеровской решетки зарядов. Аблязов и Эфрос [17] предложили количественную интерпретацию аномалии подвижности электронов в HgFeSe . Согласно [17], при достаточно

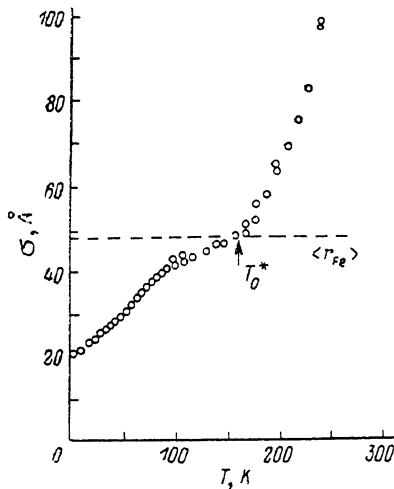


Рис. 12. Изменение σ с температурой для $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ с $x=0.0005$ [8].

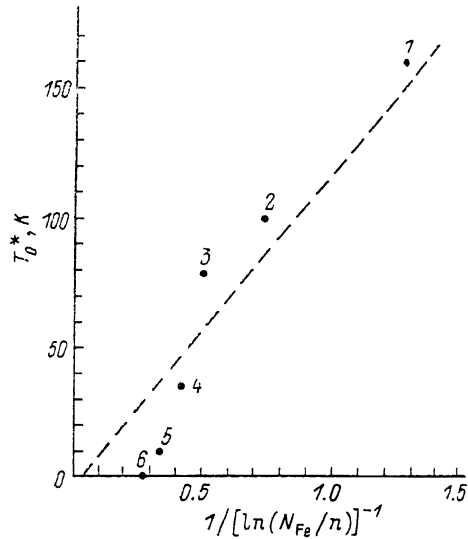


Рис. 13. Зависимость T_0^* от соотношения между концентрациями электронов и атомов железа [8].

$x \cdot 10^3$: 1 — 0.05, 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 0.3, 5 — 0.5, 6 — 1.0.

высоких температурах подвижность ограничивается колебаниями вигнеровской решетки зарядов, а при низких — неидеальностью этой решетки, обусловленной случайным распределением атомов железа.

Авторы [17] рассматривают три температурные области. При температурах, превышающих энергию кулоновского взаимодействия зарядов (на среднем расстоянии) $e^2 (N_{Fe^{3+}})^{1/3}/\epsilon$, концентрация заряженных центров $N_{Fe^{3+}}$ в каждой точке флуктуирует во времени, поскольку электроны, совершая тепловое движение, переходят с узла на узел. Вероятность заселения всех доноров электронами слабо зависит от окружения и близка к $1-c$, где $c = N_{Fe^{3+}}/N_{Fe}$. Корреляция заряда в этом случае напоминает корреляцию в слабо неидеальной плазме. Электроны рассеиваются на гауссовых флуктуациях концентрации зарядов Fe^{3+} , размер которых превышает среднее расстояние между зарядами. С помощью вычисленного коррелятора флуктуаций зарядов Fe^{3+} авторы [17] нашли подвижность электронов

$$\mu = \mu_0 [\ln(1+b) - cb/(1+b)]^{-1}, \quad (7)$$

$$\mu_0 = \frac{3\pi}{2} \frac{\hbar^2 \chi^2}{m^2 e^3}, \quad b = 4k_F^2 r_s^2 = T/T_k (1-c), \quad T_k = (9\pi)^{-1/3} e^2 n^{1/3} / \chi. \quad (8)$$

Радиус корреляции $r'_c = [\chi k_B T / 4\pi e^2 n (1-c)]^{1/2}$ в случае $k_B T < \epsilon_F$ меньше радиуса электронного экранирования r_s . Множитель $(1-c)$ в выражении для r'_c описывает тот факт, что при малых c концентрация экранирующих носителей равна n , а при $c \rightarrow 1$ она равна $(1-c)n$. Для $\chi=20$ температура $T_k \approx 47 \text{ K}$, для $\chi=29.7$ $T_k \approx 32 \text{ K}$. Таким образом, подвижность логарифмически возрастает при понижении температуры.

