

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

© И.Г. Кулеев

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

(Поступила в Редакцию 11 августа 1997 г.)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

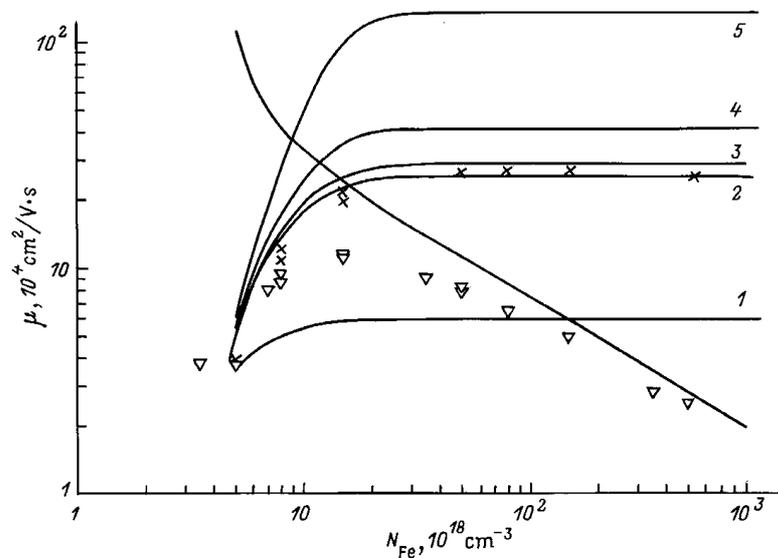
$$\Phi_c(k_F) = 2 \int_0^1 \frac{x^3 S(2k_F x)}{(x^2 + b_s^{-1})^2} dx, \quad (3)$$

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

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

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

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



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

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

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

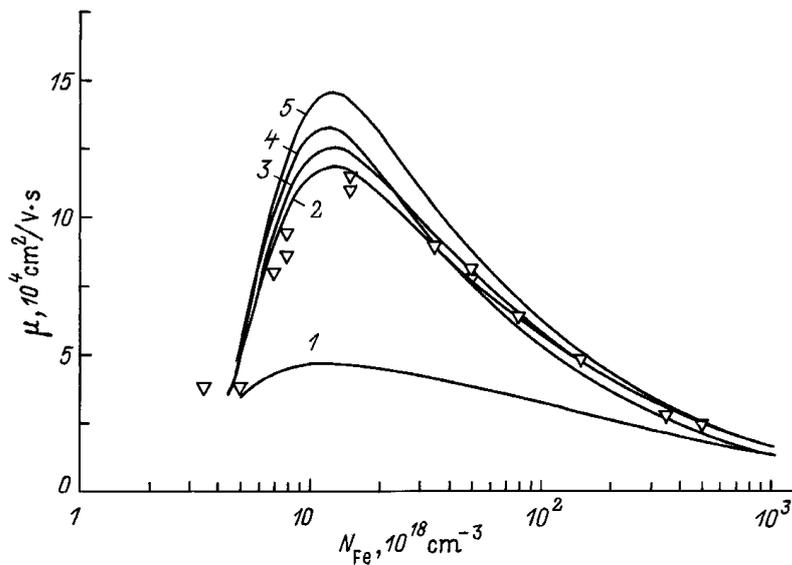
ории Бернала [15], для дефектной ГПУ-упаковки  $\eta \approx 0.64$ . Рассчитанные значения  $\eta$  для решеток типа ПКР и ОЦК составляют соответственно 0.52 и 0.68. Тем не менее это не означает, что в системе твердых сфер может реализоваться одна из перечисленных выше решеток. Поскольку при  $\eta >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

