

**ОСЛАБЛЕНИЕ РАССЕЯНИЯ ФОНОНОВ
ПРОСТРАНСТВЕННО-КОРРЕЛИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ «АНОМАЛИЯ» ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ
В КРИСТАЛЛАХ HgSe:Fe**

И. Г. Кулеев, А. Т. Лончаков, И. Ю. Арапова, Г. И. Кулеев*

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

Поступила в редакцию 30 июля 1997 г.

Экспериментально обнаружен и теоретически рассчитан новый эффект ослабления рассеяния фононов пространственно-коррелированной системой ионов железа в кристаллах HgSe:Fe. Проведены экспериментальные исследования термоэдс на образцах HgSe:Fe с различным содержанием примесей железа в интервале температур 7.5–60 К. Обнаружено, что при $T < 10$ К зависимость термоэдс от содержания примесей железа имеет необычный характер: с ростом содержания примесей железа величина $|\alpha(N_{\text{Fe}})|$ сначала до $N_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ убывает, затем возрастает, достигая максимума при $N_{\text{Fe}} \approx (1-2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, дальнейшее увеличение концентрации N_{Fe} приводит к монотонному убыванию величины термоэдс. Показано, что наблюдаемый рост термоэдс обусловлен ослаблением рассеяния фононов на пространственно-коррелированной системе ионов Fe^{3+} . Представлен теоретический анализ нового эффекта. Результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными.

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию явлений электронного переноса в кристаллах HgSe, легированных железом, обусловлен тем, что эти соединения обладают рядом необычных физических свойств [1–9]. Одной из наиболее впечатляющих «аномалий» является существенное увеличение подвижности электронов в области гелиевых температур при возрастании концентрации железа от $N_{\text{Fe}} = N^* = 4.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ до $N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [1]. Было показано [5–9], что аномальный характер зависимостей подвижности электронов и термомагнитных эффектов от содержания железа и температуры обусловлен образованием состояния со смешанной валентностью ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} на уровне Ферми и пространственным упорядочением положительных зарядов на ионах железа вследствие их кулоновского отталкивания. Поскольку при $N_{\text{Fe}} > N^*$ концентрация электронов проводимости и трехвалентных ионов железа стабилизируется, $n_e = N_{\text{Fe}}^{3+} = N^*$, с увеличением содержания железа возрастает концентрация $N_0 = N_{\text{Fe}} - N_{\text{Fe}}^{3+}$ нейтральных в решетке ионов Fe^{2+} , которые являются свободными местами для перераспределения d -дырок. При этом степень пространственного упорядочения ионов Fe^{3+} растет, рассеяние электронов проводимости ослабляется, а подвижность увеличивается. В работе [5] был предложен вариант модели короткодействующих корреляций, который позволил

* E-mail: kuleev@imp.uran.ru

количественно описать зависимости термогальваномагнитных эффектов от содержания железа и температуры [5–9].

Однако пространственное упорядочение ионов Fe^{3+} приводит не только к ослаблению рассеяния электронов, но и к изменению характера зависимости времени релаксации электронов τ от энергии ε . Проведенный в работе [6] анализ зависимости $\tau(\varepsilon)$ на основе модели короткодействующих корреляций [5] показал, что при переходе от области слабых ($N_0/N_{1+} \ll 1$, где $N_{1+} = N_{\text{Fe}^{3+}}$) к области сильных пространственных корреляций ($N_0/N_{1+} > 1$) знак производной $d\tau/d\varepsilon$ меняется с положительного на отрицательный, что приводит к изменению знаков эффектов Нернста–Эттингсгаузена с увеличением концентрации железа. Экспериментальные исследования [6, 7] подтвердили этот важный теоретический вывод.

До настоящего времени основное внимание уделялось исследованию свойств кристаллов HgSe:Fe , которые определяются, главным образом, процессами релаксации импульса электронов на коррелированной системе ионов Fe^{3+} , сплавном потенциале и т. д. [1–9]. Гораздо менее изученными оставались эффекты, обусловленные влиянием фоновой системы на явления электронного переноса в кристаллах HgSe , содержащих примеси железа со смешанной валентностью. Одним из таких эффектов является увлечение электронов фононами, которое играет существенную роль в поведении термоэлектрических и термомагнитных эффектов при низких температурах [6, 7, 10]. Здесь мы покажем, что рост степени упорядочения коррелированной системы ионов Fe^{3+} с увеличением содержания примесей железа в кристаллах HgSe:Fe приводит не только к ослаблению рассеяния электронов и изменению характера зависимости $\tau(\varepsilon)$ [6], но также и к эффекту ослабления рассеяния фононов на пространственно упорядоченной системе ионов Fe^{3+} . Будет показано, что этот эффект при достаточно низких температурах приводит к заметному росту величины термоэдс с увеличением концентрации N_{Fe} в интервале $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} < N_{\text{Fe}} < 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Следует отметить, что в этом же интервале концентраций железа наблюдается и аномальный рост подвижности электронов [1–3]. Как мы покажем ниже, это неслучайно, поскольку физической причиной обеих «аномалий» является пространственное упорядочение трехвалентных ионов Fe^{3+} в системе ионов железа со смешанной валентностью. Насколько нам известно, эффект ослабления фоновой релаксации на коррелированной системе заряженных центров ранее никем не рассматривался не только в бесщелевых полупроводниках HgSe , легированных переходными элементами, но и в других системах со смешанной валентностью.

Для экспериментального наблюдения этого эффекта необходимо, чтобы, во-первых, вклад эффекта увлечения электронов фононами в термоэдс $|\alpha_{ph}|$ преобладал над диффузионным вкладом $|\alpha_e|$, а, во-вторых, основным механизмом релаксации импульса фононов должен быть механизм рэлеевского рассеяния. Как показали исследования, проведенные в [7], эти условия выполняются в кристаллах HgSe:Fe в интервале температур $5 < T < 15$ К. В работе [7] была измерена величина термоэдс на образцах HgSe:Fe с различным содержанием железа в интервале температур $10 < T < 45$ К. Было показано, что температурные зависимости $|\alpha(T)|$ имеют характерные минимумы при $T_{min} = (20–30)$ К, и что при $T < T_{min}$ доминирует вклад фоновой увлечения $|\alpha_{ph}|$, величина которого определяется фоновой-электронным взаимодействием и механизмами релаксации импульса фононов. Было установлено, что механизм рэлеевского рассеяния фононов играет существенную роль в релаксации импульса фононов. Однако в [7] были исследованы только четыре образца с содержанием железа $N_{\text{Fe}} = (0; 0.1; 1; 40) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что не позволило авторам провести детальное изучение и обнаружить немонотонное поведение

$|\alpha(N_{\text{Fe}})|$. Ниже приводятся результаты измерений и количественный анализ зависимости термоэдс от температуры и содержания железа на более широком, чем в [7], наборе образцов HgSe:Fe.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерена зависимость термоэдс $\alpha(T)$ на восьми кристаллах HgSe:Fe с содержанием железа от нуля до $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ в интервале температур $7.5 < T < 60 \text{ К}$. Основные характеристики исследованных образцов (концентрация железа N_{Fe} , электронов n_e , подвижность μ) приведены в табл. 1. Средние размеры образцов составляли $8 \times 2.0 \times 0.8 \text{ мм}^3$. Измеряемая разность температур не превышала 10% от средней температуры образца. Как видно из табл. 1, для образцов 2 и 3 с $N_{\text{Fe}} < N^*$, у которых уровень Ферми расположен ниже донорного уровня железа, концентрация электронов превышает концентрацию железа. Это связано с наличием заряженных собственных дефектов, концентрация которых N_d в кристаллах HgSe:Fe обычно составляет $(1 \div 2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В этом случае концентрация электронов n_e равна полной концентрации заряженных центров $n_e = N_d + N_{1+} = N_i$. При $N_{\text{Fe}} > N^*$ уровень Ферми фиксирован на донорном уровне железа, и концентрация электронов не зависит от N_{Fe} .