В области $T \ll T_k$ система ионов Fe^{3+} представляет собой сильно коррелированную вигнеровскую жидкость. Ни при какой температуре жидкость не превращается в кристалл из-за хаотического распределения доноров по кристаллу. Можно, однако, полагать, что при $T \ll T_k$ и $N_{\text{Fe}} \gg N_{\text{Fe}^{3+}}$ ближний порядок в расположении зарядов Fe^{3+} мало отличается от кристаллического. В области $T \ll T_k$ амплитуда тепловых блужданий заряда по атомам железа в окрестности данного узла, фиксированного расположением соседних зарядов мала по сравнению со средним расстоянием между зарядами. В таких условиях можно полагать [17], что электроны рассеиваются на диполях. Отрицательный полюс каждого диполя соответствует узлу идеальной вигнеровской решетки, положительный — заряду Fe^{3+} , блуждающему в окрестности данного узла. Подвижность, лимитированная рассеянием на системе диполей со случайно ориентированными моментами (считается, что моменты соседних диполей не коррелированы друг с другом), определяется выражением

$$\mu = \mu_0 [4Dk_F^2 \bar{r}^2(T)]^{-1}, \quad (9)$$

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

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

$$\bar{r}^2(T) = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \frac{T}{T_k} n^{-2/3}. \quad (10)$$

Стоит заметить, что при $c \rightarrow 0$ $\bar{r}^2 = 9r_s'^2$. Для подвижности в интервале сравнительно высоких температур в области $T \ll T_k$ имеем

$$\mu = \mu_0 \left[D \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \frac{T}{T_k} n^{-2/3} \right]^{-1}. \quad (11)$$

Из (10) видно, что $(\bar{r}^2)^{1/2}$ сравнивается со средним расстоянием между донорами при $T \sim T_k c^{3/2} \equiv T_k'$. В интервале более низких температур, т. е. при $T \ll T_k'$, пространственное распределение ионов Fe^{3+} соответствует минимуму энергии. Для малых c и $T \ll T_k$ в [17] найдено

$$\bar{r}^2 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \Gamma\left(\frac{5}{3}\right) N_{\text{Fe}}^{-2/3}. \quad (12)$$

Подставляя (12) в (9), получаем для области $T \ll T_k'$

$$\mu = \mu_0 \left[4D \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \Gamma\left(\frac{5}{3}\right) N_{\text{Fe}}^{-2/3} \right]^{-1}. \quad (13)$$

Таким образом, в области $T \ll T_k$ μ не зависит от T и растет пропорционально $c^{1/3}$. Это связано с уменьшением роли случайного характера распределения примесных атомов при возрастании их концентрации.

В работе [17] рассчитаны также подвижности электронов для непараболической зонной структуры БП HgFeSe . Чтобы сравнить результаты расчета с экспериментом, авторы [17] построили интерполяционную формулу для

подвижности, сшивающую при $T \sim T_k$ формулы для областей $T > T_k$ и $T < T_k$. При этом пришлось ввести некий подгоночный параметр β . Другой подгоночный параметр μ^* введен при учете рассеяния на нейтральных центрах, не зависящего от температуры. Подвижность в этом случае записывается в виде

$$\mu_H(x) = \frac{\mu^*}{x(1-x)}. \quad (14)$$

С экспериментальными значениями подвижности сравнивались интерполяционные величины

$$\mu_{\text{ввт}}(x, T) = [\mu^{-1}(T, \beta) + \mu_H^{-1}(x)]^{-1}, \quad (15)$$

где $\mu(T, \beta)$ — подвижность при рассеянии на коррелированной системе ионов Fe^{3+} [для параболической зоны формула для $\mu(T, \beta)$ имеет вид (7), где b следует заменить некоторым выражением, содержащим T и параметр β]. Анализ показал, что параметр μ^* изменяется от $8 \cdot 10^9 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при $c = 6 \cdot 10^{-3}$ до $3 \times 10^9 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при $c = 1 \cdot 10^{-2}$. Результаты расчета [17] сопоставлены с измеренными температурными зависимостями подвижности электронов [8] для семи образцов с $5 \cdot 10^{-4} \leq x \leq 5 \cdot 10^{-2}$. При этом из экспериментальных значений был вычтен рассчитанный в [12] вклад фононного рассеяния. В итоге получено удовлетворительное согласие расчета с экспериментом при значении $\beta = 0.02$ и приведенной выше вариации μ^* с c .

Идея авторов [17] объяснения аномалии температурной зависимости подвижности электронов $\mu(T)$ в $\text{HgSe} : \text{Fe}$ тем, что величина μ ограничивается при высоких температурах тепловыми колебаниями регулярной решетки зарядов, а при низких — неидеальностью этой решетки, обусловленной случайным расположением атомов примеси, не вызывает возражений. Неубедительными представляются количественная интерпретация найденных из измерений зависимостей $\mu(T)$ и полученное согласие рассчитанных и экспериментальных кривых $\mu(T)$, поскольку при этом использовались два подгоночных параметра μ^* и β .