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

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

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

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



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

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

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

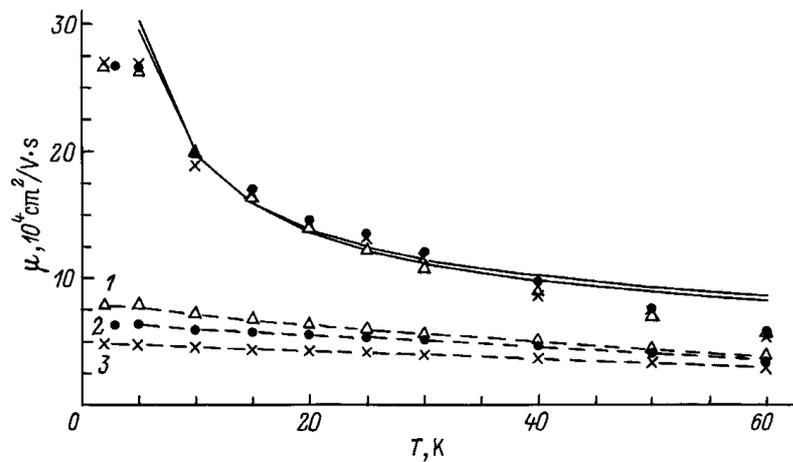
Температурная зависимость подвижности электронов  $\mu(T)$  в кристаллах  $\text{HgSe}:\text{Fe}$  рассматривалась в работах [18–20]. Авторы [18] исходили из модели ВК ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и проанализировали влияние неидеальности и колебаний вигнеровской решетки ионов  $\text{Fe}^{3+}$  на подвижность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

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

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

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

где  $\xi_c$  — корреляционная длина, характеризующая размер области упорядочения. Температурная зависимость



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

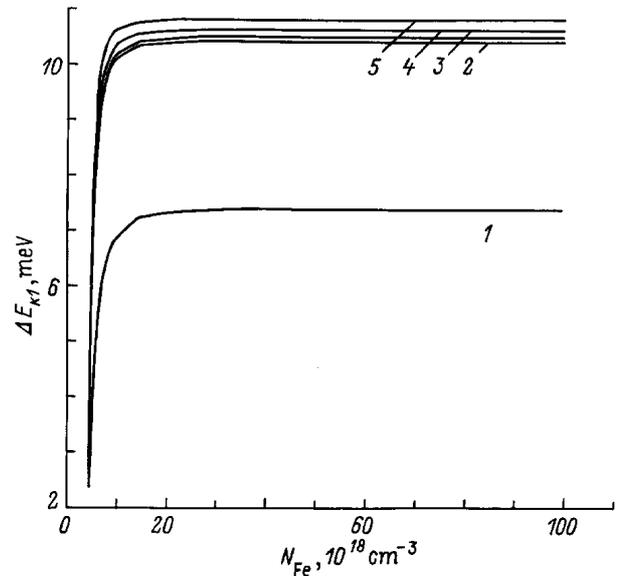
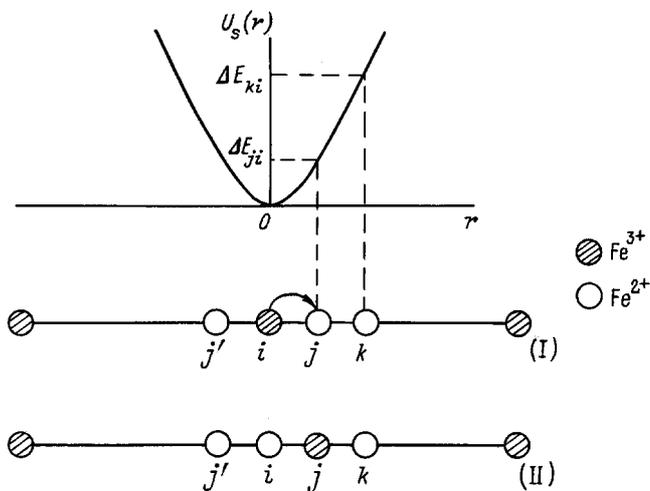


Рис. 4. Зависимости величин  $\Delta E_{k1}$  от  $N_{\text{Fe}}$  для трех типов упорядочения заряженных центров. 1 — для СКГ ( $\eta_\infty = 0.125$ ), 2 и 3 — для СКЖ ( $\eta_\infty = 0.45$  и  $0.47$ ), 4 и 5 — для ВК ( $\eta_\infty = 0.52$  и  $0.64$ ).

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Список литературы

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