

# Пространственная корреляция примесных ионов в твердых телах

© В.М. Михеев

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия  
E-mail: mikheev@imp.uran.ru

(Поступила в окончательном виде 22 марта 1999 г.)

Изучается система примесных ионов, находящихся в одном и том же зарядовом состоянии при конечных температурах. Предложена теория, описывающая пространственные корреляции примесных ионов в условиях, когда радиус корреляции примесной дырки ограничен сверху вследствие дефицита свободных примесных узлов. Получено явное выражение для парной корреляционной функции и рассмотрено влияние корреляций в расположении примесных ионов на электронную подвижность в предельном случае  $T = 0$ .

В последнее десятилетие широко исследуются эффекты, связанные с пространственной корреляцией ионов  $\text{Fe}^{+3}$  в соединениях  $\text{HgSe}:\text{Fe}$  [1]. В этих материалах упорядочение в системе примесных ионов обусловлено кулоновским взаимодействием между заряженными примесями. Несмотря на это, при изучении  $\text{HgSe}:\text{Fe}$  расчет корреляций в системе ионов  $\text{Fe}^{+3}$  проводят в модели короткодействующего потенциала [2,3]. Парные корреляционные функции для  $\text{Fe}^{+3}$  вычисляют в модели жестких сфер. Для определения диаметра жесткой сферы используют феноменологические уравнения, содержащие подгоночный параметр. Мы предлагаем новый подход к проблеме вычисления корреляций в системе частично ионизованных примесей. В нашей расчетной схеме модель жестких сфер вводится из статистических соображений. Поэтому предлагаемая нами теория не имеет отношения к модели короткодействующего потенциала. Уравнение для определения диаметра жесткой сферы, полученное в рамках нашей теории, не содержит подгоночного параметра.

## 1. Корреляционные функции примесных ионов

Пусть  $N$  — концентрация узлов (примесных центров), расположенных в пространстве случайным образом. На узлах расположены примесные дырки, которые могут перемещаться с узла на узел. Концентрация примесных дырок —  $N^+$ . В случае  $N/N^+ = 1$  примесные дырки расположены в пространстве случайным образом. С ростом параметра  $N/N^+$  дырки, перераспределяясь по примесным узлам, образуют систему пространственно-коррелированных зарядов. Наша задача заключается в вычислении радиуса корреляции и нахождении парной корреляционной функции примесных дырок. В нашей работе мы отождествляем радиус корреляции  $r_c$  с минимальным расстоянием между примесными дырками.

Проведем классификацию состояний нашей системы следующим образом. Выделим из системы узлов подсистему "меченых" узлов, концентрация которых равна концентрации примесных дырок  $N^+$ . Каждую такую совокупность меченых узлов, составляющих подсистему,

мы будем называть выборкой. Очевидно, что существует взаимно-однозначное соответствие между выборками и состояниями, в которых может находиться система дырок с концентрацией  $N^+$ , распределенных по узлам с концентрацией  $N$ . Каждая выборка соответствует возможному состоянию системы дырок. Поэтому каждая выборка представляет точку в фазовом пространстве, которое занимает система примесных ионов. Одна из выборок соответствует основному состоянию системы дырок. Такое описание является полным. При переходе к сокращенному описанию нашей системы мы сделаем следующее приближение. Будем систематически исключать из рассмотрения области фазового пространства, трудно доступные энергетически, т.е. такие области фазового пространства, для которых вероятность обнаружить в них нашу систему является пренебрежимо малой величиной.

В соответствии с изложенной программой ограничимся рассмотрением лишь таких выборок, в которых меченые узлы расположены как можно дальше друг от друга, поскольку дырки стремятся занять именно такие конфигурации для того, чтобы уменьшить энергию отталкивания. Рассмотрим предельный случай, когда  $N^+/N \rightarrow 0$ . Очевидно, что в этом предельном случае метить узлы следует таким образом, чтобы они образовывали регулярную решетку. При этом ближайшие соседи лежат на поверхности первой координационной сферы радиуса  $r_1$ . В этом случае радиус корреляции  $r_c = r_1$ . Число возможных способов, которыми производятся выборки, равно числу возможных типов трехмерных решеток, а соответствующие значения радиуса первой координационной сферы  $r_1$  позволяют различать между собой возможные способы выборок. Мы ограничимся рассмотрением лишь таких выборок, которые в пределе  $N^+/N \rightarrow 0$  приводят к регулярной решетке.