6. *Анализ модели упорядочения.* Работа Мисельского [13] широко используется (и нередко некритично) для количественной интерпретации результатов различных измерений ПМП HgFeSe . Дошло до того, что авторы [18] интерпретируют возрастание подвижности электронов при понижении температуры в другом ПМП — HgMnTe , где ситуация совершенно отличная от HgFeSe (там широкая акцепторная зона, отщепленная от валентной зоны), как проявление «вигнеровской кристаллизации ионов». Вместе с тем необходимо отметить, что реализация интересной идеи Мисельского в работе [13] о кристаллизации заряженных доноров Fe^{3+} в HgFeSe не лишена недостатков. Это важно иметь в виду при анализе, особенно количественном, результатов многочисленных измерений физических свойств кристаллов HgFeSe .

Прежде чем говорить о конкретных недостатках работы [13], необходимо обратить внимание на один важный факт, заставляющий думать, что следует с определенной степенью осторожности применять идею упорядочения системы ионов Fe^{3+} в HgFeSe для количественной интерпретации экспериментальных данных. Оценим отношение среднего расстояния между заряженными донорами $r_0 \approx n^{-1/3}$ к радиусу экранирования r_s . Для значений параметров $m = 0.07m_0$, $\alpha = 20$, $n = 4.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ находим $(r_0/r_s) \approx 1.3$ (для выбранного в [13] значения $n = 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что выше максимальной концентрации электронов HgFeSe ($r_0/r_s) \approx 1.2$). В такой ситуации, когда $r_s \ll r_0$ и экранирование ослабляет кулоновское взаимодействие между ионами Fe^{3+} , по-видимому, трудно ожидать формирования строго регулярной решетки заряженных доноров. Можно говорить лишь о большей или меньшей степени упорядочения систем ионов Fe^{3+} (скажем, образования островков регулярной решетки).

И все же примем гипотезу Мисельского об образовании упорядоченной структуры ионов Fe^{3+} и обратимся к оценке основной характеристики модели — температуры упорядочения T_0 . Нам представляется, что эта оценка (5), сделанная автором [13], не может претендовать на большую точность. Так, в [13], в частности, полагается, что свободная энергия ϵ_{latt} регулярной решетки ионов

Fe^{3+} одинакова при всех температурах и равна энергии при $T=0$. Тем самым при вычислении ϵ_{latt} игнорируется вклад от переходов ионов Fe^{3+} при конечной температуре из позиций регулярной решетки в неупорядоченно расположенные узлы остальной части кристалла (т. е. по существу миграции «дырок» по кристаллу при $T \neq 0$).

Необходимо, кроме того, отметить, что выражение (5) для T_0 получено в [13] в приближении $N_{\text{Fe}} \gg n$. Если неравенство $N_{\text{Fe}} \gg n$ не выполняется, то выражение для энтропии $S = -k_B n \ln(N_{\text{Fe}}/n)$, использованное в [13], нужно заменить следующим:

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

Здесь энтропия определена обычным способом как логарифм числа различных перестановок n ионов по N_{Fe} узлам: $S = k_B \ln \frac{N_{\text{Fe}}!}{(N_{\text{Fe}} - n)! n!}$. Тогда

$$T_0 = - \frac{1}{k_B} \frac{n(\epsilon_{\text{rad}} - \epsilon_{\text{latt}})}{(N_{\text{Fe}} - n) \ln \left(1 - \frac{n}{N_{\text{Fe}}} \right) + n \ln \left(\frac{n}{N_{\text{Fe}}} \right)}. \quad (16)$$

В таблице сопоставлены величины T_0 , вычисленные для нескольких концентраций N_{Fe} по формулам (5) и (16), со значениями температур T^* [8], при