Таблица 1

Номер образца	$N_{\text{Fe}}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$n_e, 10^{18} \text{ см}^{-3}$	$\mu, 10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с} (4.2 \text{ К})$	$N_i, 10^{18} \text{ см}^{-3}$
1	0.0	2.4	2.25	2.4
2	0.1	3.0	2.8	3
3	0.3	4.0	2.9	4.0
4	0.5	4.8	5.1	5.0
5	1.0	4.7	8.3	10.0
6	2.0	4.9	6.4	20.0
7	5.0	4.81	5.95	50.0
8	40.0	6.2	2.5	400.0

На рис. 1, 2 приведены зависимости абсолютной величины термоэдс $|\alpha|$ от температуры. Как видно из рисунков, кривые $|\alpha(T)|$ имеют минимумы. При $T > T_{\text{min}}$ величины термоэдс определяются, главным образом, электронным вкладом $|\alpha_e(T)|$, который монотонно убывает с уменьшением температуры. При $T < T_{\text{min}}$ основной вклад в термоэдс вносит эффект увлечения электронов фононами, и величина термоэдс увлечения $|\alpha_{ph}(T)|$ определяется механизмами релаксации фононов. С ростом концентрации примесей железа минимумы $|\alpha(T)|$ смещаются в область более низких температур, а величина $|\alpha(T)|$ уменьшается во всем температурном интервале для всех образцов за исключением образцов 5, 6 (см. рис. 2), для которых при понижении температуры величина $|\alpha(T)|$ возрастает значительно быстрее, чем для образца 4. Поэтому при $T < 11 \text{ К}$, значения термоэдс для кристаллов HgSe:Fe с содержанием железа $(1; 2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ становятся больше, чем для $N_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, хотя, казалось бы, рост концентрации примесей железа должен приводить к возрастанию рэлеевского рассеяния фононов, и

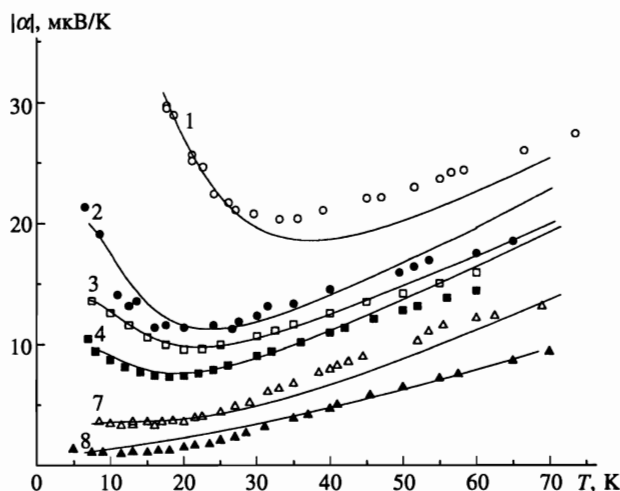


Рис. 1. Рассчитанные (линии) и экспериментальные (точки) зависимости абсолютной величины термоэдс от температуры в кристаллах HgSe:Fe с различным содержанием железа для образцов с номерами 1 (○), 2 (●), 3 (□), 4 (■), 7 (△), 8 (▲). Значения концентраций N_{Fe} и параметров фонового рассеяния приведены в табл. 1, 2 соответственно

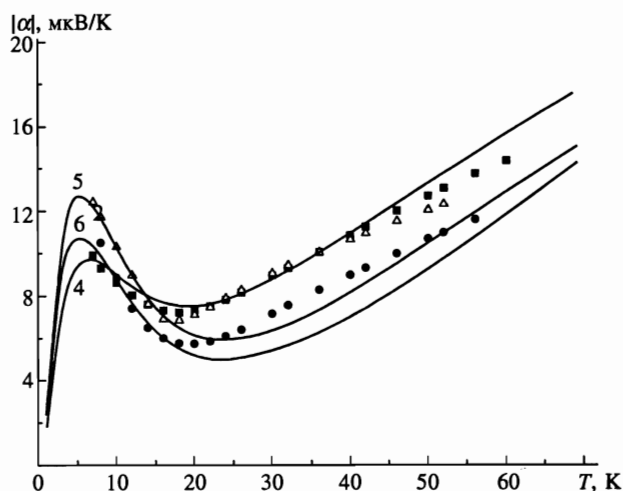


Рис. 2. Рассчитанные (линии) и экспериментальные (точки) зависимости абсолютной величины термоэдс от температуры для образцов с номерами 4 (■), 5 (△), 6 (●). Значения концентраций N_{Fe} и параметров фонового рассеяния приведены в табл. 1, 2 соответственно

величина термоэдс при фиксированной температуре должна уменьшаться с ростом концентрации рассеивающих центров. Тем более, что для остальных кристаллов такая зависимость имеет место: из рис. 1 видно, что при $T = 7.5$ К величина термоэдс при увеличении концентрации примесей железа от $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ до $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ уменьшается более чем в 20 раз, а при $T = 20$ К при переходе от образца 1 к образцу 8 более чем в 25 раз. Из этого следует, что при $T < 20$ К механизм рэлеевского рассеяния фононов

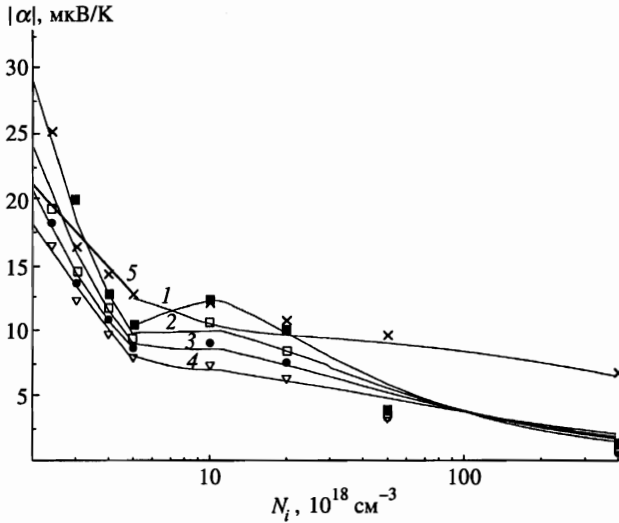


Рис. 3. Рассчитанные (линии) и экспериментальные (точки) зависимости абсолютной величины термоэдс от содержания железа при температурах $T = 7.5$ К (■, кривая 1), 10 К (□, 2), 12 К (●, 3), 15 К (▽, 4), 50 К (×, 5). Использованы средние значения параметров фононного рассеяния: $E_1 = 0.75$, $c_L = 0.1$, $c_H = 2$, $c_{R+} = 2$, $c_{R0} = 0.15$

играет существенную роль в релаксации импульса фононной системы и в значительной мере определяет величину вклада фононного увлечения в термоэдс.