Правильные решетки из меченых узлов можно организовать лишь в пределе  $N^+/N \rightarrow 0$ . Но уже в малой окрестности этой предельной точки можно организовать лишь несколько размытые решетки из меченых узлов, в которых ближайшие соседи расположены в сферическом слое, прилегающем к поверхности первой координационной сферы  $r_c < r < r_1$ . Нижняя граница сферического

слоя  $r_c$  представляет собой минимальное расстояние между мечеными узлами в выборке при фиксированных значениях  $N$  и  $N^+$ , а величина  $r_1$  характеризует способ, которым произведена эта выборка.

Обозначим через  $W(N^+, r_c, r_1)$  вероятность найти узел, ближайший к которому меченые узлы лежат в сферическом слое  $r_c < r < r_1$ . Концентрация таких узлов равна  $NW(N^+, r_c, r_1)$ . Если ставить метку только на таких узлах, то в полученной таким образом системе меченых узлов должно выполняться равенство

$$N^+ = NW(N^+, r_c, r_1). \quad (1)$$

Это равенство позволяет определить минимальное расстояние между мечеными узлами  $r_c$  в выборке, если фиксированы концентрации узлов  $N$  и  $N^+$  и параметр  $r_1$ , задающий способ, которым произведена выборка.

Вероятность  $W(N^+, r_1, r_c)$ , входящая в уравнение (1), легко вычислить с помощью комбинаторики. Действительно, при случайном распределении частиц вероятность  $W_N$  обнаружить в системе из  $N_0$  частиц, занимающих объем  $V_0$ , подсистему из  $N$  частиц, занимающих объем  $V$ , может быть получена с помощью комбинаторики и вычислена по формуле [4]

$$W_N = \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} \left(\frac{V}{V_0}\right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N_0 - N}. \quad (2)$$

Положив в этой формуле  $N = 0$ ,  $V = V_c$ ,  $N_0 = N^+V_1$ ,  $V_0 = V_1$  ( $V_1$  — объем первой координационной сферы), мы получим искомое выражение для вероятности  $W(N^+, r_1, r_c)$

$$W(N^+, r_1, r_c) = \left(1 - \frac{V_c}{V_1}\right)^{N^+V_1}. \quad (3)$$

Подставляя полученное выражение для вероятности  $W(N^+, r_1, r_c)$  в формулу (1), мы приходим к следующему выражению для радиуса корреляции  $r_c$ :

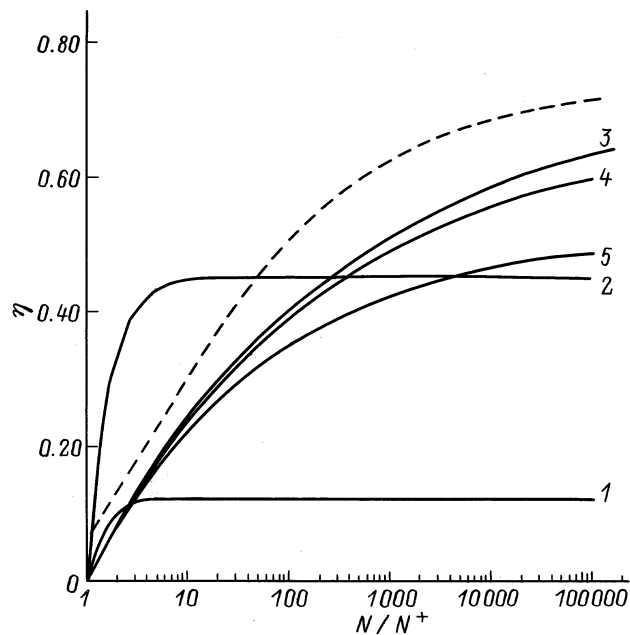
$$(r_c/r_1)^3 = 1 - (N^+/N)^{1/N^+V_1}. \quad (4)$$