$N_{\text{Fe}}, \text{см}^{-3}$	α	$T_0, \text{К}$		$T_0^*, \text{К} [8]$	$T^*, \text{К} [8]$
		(5)	(16)		
$\approx 8 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{-4}$	≈ 308	≈ 135	≈ 160	$\approx 100 \div 105$
$\approx 1.5 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{-3}$	≈ 132	≈ 76	≈ 100	$\approx 80 \div 90$
$\approx 5 \cdot 10^{19}$	$3 \cdot 10^{-3}$	≈ 63	≈ 45	≈ 35	$\approx 65 \div 75$
$\approx 8 \cdot 10^{19}$	$5 \cdot 10^{-3}$	≈ 52	≈ 40	≈ 10	$\approx 60 \div 65$
$\approx 1.5 \cdot 10^{20}$	$1 \cdot 10^{-2}$	≈ 43	≈ 33	0	$\approx 35 \div 40$
$\approx 5 \cdot 10^{20}$	$3 \cdot 10^{-2}$	≈ 31	≈ 26	*	

Примечание. * Кривые $\mu(T)$ для $\alpha \geq 3 \cdot 10^{-2}$ лежат ниже кривой для $\alpha = 3 \cdot 10^{-4}$ во всем интервале $4.2 \leq T \leq 300 \text{ К}$.

которых кривые $\mu(T)$ для каждой концентрации N_{Fe} сливаются (пересекаются) с кривой $\mu(T)$ для $N_{\text{Fe}} \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (значения T^* определялись по графикам $\mu(T)$ из [8] с точностью $5 \div 10 \text{ К}$). В таблице приведены также вычисленные в [8] значения T_0^* (рис. 12).

Для концентрации $N_{\text{Fe}} = 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($\alpha \approx 4 \cdot 10^{-4}$) [при такой концентрации подвижность μ заметно выше, чем при $N_{\text{Fe}} \approx n \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (рис. 7), т. е. аномалия подвижности $\mu(N_{\text{Fe}})$ уже проявляется], согласно формуле Мисельского (5), $T_0 \approx 795 \text{ К}$, а, согласно (16), $T_0 \approx 270 \text{ К}$. Интерполяция кривых $\mu(T)$ (рис. 8) для $N_{\text{Fe}} \approx 8 \cdot 10^{18}$ и $\approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ показывает, что для $N_{\text{Fe}} = 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ $T^* \sim 100 \text{ К}$, т. е. заметно меньше вычисленных значений T_0 .

Как видно из таблицы, в целом можно говорить о качественном согласии между вычисленными значениями температур упорядочения ионов Fe^{3+} T_0 и экспериментальными величинами T^* . Заметные расхождения между значениями T_0 и T^* для малых концентраций $N_{\text{Fe}} \leq 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ могут быть обусловлены в первую очередь тем, что при уменьшении отношения $N_{\text{Fe}^{2+}}/N_{\text{Fe}^{3+}}$ степень порядка в системе ионов Fe^{3+} должна уменьшаться (при малых $N_{\text{Fe}^{2+}}/N_{\text{Fe}^{3+}}$ можно, по-видимому, говорить лишь об образовании «островков порядка»), а в пределе, когда все атомы железа в кристалле трехкратно заряжены, совокупность ионов Fe^{3+} будет целиком разупорядочена. Естественно, в таких условиях нельзя ожидать согласия расчета [13] с опытом. Кроме того, не следует

¹ Выражение (16) переходит в (5) в пределе $N_{\text{Fe}} \gg n$.

забывать о приближенном характере теории: 1) энергия экранированного кулоновского взаимодействия может обусловить упорядочение заряженных центров, если расстояние между последними r_0 меньше радиуса экранирования r_s ; на опыте, как мы видели, $r_0 \geq r_s$; 2) не известна погрешность вычисления свободной энергии $\varepsilon_{\text{latt}}$ (а значит, и T_0), связанная с игнорированием вклада от переходов ионов Fe^{3+} при $T \neq 0$ из узлов регулярной решетки в узлы остальной части кристалла.

Заметим, что если величина T^* действительно определяется упорядочением системы ионов Fe^{3+} , то роль этого упорядочения сказывается на рассеянии электронов вплоть до концентраций $N_{\text{Fe}} \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, ибо лишь при $N_{\text{Fe}} > 5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ подвижность μ в HgFeSe при 4.2 К становится меньше, чем в HgSe (рис. 7). Уменьшение подвижности в области концентраций $N_{\text{Fe}} > 1.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (рис. 7), скорее всего, вызвано сплавным рассеянием, а при достаточно больших N_{Fe} и увеличением числа междоузельных атомов.

Итак, анализ известных экспериментальных данных и, в частности, сопоставление вычисленных температур T_0 разрушения порядка в расположении ионов Fe^{3+} с экспериментальными величинами T^* , при которых исчезает аномалия подвижности, позволяют думать, что идея формирования регулярной решетки ионов трехвалентного железа в кристаллах HgFeSe имеет право на жизнь — она дает возможность объяснить эту аномалию. Альтернативной интерпретации зависимостей $\mu(N_{\text{Fe}}, T)$ пока не видно.