Необычный характер поведения зависимости термоэдс $|\alpha|$ от содержания примесей железа при различных температурах виден на рис. 3. Концентрация N_i для образцов 1–3 равна концентрации заряженных центров, а для образцов 4–8 — концентрации железа N_{Fe} . Как видно из рис. 3, зависимость $|\alpha(N_i)|$ при $T < 12$ К является немонотонной: термоэдс $|\alpha(N_i)|$ с ростом N_i сначала убывает до значений $|\alpha_{min}| \sim 10$ мкВ/К при $N_i = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, затем увеличивается, достигая максимума $|\alpha_{max}| \approx 12.5$ мкВ/К при $N_{Fe} \approx (1 \div 2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, рост термоэдс в этом интервале концентраций составляет ≈ 2 мкВ/К, что в четыре раза превышает погрешность эксперимента. Дальнейшее увеличение содержания железа приводит к монотонному уменьшению величины $|\alpha(N_i)|$, что, очевидно, обусловлено ростом рэлеевского рассеяния на нейтральных в решетке ионах Fe^{2+} . Дело в том, что при $N_{Fe} > N^*$ уровень Ферми фиксирован на донорном уровне железа и с увеличением содержания примесей железа концентрация ионов Fe^{3+} остается постоянной, а возрастает только концентрация ионов Fe^{2+} . С увеличением температуры максимум на зависимости $|\alpha(N_i)|$ исчезает, хотя характерные изломы на кривых $|\alpha(N_i)|$ сохраняются вплоть до 20 К. При $T = 50$ К величина термоэдс определяется электронным вкладом и зависимость $|\alpha(N_i)|$ является монотонно убывающей.

Следует обратить внимание на тот факт, что зависимость величины термоэдс от концентрации железа при $T < 10$ К качественно подобна зависимости подвижности электронов $\mu(N_{Fe})$ [3]. Так же как $\mu(N_{Fe})$ термоэдс $|\alpha(N_{Fe})|$ с ростом N_{Fe} сначала убывает до концентрации $N_{Fe} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а затем возрастает, достигая максимума при $N_{Fe} = (1 \div 2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. При дальнейшем увеличении содержания железа подвижность и термоэдс монотонно убывают. При $N_{Fe} < 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ с ростом N_{Fe} возрастает

концентрация трехвалентных ионов железа и электронов проводимости. В результате подвижность и термоэдс уменьшаются по двум причинам: во-первых, из-за увеличения вероятности рассеяния электронов и фононов на ионах Fe^{3+} , во-вторых, вследствие повышения уровня Ферми и непараболичности зонной структуры HgSe:Fe . При $N_{\text{Fe}} > 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ с увеличением содержания железа возрастает концентрация нейтральных в решетке ионов Fe^{2+} , что приводит к уменьшению и $\mu(N_{\text{Fe}})$, и $|\alpha(N_{\text{Fe}})|$ за счет увеличения рассеяния на них. Рост подвижности электронов в интервале концентраций $5 \cdot 10^{18} < N_{\text{Fe}} < 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ обусловлен уменьшением вероятности рассеяния электронов на заряженных центрах при увеличении степени пространственного упорядочения коррелированной системы ионов Fe^{3+} [5, 6]. Поэтому можно предположить, что увеличение термоэдс в этом интервале концентраций обусловлено уменьшением вероятности рассеяния фононов на коррелированной системе ионов Fe^{3+} .

Ниже приведен количественный анализ зависимостей термоэдс от температуры и содержания примесей железа с учетом эффекта увлечения электронов фононами. В расчете учитывается рассеяние электронов на коррелированной системе ионов Fe^{3+} , сплавном потенциале и акустических фононах, а также основные механизмы рассеяния фононов. Отдельно рассмотрено рассеяние фононов на пространственно упорядоченной системе ионов Fe^{3+} .

3. ДИФФУЗИОННАЯ КОМПОНЕНТА ТЕРМОЭДС

Хорошо известно [10], что наблюдаемые на опыте зависимости термоэдс $\alpha(T)$ при низких температурах определяются суммой диффузионной $\alpha_e(T)$ и фононной $\alpha_{ph}(T)$ составляющих:

$$\alpha(T) = \alpha_e(T) + \alpha_{ph}(T). \quad (1)$$

При вычислении термоэдс учитывается непараболичность зоны проводимости кристаллов HgSe в рамках двузонной модели Кейна с энергией $\varepsilon_g = 0.022$ эВ и эффективной массой электрона на дне зоны $m_n = 0.02m_0$, где m_0 — масса свободного электрона. Для вырожденного электронного газа (в условиях эксперимента неравенство $\varepsilon_F \gg k_B T$ хорошо выполняется) электронная компонента термоэдс может быть представлена в виде¹⁾

$$\alpha_e(T) = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e\varepsilon_F} \left(\frac{3}{2} f_{gF} + D \right), \quad (2)$$

где

$$D = \varepsilon_F \left\{ \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \ln \frac{\tau(\varepsilon)}{m(\varepsilon)} \right\}_{\varepsilon=\varepsilon_F}, \quad m(\varepsilon) = m_n \left(1 + \frac{2\varepsilon}{\varepsilon_g} \right), \quad f_{gF} = \frac{\varepsilon_g + 2\varepsilon_F}{\varepsilon_g + \varepsilon_F}.$$

Основными механизмами релаксации импульса электронов в кристаллах HgSe:Fe при низких температурах являются рассеяние на коррелированной системе ионов Fe^{3+} , сплавном потенциале и акустических фононах [5], а также на собственных дефектах,

¹⁾ В работе [7] в формуле (4) для $\alpha_e(T)$ пропущен множитель f_{gF} , величина которого при $\varepsilon_F = 210$ мэВ составляет примерно 1.5.

концентрация которых составляет $\sim 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При учете этих механизмов релаксации выражение для D может быть представлено в виде [7, 8]

$$D = \frac{\varepsilon_g + 2\varepsilon_F}{2(\varepsilon_g + \varepsilon_F)} \left[\frac{K_+ + K_a - K_{ph}}{K_b + K_{ph}} \right] - \frac{4\varepsilon_F}{\varepsilon_g + \varepsilon_F},$$

$$K_a = \Lambda \left[2 \frac{N_{1+}}{N_+} \left(\frac{N_0}{N_+} \right)^{1/2} \left(\Phi_{+0} - \frac{\partial \Phi_{+0}}{\partial y} \Big|_{y=1} \right) - \frac{N_0}{2N_+} \Lambda \right], \quad N_+ = N_d + N_{1+}, \quad (3)$$

$$K_b = \frac{N_r}{N_+} \Phi_{BH} + \frac{N_c}{N_+} \Phi_c + \Lambda \left[2 \frac{N_{1+}}{N_+} \left(\frac{N_0}{N_+} \right)^{1/2} \Phi_{+0} + \frac{\Lambda}{2} \frac{N_0}{N_+} \right], \quad K_{ph} = \frac{3E_1^2 m_F k_F k_B T}{4\hbar^2 \varepsilon_B(\varepsilon_F) \rho s^2},$$

$$K_+ = \frac{N_c}{N_+} \left(3\Phi_c - \frac{\partial \Phi_c}{\partial y} \Big|_{y=1} \right) + \frac{N_r}{N_+} \left(3\Phi_{BH} - \frac{\partial \Phi_{BH}}{\partial y} \Big|_{y=1} \right),$$

$$\Phi_{BH} = \ln(1 + b_s) - (1 + b_s^{-1})^{-1}.$$

Здесь $y = k/k_F$, E_1 — константа деформационного потенциала, ρ — плотность кристалла, s — скорость звука, N_{1+} , N_0 — концентрации заряженных Fe^{3+} и нейтральных в решетке ионов Fe^{2+} , $\Phi_{+0} = 1 - b_s^{-1} \ln(1 + b_s)$, $b_s = (2k_F r_s y)^2$, r_s — радиус экранирования Томаса–Ферми, $\hbar k_F$ — фермиевский импульс, $\varepsilon_B(\varepsilon_F) = m(\varepsilon_F) e^4 / 2\chi \hbar^2$ — боровская энергия, χ — диэлектрическая проницаемость, Λ — отношение констант взаимодействия электронов с нейтральными и заряженными центрами. Согласно оценкам [5], $\Lambda = 0.1$, а

$$\Phi_c(k_F) = 2 \int_0^1 \frac{x^3 S(2k_F x)}{(x^2 + b_s^{-1})^2} dx, \quad (4)$$