Формула (4) представляет собой результат нашей теории. Она позволяет вычислить минимальное расстояние между мечеными узлами при фиксированных значениях концентрации узлов  $N$  и концентрации меченых узлов  $N^+$  в выборке, которая соответствует фиксированному значению радиуса первой координационной сферы  $r_1$ . Напомним, что параметр  $r_1$  задает способ, которым реализуется выборка. В случае, когда параметр  $r_1$  соответствует плотной упаковке жестких сфер, наш параметр  $r_c$  представляет собой диаметр жесткой сферы, а концентрация меченых узлов  $N^+$ , равная концентрации примесных ионов, численно равна концентрации жестких сфер. В этом частном случае расчеты корреляционных функций, описывающие пространственное распределение примесных ионов в наших выборках при нулевой температуре, сводятся к расчетам корреляционных функций, описывающих распределение жестких сфер.

Для того чтобы обосновать возможность отождествления распределений жестких сфер с пространственными распределениями меченых узлов в наших выборках, изучим уравнение (4) в предельном случае  $N^+/N \rightarrow 1$ . С этой целью проведем разложения в формуле (4) по параметру  $(N - N^+)/N$  и выпишем явное выражение для параметра  $r_c$

$$r_c^3 = \frac{3}{4\pi N^+} \left(1 - \frac{N^+}{N}\right) \times \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{N^+V_1}\right) \left(1 - \frac{N^+}{N}\right) + \dots\right]. \quad (5)$$

В разложении (5) первый не исчезающий член не содержит параметра  $r_1$ . Таким образом, в пределе  $N^+/N \rightarrow 1$  параметр  $r_c$  не зависит от способа, которым производится выборка. Поэтому мы с равным успехом можем использовать любой из этих способов. Один из таких способов в пределе  $N/N^+ \rightarrow \infty$  приводит к плотной упаковке жестких сфер. Следовательно, использование модели жестких сфер при вычислении корреляции примесных ионов является оправданным до тех пор, пока варьирование параметра  $r_1$  в формуле (4) не приводит к существенной погрешности при вычислении радиуса корреляции  $r_c$ . Оценим эти погрешности. В уравнение (4) параметр  $r_1$  входит в комбинациях, имеющих простой физический смысл. Отношение  $(r_c/r_1)^3 = \eta/\eta_0$ , где  $\eta = \pi r_c^3 N^+/6$  — коэффициент упаковки, а  $\eta_0 = \pi r_1^3 N^+/6$  — значение коэффициента упаковки для заданной решетки с фиксированным значением  $r_1$ . Произведение  $N^+V_1$  — величина, характеризующая заданную решетку и численно равная числу узлов в объеме первой координационной сферы. Самая рыхлая из всех решеток — кубическая имеет значения параметров  $\eta_0 = 0.523$  и  $N^+V_1 = 4.18$ . Самая плотная из всех решеток — гранецентрированная — имеет значения параметров  $\eta_0 = 0.74$  и  $N^+V_1 = 5.92$ . Используя значения этих параметров, мы можем оценить  $\Delta\eta$  — разброс в значениях, которые принимает параметр  $\eta$  при варьировании параметра  $r_1$ . При значении отношения  $N/N^+ = 2 \cdot 10^2$  (при таком соотношении концентраций атомы железа в HgSe:Fe образуют кластеры)  $\Delta\eta/\eta \approx 15\%$ . Все эти оценки проиллюстрированы на рис. 1. Решения основного уравнения нашей теории (4) изображают кривые 3, 4 и 5, которые соответствуют значениям параметра  $r_1$ , взятыми для ГЦК, ОЦК и кубической структуры соответственно. Кривая 1 представляет результаты расчетов [2]. Авторы этих работ написали уравнение для определения диаметра жесткой сферы, исходя из соображений здравого смысла. Это уравнение справедливо лишь в случае слабых корреляций ( $\eta < 0.125$ ), но даже в области применимости оно превышает значение коэффициента упаковки примерно в 2 раза. Автор работы [5] отказался от микроскопического описания и написал феноменологическое уравнение для вычисления коэффициента упаковки  $\eta$ , которое содержит подгоночный параметр. Значение этого параметра определялось путем подгонки подвижности электронов



**Рис. 1.** Зависимость коэффициента упаковки  $\eta$  от отношения концентрации примесей  $N$  к концентрации примесных ионов  $N^+$ . Кривые 1 и 2 представляют результаты расчетов [2] и [5]. Кривые 3, 4, 5 получены из уравнения (4) со значениями параметров  $\eta_0$  и  $N^+V_1$ , взятыми для ГЦК, ОЦК и кубической структуры соответственно. Штриховая кривая представляет оценку сверху для  $\eta$  ( $N^+ = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $\eta_0$  взято для ГЦК структуры).