Так, например, попытка объяснить аномалию подвижности с помощью гипотезы «залечивания» вакансий в HgSe ионами железа оказалась неплодотворной. Действительно, предположим, что при $N_{\text{Fe}} > N_{\text{Fe}}^*$ ионы железа, заполняя вакансии, уменьшают тем самым число рассеивающих центров. Это означает, что мы считаем вакансии основными центрами рассеяния электронов. Но как тогда объяснить тот факт, что при $N_{\text{Fe}} < 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ зависимости $\mu(N_{\text{Fe}}, T)$ вполне удовлетворительно описываются теорией Брукса—Херринга, в которой число рассеивающих центров принимается равным числу ионов Fe^{3+} ? Значит, при $N_{\text{Fe}} < N_{\text{Fe}}^*$ вакансии не играют определяющей роли в рассеянии и ни о каком залечивании здесь не может быть речи. Это утверждение согласуется с известным фактом, что в образцах HgSe , не отожженных специально в парах ртути, число рассеивающих центров (собственных дефектов) $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, нет оснований полагать, что залечивание вакансий в HgSe атомами железа может заметно повлиять на величину подвижности электронов.

Несмотря на то что идея об упорядочении ионов Fe^{3+} позволяет качественно интерпретировать ряд особенностей физических свойств кристаллов HgSe , легированных железом, хотелось бы сделать еще одно критическое замечание в адрес модели кристаллизации. Экспериментальные значения температуры исчезновения аномалии подвижности $T^* \sim 100 \text{ К}$ представляются чрезмерно высокими для температуры упорядочения системы ионов Fe^{3+} , поскольку при этом $k_B T \sim (\varepsilon_{i,d} - \varepsilon_{\text{latt}})$. Чаще всего решетка начинает плавиться при температурах, много меньших энергии, требуемой для перехода упорядоченной системы в неупорядоченное состояние (здесь это $\varepsilon_{i,d} - \varepsilon_{\text{latt}}$). Так, например, вигнеровская электронная решетка разрушается при температурах, на 2 порядка меньших энергии связи электронов в решетке (см. [19]). Разумеется, рассматриваемая ситуация кристаллов HgFeSe существенно отличается от случая электронного кристалла, но все же факт образования регулярной решетки ионов Fe^{3+} следует признать необычным.

В заключение считаю необходимым остановиться на работе Мэйни и Андерсона [18], которые на БП $p\text{-HgMnTe}$ наблюдали возрастание подвижности электронов μ в ≈ 1.5 раза при понижении температуры от $\approx 10 \text{ К}$ до 4.2 К. Концентрация дырок, оцененная по эффекту Холла и поперечному магнитосопротивлению, примерно равна концентрации электронов, найденной из осцилляций Шубникова—де-Гааза, и составляет $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Наблюдаемое возрастание μ авторы [18] по аналогии с кристаллами HgFeSe объясняют пространственным упорядочением понизованных акцепторов,² концентрация которых

² Авторы [18] считают важным подтверждением предположения об упорядочении ионизованных акцепторов якобы обнаруженную ими активационную зависимость сопротивления

$N_A^- \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ много меньше полной концентрации акцепторов. Такая интерпретация зависимости $\mu(T)$ представляется совершенно неубедительной. Действительно, для $N_A^- \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ энергия кулоновского взаимодействия между заряженными акцепторами, величина которой и определяет возможность упорядочения, $\epsilon_{\text{int}} \approx e^2 (N_A^-)^{1/3} / \kappa \approx 0.7 \text{ мэВ} \approx 6 \text{ К}$. В исследованных авторах [18] образцах $N_A^- \ll N_A \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. При таких значениях N_A акцепторная зона если и не слита с валентной зоной (от которой она отщеплена), то обладает достаточно большой шириной Δ — от 3 до 8 мэВ. Это коренным образом отличает ситуацию в HgMnTe от таковой в HgFeSe, где резонансный донорный уровень узкий. Из сказанного следует, что кинетическая энергия электронов в акцепторной зоне $\epsilon_k \sim \Delta$ значительно превосходит энергию взаимодействия ϵ_{int} между заряженными акцепторами и ни о каком упорядочении не может быть и речи. Кроме того, температуры опыта $4.2 \div 10 \text{ К}$ сравнимы с ϵ_{int} , и если бы порядок и возник, то тепловые флуктуации разрушили бы его.