где $S(q)$ — структурный фактор, характеризующий степень упорядочения системы доноров, определен на основе модели короткодействующих корреляций, предложенной в [5]. Этот вариант модели короткодействующих корреляций является справедливым для случая произвольных по величине кулоновских корреляций ионов Fe^{3+} – Fe^{3+} и основывается на следующих физических предположениях. При $N_{\text{Fe}} > N^*$ на уровне Ферми образуется состояние со смешанной валентностью и положительные заряды на ионах железа (d -дырки) получают возможность перераспределяться по узлам кристаллической решетки, занятым ионами Fe^{2+} . Как показано в [11], максимальный выигрыш свободной энергии при упорядочении ионов Fe^{3+} обеспечивается тогда, когда наиболее близко расположенные d -дырки удаляются друг от друга. Поэтому вокруг каждого иона Fe^{3+} образуется корреляционная сфера радиуса r_c , в которой нет других ионов Fe^{3+} . С ростом содержания примеси железа N_{Fe} увеличивается число свободных мест для перераспределения d -дырок, поэтому радиус корреляционной сферы и степень пространственного упорядочения коррелированной системы ионов Fe^{3+} возрастают. Это позволяет аппроксимировать систему ионов Fe^{3+} системой твердых сфер с диаметром $d = r_c$ [11]. Степень упорядочения в такой системе характеризуется параметром упаковки $\eta = \pi d^3 N_{1+} / 6 = V_c N_{1+} / 8$, который равен отношению объема, занятого твердыми сферами, к полному объему системы. Интегральное уравнение для парной корреляционной функции системы твердых сфер может быть решено точно [12], и структурный фактор, входящий в выражение (4), определяется без использования теории возмуще-

ний по малому параметру. Наличие в кристалле неупорядоченно расположенных ионов — собственных дефектов с концентрацией N_d — приводит к уменьшению радиуса корреляционной сферы [13]. Для определения зависимости $\eta(N_{\text{Fe}})$ в [13] было получено уравнение

$$\eta = \eta_L \exp\left(-p \frac{\eta}{\eta_L} \frac{N_d}{N_{1+}}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\eta}{\eta_L} \frac{N_{\text{Fe}}}{N_{1+}}\right)\right]. \quad (5)$$

Значение параметра $p \approx 0.2$ было определено из анализа экспериментальных зависимостей $\mu(N_{\text{Fe}}, N_d)$ для кристаллов HgSe:Fe,Ga в работе [13]. При концентрациях $N_{\text{Fe}} > 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $N_d \rightarrow 0$ зависимость $\eta(N_{\text{Fe}})$ насыщается, достигая значения $\eta_L = 0.45$, что соответствует состоянию сильно коррелированной кулоновской жидкости [5].

При вычислении времени релаксации электронов в кристаллах HgSe:Fe, содержащих собственные дефекты, необходимо учитывать эффекты взаимного влияния механизмов рассеяния электронов на двух типах заряженных центров [14], а также кулоновские корреляции d -дырок и собственных дефектов [13]. Поскольку собственные дефекты неподвижны, а d -дырки могут перераспределяться по узлам кристаллической решетки, занятым ионами Fe^{2+} , вокруг части собственных дефектов δN_d , расположенных на расстояниях больших радиуса r_c , также образуются корреляционные сферы. Эта часть собственных дефектов рассеивает электроны так же, как коррелированная система ионов Fe^{3+} . Другая часть собственных дефектов $N_r = (1 - \delta)N_d$, находящихся на расстояниях меньших r_c , рассеивает электроны как неупорядоченная совокупность заряженных центров. В [13] показано, что параметр δ может быть выражен через параметр упаковки:

$$\delta = \exp\left(-p \frac{\eta}{\eta_L} \frac{N_d}{N_{1+}}\right). \quad (6)$$

Такой подход позволил успешно объяснить зависимости подвижности электронов от содержания примесей железа и галлия в кристаллах HgSe:Fe,Ga [13]. Здесь он используется при расчете диффузионной компоненты термоэдс в кристаллах HgSe:Fe, содержащих собственные дефекты.

С увеличением температуры усиливается миграция d -дырок между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , система ионов Fe^{3+} все более хаотизируется, степень пространственного упорядочения и радиус корреляционной сферы уменьшаются. Влияние температуры на степень пространственного упорядочения коррелированной системы ионов Fe^{3+} можно учесть в приближении «мягких сфер» [9]. Согласно [9], изменение диаметра «мягкой сферы» $d(T)$ определяется выражением

$$d(T) = d_0 \left[1 - \frac{\Delta r(T)}{d_0}\right], \quad \frac{\Delta r}{d_0} = \beta_1 \left[\sqrt{1 + \beta_2 T} - 1\right]. \quad (7)$$

Здесь d_0 — диаметр твердой сферы при $T = 0$, β_1, β_2 — параметры, зависящие в общем случае от концентраций N_+ и N_0 , параметра упаковки и радиуса экранирования. Для различных концентраций N_{Fe} они получены в [9] из сопоставления теоретически рассчитанных и экспериментально определенных зависимостей подвижности электронов $\mu(T)$.

Итак, выражения (1)–(7) позволяют проанализировать зависимость диффузионной термоэдс как от концентрации примесей железа, так и от температуры.

4. ФОНОННАЯ КОМПОНЕНТА ТЕРМОЭДС

Вклад эффекта увлечения электронов фононами в термоэдс может быть представлен в виде [7, 15]

$$\alpha_{ph}(T) = - \left(\frac{k_B}{T} \right) A_{ph}(T). \quad (8)$$

В кристаллах HgSe электроны взаимодействуют не только с продольными, но и с поперечными фононами. Аналогично тому как сделано в [16], для упрощения дальнейших расчетов мы введем среднюю скорость звука акустических фононов $s = (1/3) \times (1/s_l + 2/s_t)^{-1}$, где s_l и s_t — скорости продольных и поперечных фононов соответственно. Тогда сила фононного увлечения A_{ph} может быть представлена в виде [7]

$$A_{ph} = \frac{6m(\varepsilon)s^2}{k_B} \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{W(\mathbf{q})}{\nu_{ph}} \frac{dN_{\mathbf{q}}^0}{dT} \left(1 - \frac{\mathbf{k}\mathbf{k}'}{k^2} \right) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}) \delta_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}, \mathbf{q}}, \quad (9)$$

где $W(\mathbf{q}) = \pi E_1^2 q / \rho s$, E_1 — константа деформационного потенциала, ρ — плотность кристалла, ν_{ph} — частота релаксации длинноволновых фононов, $N_{\mathbf{q}}^0 = [\exp(\hbar\omega_{\mathbf{q}}/k_B T) - 1]^{-1}$ — функция распределения Планка.