в соединениях HgSe:Fe [6]. Результаты расчетов [5] (кривая 2) соответствуют чрезмерно большим значениям коэффициента упаковки  $\eta$  и являются ошибочными. Дело в том, что формула (3) работы [6], использованная для определения подвижности, неверна. Ошибочным является выражение для интерференционного члена, содержащее произведение амплитуд рассеяния на заряженном и нейтральном центрах, которое имеет вид  $2[(N_{\text{Fe}^{+3}}N_{\text{Fe}^{+2}})^{1/2}/N_{\text{Fe}}] |V_+(q)V_0(q)|S_{+0}(q)$ . Для случайного распределения рассеивателей (структурный фактор  $S_{+0}(q) = 1$ ) интерференционный член принимает максимально возможное значение, в то время как правильное выражение, описывающее интерференцию [7], в этом случае равно нулю. Использование ошибочной формулы при определении подгоночного параметра привело авторов [5,6] к непомерно большим значениям  $\eta$  (кривая 2).

Поскольку расчеты коэффициента упаковки  $\eta$ , выполненные в различных работах, приводят к качественно различным результатам, уместно оценить значение  $\eta$  сверху и сравнить это оценочное значение с результатами расчетов. Степень порядка в системе меченых узлов определяется толщиной сферического слоя  $r_c < r < r_1$ , внутри которого располагаются меченые узлы. Поскольку сам этот сферический слой состоит из примесных

узлов, то границы этого слоя не имеют четких очертаний и поэтому для нашей задачи имеют смысл лишь такие сферические слои, толщина которых, во всяком случае, больше среднего расстояния между примесными узлами  $\bar{r}$ . Приравняв толщину сферического слоя среднему расстоянию между узлами, мы получим максимально возможное значение радиуса корреляции  $r_c$  в системе меченых узлов, а следовательно, и в системе примесных ионов,  $\max r_c = r_1 - \bar{r}$ . На рис. 1 штриховая кривая изображает максимально возможное значение коэффициента упаковки, как функцию параметра  $N/N^+$ . При вычислениях мы взяли значение параметра  $r_1$  для ГЦК структуры, а концентрацию примесных ионов  $N^+$  приравняли к концентрации примесных ионов в HgSe:Fe ( $N^+ = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Поэтому в этом частном случае реализуются лишь такие ситуации, для которых расчетные значения параметра упаковки  $\eta$  расположены под штриховой кривой. Этому условию удовлетворяют результаты расчетов, выполненные в работах [2] (кривая 1) и результаты наших расчетов (кривые 3-5). Что же касается расчетов [5] (кривая 2), то они приводят к завышенным значениям параметра упаковки, которые в принципе не могут реализоваться именно в том интервале концентраций  $1 < N/N^+ < 20$ , в котором корреляция примесных ионов обнаруживается экспериментально в HgSe:Fe. Поэтому расчеты [5,6], результаты которых является кривая 2, следует признать ошибочными.

Итак, в основу нашей теории мы положили сокращенное описание системы примесных дырок, распределенных по примесным узлам. В принятом нами приближении каждому состоянию системы примесных дырок (примесных ионов) сопоставлена парная корреляционная функция  $f(r_{c1}, r)$ , где  $r_{c1}$  — диаметр жесткой сферы. В этом приближении состояния системы примесных дырок классифицируются с помощью параметра  $r_{c1}$ , так что каждому состоянию нашей системы соответствует свое значение параметра  $r_{c1}$ . При конечных температурах система может находиться в любом состоянии, которому соответствует значение параметра  $r_{c1}$  из интервала  $0 < r_{c1} < r_c$ . Параметр  $r_c$  представляет собой максимально возможное значение диаметра жесткой сферы и определяется из основного уравнения теории (4). В каждом из возможных состояний, система обладает энергией  $E(r_{c1})$ , которая представляет собой энергию системы, состоящей из нейтральных примесей, примесных ионов и электронов проводимости, вычисленную при фиксированном распределении примесных дырок. Это распределение примесных дырок задано парной корреляционной функцией  $f(r_{c1}, r)$  с фиксированным значением параметра  $r_{c1}$ . Набор корреляционных функций  $f(r_{c1}, r)$  и соответствующих энергий  $E(r_{c1})$  в выбранном нами приближении содержит максимально возможное количество информации о системе примесных ионов и позволяет вычислить среднее значение любой величины, связанной с распределением примесных ионов.