Уменьшение подвижности μ с ростом температуры в БП HgMnTe и HgCdTe интерпретировалось, на наш взгляд, вполне удовлетворительно, например, в [20, 21] на основе предположения о распаде донорно-акцепторных пар и увеличения таким образом числа заряженных рассеивающих центров.

Список литературы

- [1] Ляпилин И. И., Цидильковский И. М. // УФН. 1985. Т. 146. В. 1. С. 35—72.
- [2] Brandt N. B., Moshchalkov V. V. // Adv. Phys. 1984. V. 33. N 3. P. 193—256.
- [3] Reifenberger R., Kossut J. // J. Vac. Sci. Techn. A. 1987. V. 5. N 5. P. 2995.
- [4] Mycielski A. // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. N 8. P. 3279—3284.
- [5] Mycielski A., Dzwonkowski P., Kowalski B., Ortowski B., Dobrowolski M., Arciszewska M., Dobrowolski W., Baranowski J. // J. Phys. C. 1986. V. 19. N 19. P. 3605—3613.
- [6] Dobrowolski W., Dybko K., Mycielski A., Mycielski J., Wrobel J., Piechota S., Palczewska M., Szymezak H., Wiliasowski Z. // Proc. 18 Int. Conf. Phys. Semicond. / Ed. by D. Engström. Singapore, 1987. V. 2. P. 1743—1746.
- [7] Dobrowolski W., Dybko K., Skierbiszewski C., Suski T., Litwin-Staszewska E., Miotkowska S., Kossut J., Mycielski A. // Proc. 19 Int. Conf. Phys. Semicond. / Ed. by W. Zawadzki. Warsaw, 1988. V. 2. P. 1247—1254.
- [8] Pool F., Kossut J., Debska U., Reifenberger R. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 8. P. 3900—3909.
- [9] Miller M., Reifenberger R. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 6. P. 4120—4126.
- [10] Глузман Н. Г., Сабирзянова Л. Д., Цидильковский И. М., Паранчич Л. Д., Паранчич С. Ю. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 11. С. 1994—1997.
- [11] Глузман Н. Г., Сабирзянова Л. Д., Цидильковский И. М., Паранчич Л. Д., Паранчич С. Ю. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 1. С. 94—98.
- [12] Dietl T., Szymanska W. // J. Phys. Chem. Sol. 1978. V. 39. N 10. P. 1041—1057.
- [13] Mycielski J. // Sol. St. Commun. 1986. V. 60. N 2. P. 165—168.
- [14] Dietl T. // Japan. J. Appl. Phys. 1987. V. 26 (Suppl. 3). P. 1907.
- [15] Lenard A., Dietl T., Sawicki M., Dybko K., Dobrowolski W., Skoskiewicz T., Plesiewicz W., Mycielski A. // Acta Phys. Polon. 1989. V. 75. N 2. P. 249—252.
- [16] Swiatek K., Dietl T., Wilamowski Z., Kossut J. // Acta Phys. Polon. A. 1989. V. 75. N 2. P. 253—256.
- [17] Аблязов Н. Н., Эфрос А. Л. // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. В. 4. С. 1450—1458.
- [18] Mani R. G., Anderson J. R. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 5. P. 3354—3361.
- [19] Цидильковский И. М. // УФН. 1987. Т. 152. В. 4. С. 583—622.
- [20] Брандт Н. Б., Цидильковский И. М., Мошалков В. В., Поникаров Б. Б., Скрбек Л., Талденков А. Н., Чудинов С. М. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 1. С. 18—23.
- [21] Брандт Н. Б., Мошалков В. В., Орлов А. О., Скрбек Л., Цидильковский И. М., Чудинов С. М. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. В. 3. С. 1059—1074.

Институт физики металлов УрО АН СССР
Свердловск

Получен 12.09.1989
Принят к печати 16.10.1989

$R(T)$ и подвижности $\mu(T)$ при $T < 10 \text{ К}$. Нельзя, однако, признать подобную трактовку корректной, т. е. полагать $R \sim \exp(-\epsilon_A/k_B T)$, поскольку найденная из зависимости $\ln R(1/T)$ энергия активации $\epsilon_A \leq 0.1 \text{ мэВ}$ меньше $k_B T$ в исследованном интервале температур $2 \div 10 \text{ К}$.