Вид функции $A_{ph}(\varepsilon_F, T, N_{Fe}, N_+)$ зависит от механизма электрон-фононного взаимодействия и частоты релаксации фононов ν_{ph} . Как показали расчеты [7, 16], основной вклад в релаксацию импульса длинноволновых фононов в кристаллах HgSe:Fe при низких температурах вносят механизмы Херринга, Рэлея, рассеяние фононов на электронах и границах образца:

$$\nu_{ph} = \nu_{phH} + \nu_{phR} + \nu_{phe} + \nu_{phL}, \quad (10)$$

где $\nu_{phH} = \Lambda_H x^2$, $x = q/q_T$, $\Lambda_H = B_2 T^3 s^2 q_T^2$, $q_T = k_B T / \hbar s$ — тепловой импульс фононов $B_2 = (3 \pm 0.8) \cdot 10^{-22}$ с/К³, $\nu_{phe} = \nu_{phe}^0 x$,

$$\nu_{phe}^0 = \frac{1}{2\pi} \frac{E_1^2 m(\varepsilon)}{\rho \hbar^3} q_T, \quad \nu_{phL} = \frac{c_L s}{(L_1 L_2)^{1/2}} = \nu_{phL}^0 c_L, \quad c_L = \frac{f}{2-f},$$

где f — доля фононов, рассеянных диффузно границами образца, $L_1 L_2$ — поперечное сечение образца. Для рассеяния фононов на заряженных Fe^{3+} и нейтральных ионах Fe^{2+} (механизм Рэлея) имеем

$$\nu_{phR} = \nu_{phR+} + \nu_{phR0}. \quad (11)$$

Анализ экспериментальных данных показал (см. разд. 2), что этот механизм играет существенную роль в определении величины фононной компоненты термоэдс в кристаллах HgSe. Как и в работе [16], при рассмотрении рассеяния фононов на хаотически распределенных нейтральных и заряженных центрах мы воспользуемся приближением точечных дефектов. Тогда

$$\nu_{phR0} = \Lambda_{R0} N_0 x^4, \quad \Lambda_{R0} = A_0 s^4 q_T^4, \quad (12)$$

$$\nu_{phR+} = \Lambda_{R+} N_+ x^4, \quad \Lambda_{R+} = A_+ s^4 q_T^4. \quad (13)$$

Под точечными дефектами обычно понимают примеси замещения, изотопы, вакансии, межузельные атомы, возмущающий эффект которых локализован в пределах элементарной ячейки. Для длинноволновых акустических фононов точечный дефект ведет себя как малая область кристалла (по сравнению с длиной волны фононов) с отличающейся плотностью и упругими свойствами. Очевидно, что приближение точечных дефектов для примесей замещения Fe^{2+} является хорошим. Поскольку изменение силовых постоянных при такой замене нам неизвестно, параметр A_0 является подгоночным параметром теории. Из сравнения рассчитанной зависимости теплопроводности кристаллов HgSe с различной концентрацией донорных примесей с экспериментальными данными для константы A_+ получена оценка $A_+ = 12.1 \cdot 10^{-40} \text{ см}^4/\text{с}$. Согласно [16] величина A_+ может различаться более чем на порядок для различного типа примесей из-за различия в сечении рассеяния фононов.

Выполнив несложные преобразования, из выражений (8) и (9) получим

$$\alpha_{ph} = -\frac{k_B}{2\pi^2 T} \frac{q_T^3}{n_e} \nu_{phe}^0 \int_0^{x_{2k_F}} \frac{x^5 \exp(x) dx}{[\exp(x) - 1]^2 \nu_{ph}(x)}, \quad (14)$$

где $x_{phF} = 2k_F/q_T$, а

$$\nu_{ph}(x) = c_L \nu_{phL}^0 + \nu_{phe}^0 x + c_H \Lambda_H x^2 + c_{R+} (N_+ + c_{R0} N_0) \Lambda_{R+} x^4. \quad (14a)$$

В выражении (14a) мы в явном виде выделили подгоночные параметры c_H , c_{R+} , c_{R0} , которые, как увидим ниже, характеризуют отличие свойств кристаллов HgSe:Fe от свойств HgSe с собственными дефектами [16]. Для значений параметров фононного рассеяния, полученных в работе [16], имеем $c_H = c_{R+} = 1$, а константа c_{R0} показывает, во сколько раз вероятность рассеяния фононов на нейтральных ионах Fe^{2+} меньше, чем на заряженных Fe^{3+} .

Итак, выражения (8)–(14) позволяют проанализировать зависимость фононной компоненты термоэдс для хаотически распределенных рассеивающих центров.

5. РАССЕЙНИЕ ФОНОНОВ НА КОРРЕЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ ИОНОВ Fe^{3+}

Рассеяние фононов на коррелированной системе ионов Fe^{3+} в кристаллах HgSe:Fe мы рассмотрим в модели точечных дефектов аналогично тому, как это сделано в работе [16]. Предполагается, что все возмущение, создаваемое ионом Fe^{3+} , замещающим ион Hg^{2+} в узле решетки, сосредоточено в пределах элементарной ячейки и сводится, как и для ионов Fe^{2+} , к изменению упругих констант и массы. Хотя изменение величины $\Delta M/M$ будет одинаковым для ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , константа A_+ , характеризующая взаимодействие фонона с ионом Fe^{3+} , должна отличаться от константы A_0 для взаимодействия фонона с нейтральным центром. Дело в том, что потенциал ионов Fe^{3+} в HgSe:Fe экранируется на расстояниях $r_s \approx 5 \cdot 10^{-7}$ см, а среднее расстояние между заряженными центрами $R_+ \sim (N^*)^{-1/3} \approx 6 \cdot 10^{-7}$ см. Поэтому в действительности возмущающий эффект иона Fe^{3+} (изменение силовых постоянных и локальной плотности) захватывает не одну, а значительно большее число элементарных ячеек, так как $r_s \sim 10a_0$ (a_0 — постоянная решетки). Поскольку сечение рэлеевского рассеяния пропорционально квадрату объема области возмущения [17], вероятность рассеяния фоно-

на на ионе Fe^{3+} может быть значительно больше, чем на нейтральных в решетке ионах Fe^{2+} .

При вычислении частоты релаксации фононов на коррелированной системе ионов Fe^{3+} пространственное упорядочение ионов Fe^{3+} учтем через структурный фактор аналогично тому, как это сделано в [6] при вычислении времени релаксации электронов. Тогда для ν_{phRc} получим

$$\nu_{phRc} = 2\pi N_+ s \int_0^\pi (1 - \cos \theta) \sigma(q, \theta) S(q(1 - \cos \theta)) \sin \theta d\theta. \quad (15)$$

Здесь $S(q)$ — структурный фактор, $\sigma(q, \theta)$ — сечение рассеяния фонона с волновым вектором q на ионе Fe^{3+} , зависящее в общем случае от угла θ между направлениями падающего и рассеянного фонона. После усреднения по векторам поляризации фононов для сечения рассеяния $\sigma(q, \theta)$, вычисленного в борновском приближении, зависимость от угла θ пропадает [18, 19]. При этом $\sigma(q, \theta) = \sigma(q)$, что фактически соответствует учету только S -рассеяния. В этом случае, согласно [18–20], для $\sigma(q)$ имеем

$$\sigma(q) = \frac{V_0^2 \omega_q^4}{4\pi s^4} S^2, \quad S^2 = S_1^2 + (S_2 + S_3)^2, \quad (16)$$

где V_0 — объем области кристалла, возмущенной дефектом, а величины S_1 , S_2 и S_3 характеризуют вклады в сечение рассеяния фонона от изменения массы элементарной ячейки, силовых постоянных, а также деформации решетки (см. подробнее [18–20]). Поскольку для кристаллов HgSe:Fe из величин S_j известной является только

$$S_1 = \frac{\Delta M}{M} = \frac{M_{\text{Fe}} - M_{\text{Hg}}}{M_{\text{Hg}} + M_{\text{Se}}},$$

выражение для $\sigma(q)$ мы представим в виде

$$\sigma(q) = c_{R+} A_+ (\omega_q/s)^4, \quad (17)$$

где A_+ — значение параметра для кристаллов HgSe с собственными дефектами, найденное в [16], а c_{R+} — параметр теории, значение которого должно быть определено из данных эксперимента. Как следует из выражений (15)–(17), он показывает, во сколько раз рассеяние фононов на ионах Fe^{3+} отличается от рассеяния на собственных дефектах в кристаллах HgSe [16].