При температурах отличных от нуля система примесных ионов может находиться в любом из возможных состояний со значением параметра  $r_{c1}$ , расположенном в интервале  $0 < r_{c1} < r_c$ . Вероятность обнаружить такое состояние описывается бoльцмановским фактором  $\exp(-E(r_{c1})/kT)$ . Поэтому при конечных температурах мы должны использовать парную корреляционную функцию  $F(r_c, r, T)$

$$F(r_c, r, T) = \int_0^{r_c} dx f(x, r) \exp(-E(x)/kT) \times \left( \int_0^{r_c} dx \exp(-E(x)/kT) \right)^{-1}. \quad (6)$$

В частном случае  $T = 0$  пространственное распределение примесных ионов описывается парной корреляционной функцией  $f(r_c, r)$ .

## 2. Влияние пространственной корреляции примесных ионов на подвижность электронов при $T = 0$

Дифференциальное сечение рассеяния электронов на системе пространственно-коррелированных рассеивателей  $\sigma(q)$  ( $q$  — вектор рассеяния) выражается через сечение рассеяния на отдельном центре  $\sigma_0(q)$  [8]

$$\sigma(q) = \sigma_0(q)S(q). \quad (7)$$

Структурный фактор  $S(q)$  в свою очередь связан с Фурье-образом парной корреляционной функции  $f(r)$ , описывающей пространственное распределение рассеивателей

$$S(q) = 1 + N_r \int (f(r) - 1) \exp(iqr) dr, \quad (8)$$

где  $N_r$  — концентрация рассеивателей (в нашем случае  $N_r = N^+$ ). В модели жестких сфер корреляционная функция  $f(r)$ , вычисленная с учетом двух первых членов разложения по плотности, имеет вид [8]

$$f(r_c, r) = \begin{cases} 0, & r^* < 1, \\ 1 + 8\eta \left(1 - \frac{3}{4}r^* + \frac{1}{16}r^{*3}\right), & 1 < r^* < 2, \\ 1, & r^* > 2. \end{cases} \quad (9)$$

Здесь  $r^* = r/r_c$ . Рассмотрим рассеяние электронов на экранированном кулоновском потенциале в модели Томаса–Ферми. В этой модели подвижность электронов при рассеянии на отдельном центре  $\mu_0$  описывается формулой Брукса–Херринга [9]. Отношение подвижности при рассеянии электронов на пространственно коррелированном распределении зарядов  $\mu$  к  $\mu_0$ , согласно (7),

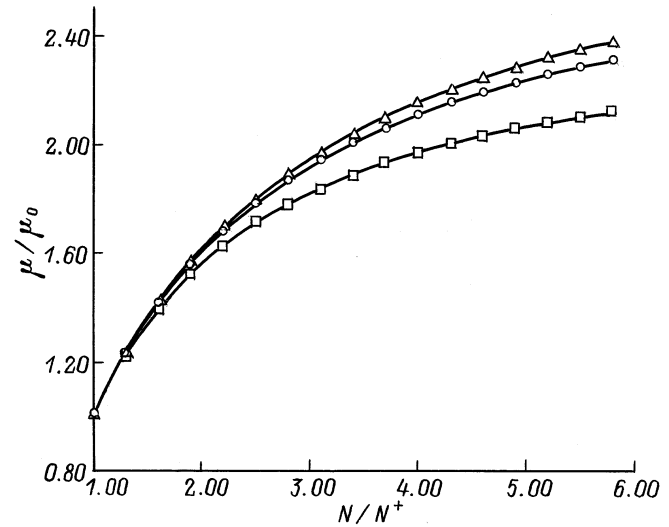


Рис. 2. Зависимость электронной подвижности  $\mu$  от относительной концентрации ионизированных примесей;  $\mu_0$  — подвижность, вычисленная по формуле Брукса–Херринга. Расчетные кривые получены для значений параметра  $r_1$ , соответствующих ГЦК структуре (треугольники), ОЦК структуре (кружки), кубической структуре (квадратики).