При низких температурах ($T \sim 10$ К) основной вклад в α_{ph} вносят длинноволновые фононы ($q \sim q_T \approx 6.71 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$). Поэтому для упрощения дальнейших расчетов разложим структурный фактор S_q в ряд по q до членов q^4 . Тогда величина $\nu_{phRc}(q)$ может быть вычислена аналитически:

$$\nu_{phRc} \approx \Lambda_{R+} N_+ x^4 \left\{ S(0) + 2S_{(1)}(u_T x)^2 + \frac{16}{3} S_{(2)}(u_T x)^4 \right\} \equiv \Lambda_{R+} N_+ x^4 \tilde{S}(x), \quad (18)$$

где

$$u_T = dq_T, \quad S(0) = \frac{(1 - \eta)^4}{(1 + 2\eta)^2}, \quad S_{(1)} = S^2(0) 4\eta \left(\frac{\beta}{5} + \frac{\gamma}{6} + \frac{\delta}{8} \right),$$

$$S_{(2)} = S^2(0) \left\{ S(0) \left[4\eta \left(\frac{\beta}{5} + \frac{\gamma}{6} + \frac{\delta}{8} \right) \right]^2 - \frac{\eta}{5} \left(\frac{\beta}{7} + \frac{\gamma}{8} + \frac{\delta}{10} \right) \right\},$$

$$\beta = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}, \quad \gamma = -\frac{6\eta(1+0.5\eta)^2}{(1-\eta)^4}, \quad \delta = 0.5\eta\beta.$$

На рис. 4а приведены зависимости отношения ν_{phRc}/ν_{phR+}^* ($\nu_{phR+}^* = \Lambda_{R+} N^* x^4$) от приведенного волнового вектора x для различных концентраций примесей железа. Как видно из рисунка, это отношение достаточно слабо зависит от волнового вектора при $x \leq x_{2k_F}$, и для значений $N_{Fe} = (1 \div 2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ величины ν_{phRc} меньше, чем для $N_{Fe} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Отметим, что область больших волновых векторов ($x > 1$) экспоненциально обрезается за счет функции распределения фононов (см. (14)). Поэтому, когда рэлеевское рассеяние фононов вносит основной вклад в релаксацию импульса фононов, величина α_{ph} будет возрастать с ростом степени пространственного упорядочения коррелированной системы ионов Fe^{3+} , пока рассеяние на нейтральных центрах будет достаточно слабым. На рис. 4б приведена зависимость $\bar{\nu}_{phR} = \langle \nu_{phR} \rangle / \langle \nu_{phR+}^* \rangle$ от концентрации примесей железа при $T = 10 \text{ К}$, а символ $\langle \dots \rangle$ обозначает усреднение:

$$\langle \nu_{phR} \rangle = \frac{1}{x_{2k_F}} \int_0^{x_{2k_F}} \nu_{phR}(x) dx. \quad (19)$$

Как видно из рис. 4б, следует ожидать роста термоэдс при увеличении N_{Fe} от N^* до $N_{Fe} \approx 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и убывания термоэдс при $N_{Fe} > 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, хотя при $N_{Fe} \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ величина $|\alpha_{ph}|$ должна быть больше, чем при $N_{Fe} \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, выражение для частоты релаксации при рассеянии фононов в кристаллах HgSe:Fe с учетом пространственного упорядочения коррелированной системы ионов Fe^{3+} может быть представлено в виде

$$\nu_{ph}(x) = c_L \nu_{phL}^0 + \nu_{phe}^0 x + c_H \Lambda_H x^2 + c_{R+} \left(N_+ \bar{S}(x) + c_{R0} N_0 \right) \Lambda_{R+} x^4. \quad (20)$$

Формулы (14), (19) и (20) позволяют рассчитать зависимости фоновой компоненты термоэдс от температуры и концентрации железа для кристаллов HgSe:Fe, содержащих примеси со смешанной валентностью $Fe^{2+}-Fe^{3+}$.

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При расчете термоэдс были использованы следующие значения параметров: $m(\varepsilon_F) = 0.07m_0$ (m_0 — масса свободного электрона) $s_l = 3 \cdot 10^5 \text{ см/с}$, $s_t = 1.65 \cdot 10^5 \text{ см/с}$, $s = 1.95 \cdot 10^5 \text{ см/с}$, $\chi = 25$. Результаты расчета зависимости $|\alpha(T)|$ изображены сплошными линиями на рис. 1 (образцы 1–4, 7, 8) и 2 (образцы 4–6). Как видно из рисунков, рассчитанные зависимости $|\alpha(T)|$ находятся в количественном согласии с экспериментальными данными. При $T < T_{min}$, когда фоновая компонента термоэдс играет главную роль ($|\alpha(T)| \approx |\alpha_{ph}(T)|$), согласие результатов расчета с экспериментом заметно лучше. Это свидетельствует о том, что нами правильно учтены влияние пространственного упорядочения коррелированной системы ионов Fe^{3+} и основные механизмы рассеяния

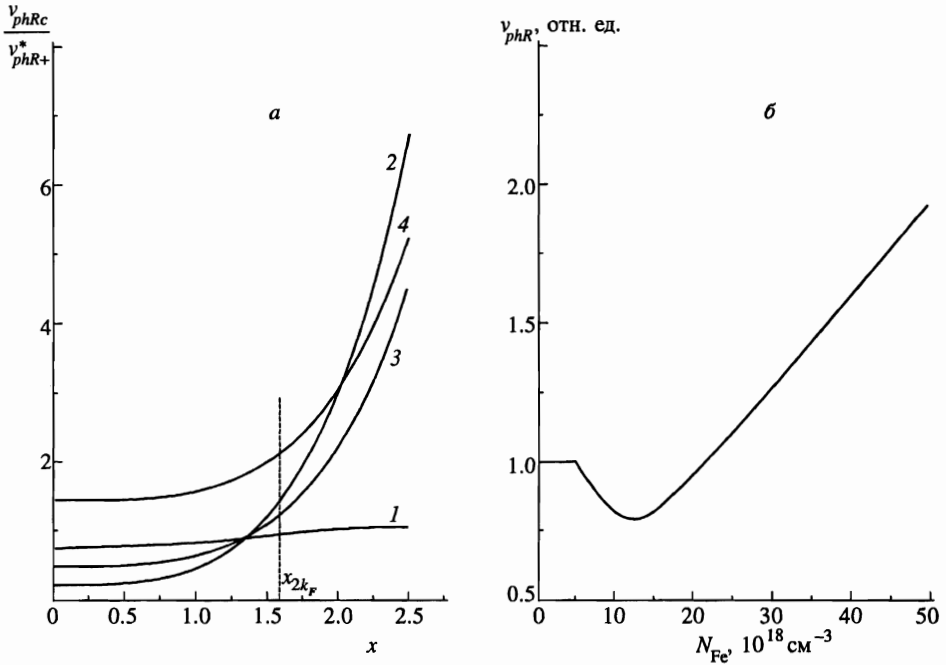


Рис. 4. *a* — Зависимости отношения ν_{phRc}/ν_{phR+}^* от приведенного волнового вектора x при $T = 10$ К для различных концентраций примесей железа N_{Fe} , 10^{18} см^{-3} : 1 — 5, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 50. *б* — Зависимость отношения $\bar{\nu}_{phR}$ от концентрации примесей железа при $T = 10$ К. Значения параметров: $c_{R+} = 2$, $c_{R0} = 0.15$

фононов (см. рис. 2). На рис. 2 приведены рассчитанные зависимости $|\alpha(T)|$ вплоть до температуры 1 К. Наибольшая величина эффекта ослабления рассеяния фононов на коррелированной системе ионов Fe^{3+} должна наблюдаться в области фононного максимума термоэдс при $T_{max} \approx 5\text{--}6$ К. При более низких температурах доминирует рассеяние фононов на границах образца и величина эффекта заметно уменьшается. С повышением температуры, при $T > T_{max}$, вклад фонон-фононного механизма релаксации быстро возрастает, что также приводит к уменьшению величины эффекта ослабления фононов на коррелированной системе ионов Fe^{3+} . Заметим, что при $N_{Fe} > 1 \cdot 10^{19}$ см^{-3} рост вероятности рэлеевского рассеяния фононов с увеличением содержания примесей железа приводит к уменьшению величины $|\alpha(T_{max})|$ и при $N_{Fe} \geq 5 \cdot 10^{19}$ см^{-3} фононные максимумы термоэдс не проявляются.

При $T > T_{min}$, когда основной вклад в термоэдс вносит диффузионная компонента, расхождение рассчитанных зависимостей $|\alpha(T)|$ с экспериментальными данными заметно больше. Это связано, по нашему мнению, с влиянием собственных дефектов, концентрация которых меняется от образца к образцу, а также с приближенным учетом непараболичности зонной структуры кристаллов HgSe:Fe в рамках двузонной модели Кейна. В действительности эффект непараболичности необходимо учитывать не только через зависимость эффективной массы электронов $m(\epsilon)$ от энергии ϵ , но и через блоховские амплитуды волновых функций, характерные для зоны Γ_8 [21, 22]. Однако этот расчет выходит за рамки данной работы и требует отдельного рассмотрения.

Таблица 2

Номер образца	$N_{\text{Fe}}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$n_e, 10^{18} \text{ см}^{-3}$	$N_d, 10^{18} \text{ см}^{-3}$	$E_1, \text{ эВ}$	c_L	c_H	c_R	c_{R0}
1	0.0	2.4	2.4	0.8	0.5	0.5	1	—
2	0.1	3.0	2.0	0.73	0.2	2	2	—
3	0.3	4.0	1.0	0.73	0.2	2	2	—
4	0.5	4.8	0.7	0.68	0.15	2.5	2	0.15
5	1.0	4.7	0.7	0.75	0.1	2	2	0.15
6	2.0	4.9	0.7	0.76	0.1	2	2	0.15
7	5.0	4.81	1	0.62	0.9	2	2	0.15
8	40	6.2	1	0.62	0.9	2	2	0.15

В табл. 2 приведены значения параметров, характеризующих релаксацию импульса фононов. Из таблицы видно, что для образца 1 с $N_{\text{Fe}} = 0$ параметр рэлеевского рассеяния фононов A_+ совпадает с полученным в работе [16] ($c_{R+} = 1$). Для кристаллов HgSe:Fe значения $c_{R+} = 2$, т.е. сечение рассеяния фононов на ионах Fe^{3+} в $\sqrt{2}$ раз больше, чем на собственных дефектах в кристаллах HgSe [16]. Из сравнения величин параметров c_{R+} и c_{R0} следует, что рассеяние фононов на нейтральных в решетке ионах Fe^{2+} почти на порядок слабее, чем на ионах Fe^{3+} . Это связано с тем, что вероятность рэлеевского рассеяния фононов пропорциональна квадрату объема области возмущения кристаллической решетки, которая для заряженной примеси значительно больше, чем для нейтральной. Возмущающий эффект нейтральной примеси, как правило, локализован в пределах элементарной ячейки, тогда как область возмущения, обусловленного заряженной примесью в полупроводниках, может захватывать гораздо большее число элементарных ячеек. Авторы работы [23] также обнаружили, что нейтральные примеси в полупроводниках с большой диэлектрической проницаемостью значительно слабее рассеивают фононы, чем электрически заряженные. Отметим, что значения параметров c_{R+} и c_{R0} , полученные из подгонки зависимости $|\alpha(T)|$, остаются постоянными для всех кристаллов HgSe:Fe независимо от содержания примесей железа. Значения константы деформационного потенциала E_1 , полученные нами для образцов с различной концентрацией железа, отличаются на $\pm 10\%$ от значения $E_1 \approx 0.7$ эВ, использованного в работе [16]. Следует отметить тенденцию к убыванию величины E_1 с ростом содержания примесей железа. Это неудивительно, так как примеси железа, обладающие меньшим ионным радиусом, чем ионы Hg^{2+} , стабилизируют решетку кристаллов HgSe [3], что приводит, по-видимому, к некоторому изменению упругих свойств кристаллов HgSe:Fe и, соответственно, спектра фононов. С этим же связано, на наш взгляд, изменение константы c_H при переходе от кристаллов HgSe к кристаллам HgSe:Fe с малой ($N_{\text{Fe}} \leq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и большой ($N_{\text{Fe}} \geq 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) концентрациями примесей железа. Разброс значений параметра c_L может быть связан с различной степенью диффузности отражения фононов границами исследованных образцов. Для более точного определения этого параметра необходимы измерения термоэдс при температурах ниже T_{max} (см. рис. 2), а также расчет термоэдс с разделением вкладов поперечных и продольных фононов.

На рис. 3 сплошными линиями изображены зависимости термоэдс $|\alpha(N_{\text{Fe}})|$ от ве-

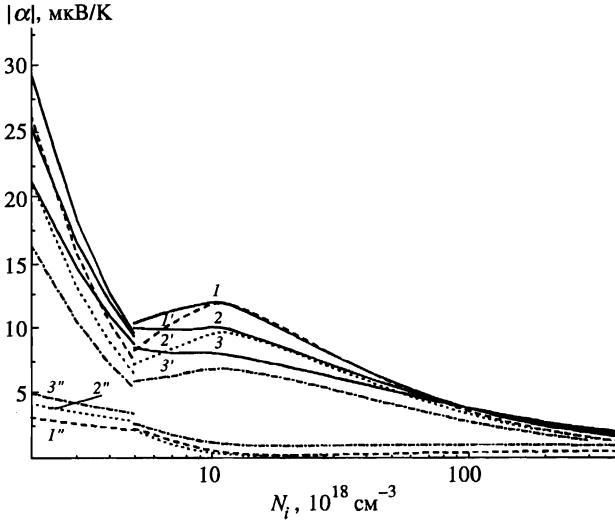


Рис. 5. Зависимости абсолютных величин фоновой (кривые 1'–3'), диффузионной (кривые 1''–3'') и полной термоэдс (кривые 1–3) от содержания железа при температурах 7.5 К (1), 10 К (2), 12 К (3). Значения параметров фоновонного рассеяния те же самые, что и для рис. 3

личины N_{Fe} для фиксированных значений температур. Из рисунка видно, что результаты расчета $|\alpha(N_{\text{Fe}})|$ при $T \leq 10$ К находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Однако с повышением температуры увеличивается роль диффузионной компоненты термоэдс, и отклонение теоретических зависимостей от экспериментальных данных возрастает. Отметим, что резкое уменьшение термоэдс для образцов с $N_{\text{Fe}} < 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ обусловлено ростом рэлеевского рассеяния на хаотически распределенных заряженных центрах $N_i = N_{i+} + N_d$. Рост термоэдс в интервале концентраций $5 \cdot 10^{18} < N_{\text{Fe}} < 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при $T = 7.5$ К составляет примерно 20% от величины $|\alpha|$. Согласно нашим теоретическим оценкам, максимальная величина роста термоэдс должна наблюдаться при температурах, соответствующих температуре фоновонного максимума $T_{\text{max}} \approx 5\text{--}6$ К, и может достигать 40% от величины $|\alpha|$ при $N_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Плавное уменьшение величины термоэдс с возрастанием содержания железа в области $N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ обусловлено увеличением вероятности рэлеевского рассеяния фононов на нейтральных в решетке ионах Fe^{2+} .

На рис. 5 приведены рассчитанные зависимости диффузионной и фоновонной компонент термоэдс от величины N_{Fe} для различных значений температуры. Из рисунка видно, что при $N_{\text{Fe}} > N^*$ с ростом концентрации примесей железа и, соответственно, степени пространственного упорядочения коррелированной системы ионов Fe^{3+} величина $|\alpha_e(N_i)|$ убывает, а $|\alpha_{ph}(N_i)|$ изменяется немонотонно, причем при $T = 12$ К на зависимости $|\alpha_{ph}(N_i)|$ заметно проявляется эффект ослабления фоновонного рассеяния на коррелированной системе ионов Fe^{3+} . Однако величина $|\alpha_{ph}(N_i)|$ растет медленнее, чем убывает диффузионная компонента $|\alpha_e(N_i)|$, поэтому суммарная термоэдс при $T \geq 12$ К является убывающей функцией содержания примесей железа.

В заключение этого раздела обсудим приближения, которые были сделаны при вычислении вклада фоновонного увлечения. Во-первых, мы воспользовались приближением средней скорости звука для акустических фононов. Во-вторых, при рассмотрении

рэлеевского рассеяния фононов на ионах Fe^{3+} мы использовали приближение точечных примесей, хотя строгое неравенство $r_s/\lambda_T \ll 1$ (где λ_T — длина волны теплового фонона) не выполняется. Следовало бы рассмотреть рассеяние фононов на деформациях решетки, обусловленных хаотическим распределением заряженных центров и изменением степени деформации решетки при пространственном упорядочении ионов Fe^{3+} . Как показано в [20], при выполнении неравенства $|(r_i - r_0)/r_0| \geq 0.1$ (где r_i и r_0 — ионные радиусы атомов примеси и матрицы соответственно) рассеяние фононов на деформациях решетки превосходит рассеяние на локальных изменениях массы и силовых постоянных. Отметим, что это отношение для ионов Fe^{2+} и Hg^{2+} составляет примерно 0.3. К сожалению, для полупроводников этот вопрос теоретически слабо разработан (см. [19, 20]). Поэтому этот механизм рассеяния фононов для полупроводников требует отдельного рассмотрения.

Следует заметить, что ослабление фононного рассеяния на коррелированной системе ионов Fe^{3+} при увеличении степени пространственного упорядочения трехвалентных ионов железа может привести не только к «аномальному» росту термоэдс $|\alpha(N_{\text{Fe}})|$, но и к заметному увеличению решеточной теплопроводности кристаллов HgSe:Fe при низких температурах в интервале концентраций $5 \cdot 10^{18} < N_{\text{Fe}} < 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Исследования теплопроводности кристаллов HgSe:Fe могли бы дать дополнительную информацию о механизмах рассеяния фононов, а также о влиянии пространственного упорядочения заряженных центров на механизм рэлеевского рассеяния фононов в системах со смешанной валентностью.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Интерпретированы обнаруженные на опыте необычные зависимости термоэдс от содержания примесей железа и температуры в кристаллах HgSe:Fe при достаточно низких температурах. Показано, что немонотонный характер зависимости термоэдс от концентрации примесей железа, а именно, рост термоэдс в интервале концентраций $5 \cdot 10^{18} < N_{\text{Fe}} < (1 \div 2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ обусловлен новым эффектом — ослаблением рэлеевского рассеяния фононов на пространственно-коррелированной системе ионов Fe^{3+} . Хорошее согласие рассчитанных зависимостей термоэдс от содержания примесей железа и температуры с данными эксперимента позволяет надеяться на то, что нами корректно учтены влияние пространственного упорядочения трехвалентных ионов железа на рассеяние как электронов, так и фононов, а также основные механизмы релаксации импульса электрон-фононной системы.

Работа выполнена при поддержке программы INTAS (грант 93-3657 EXT).

Литература

1. F. S. Pool, J. Kossut, U. Debska, and R. Reifenberger, *Phys. Rev. B* **35**, 3900 (1987).
2. Z. Wilamowski, K. Swiatek, T. Dietl, and J. Kossut, *Sol. St. Comm.* **74**, 833 (1990); Z. Wilamowski, *Acta Phys. Polon. A* **77**, 133 (1990).
3. И. М. Цидильковский, УФН **162**, В. 2, 63 (1992).
4. I. M. Tsidiilkovskii and I. G. Kuleyev, *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 625 (1996).

5. И. Г. Кулеев, И. И. Ляпилин, И. М. Цидильковский, ЖЭТФ **102**, 1652 (1992).
6. И. Г. Кулеев, И. И. Ляпилин, А. Т. Лончаков, И. М. Цидильковский, ЖЭТФ **103**, 1447 (1993).
7. И. Г. Кулеев, И. И. Ляпилин, А. Т. Лончаков, И. М. Цидильковский, ФТП **28**, 937 (1994).
8. И. Г. Кулеев, И. И. Ляпилин, А. Т. Лончаков, И. М. Цидильковский, ЖЭТФ **106**, 1205 (1994).
9. И. Г. Кулеев, И. И. Ляпилин, И. М. Цидильковский, ФТТ **37**, 163 (1995).
10. И. М. Цидильковский, *Термомагнитные явления в полупроводниках*, Наука, Москва (1960).
11. И. Г. Кулеев, ФТТ **39**, 250 (1997).
12. Дж. Займан, *Модели беспорядка*, Мир, Москва (1982).
13. И. М. Цидильковский, И. Г. Кулеев, А. Т. Лончаков, Н. К. Леринман, Л. Д. Сабирзянова, ФТП **30**, 2113 (1996).
14. И. М. Цидильковский, И. Г. Кулеев, Г. Л. Штрапенин, ДАН **347**, 4472 (1996).
15. Б. М. Аскеров, *Электронные явления переноса в полупроводниках*, Наука, Москва (1985).
16. С. R. Whiset, D. A. Nelson, J. G. Broerman, and R. Paghia, Phys. Rev. B **7**, 4625 (1973).
17. Дж. Рэлей, *Теория звука, Т. 2*, Гостехиздат, Москва (1955).
18. P. G. Klemens, Proc. Phys. Soc. **68**, 1113 (1955).
19. A. Griffin and J. Carruthers, Phys. Rev. **131**, 1976 (1963).
20. Б. М. Могилевский, А. Ф. Чудновский, *Теплопроводность полупроводников*, Наука, Москва (1972).
21. T. Dietl and W. Szymanska, J. Phys. Chem. Sol. **39**, 1041 (1978).
22. W. Szymanska, P. Boguslawki, and W. Zavadzki, Phys. St. Sol. B **65**, 641 (1974).
23. В. С. Оскотский, И. А. Смирнов, *Дефекты в кристаллах и теплопроводность*, Наука, Ленинград (1972).