может быть записано в виде

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \int_0^{2k_F} \frac{q^3 dq}{[q^2 + q_s^2]^2} / \int_0^{2k_F} \frac{S(q)q^3 dq}{[q^2 + q_s^2]^2}, \quad (10)$$

где радиус экранирования в модели Томаса–Ферми  $r_{TF} = q_s^{-1}$ .

Формулы (8)–(10) позволяют рассчитать отношение подвижностей  $\mu/\mu_0$ , если известно значение параметра экранирования  $q_s$ , диаметр жесткой сферы  $d = r_c$  и концентрация ионов  $N^+$ . Используя формулу (4) для радиуса корреляционной сферы  $r_c$ , можно рассчитать отношение подвижностей как функцию отношения  $N/N^+$ . При вычислении радиуса экранирования в модели Томаса–Ферми использованы параметры, характерные для HgSe:Fe ( $N^+ = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , энергия Ферми  $\varepsilon_F = 210 \text{ meV}$ , диэлектрическая проницаемость  $\chi = 20$ ). Результаты численных расчетов зависимости электронной подвижности от концентрации примеси представлены на рис. 2. Как следует из него, подвижность возрастает в 2–2.5 раза при изменении отношения концентраций  $N/N^+$  от 1 до 6. Состояниям системы примесных ионов в случае параметра  $r_1$ , взятого для ГЦК структуры, соответствует наибольшее значение подвижности (соответственно наибольшее значение коэффициента упаковки  $\eta$ ). Наименьший рост подвижности получается для значения параметра  $r_1$ , соответствующего кубической структуре. При относительно небольших значениях параметра  $N/N^+$  изменения подвижности при варьировании параметра  $r_1$  относительно невелики. Это обстоятельство делает несущественным выбор значений

параметра  $r_1$  в достаточно широком интервале изменения значений параметра  $N/N^+$ , что и оправдывает использование уравнения (4) для определения параметра  $r_c$ .

В заключение обсудим вопрос о границах применимости нашей теории. Основное уравнение теории (4) справедливо лишь в таком интервале изменения параметра  $N/N^+$ , где дефицит свободных узлов ограничивает значение радиуса корреляции. Этот интервал можно оценить следующим образом. В системе примесных ионов значение радиуса корреляции не может быть больше длины, на которой экранированное кулоновское взаимодействие отлично от нуля. Поэтому справедлива оценка  $\max r_c = r_s$ , где  $r_s$  — радиус экранирования. Дальнейшие оценки проведем для материала с параметрами HgSe:Fe. Подставляя в выражение для коэффициента упаковки вместо  $r_c$  значение радиуса экранирования, вычисленного в модели Томаса–Ферми, мы получим максимально возможное значение коэффициента упаковки  $\eta = 0.45$ . Согласно нашим расчетам (см. рис. 1), такое значение  $\eta$  достижимо лишь в случае очень большого числа свободных примесных узлов  $N/N^+ = 2 \cdot 10^2$ . Корреляционные эффекты в HgSe:Fe проявляются лишь в интервале изменения концентраций  $1 < N/N^+ < 10$  (при более высоких концентрациях примеси преобладает сплавное рассеяние) [3]. Таким образом, наша оценка показывает, что по крайней мере в случае HgSe:Fe, в условиях, при которых наблюдаются корреляционные эффекты, значение радиуса корреляции ограничено вследствие дефицита примесных узлов и должно определяться из уравнения нашей теории (4).

## Список литературы

- [1] I.M. Tsidilkovskii. Elektron Spectrum of Gapless Semiconductors. Springer Series in Solid State Sciences **116** (1997).
- [2] Z. Wilamowski, K. Swatek, T. Dietl, J. Kossut. Solid State Commun. **74**, 8, 833 (1990); Z. Wilamowski. Acta Phys. Pol. **A77**, 1, 133 (1990).
- [3] I.M. Tsidilkovskii, I.G. Kuleev. Spatial correlations of impurity charges in gapless semiconductors. Semicond. Sci. Technol. **11**, 5, (1996). P. 625.
- [4] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Ч. 1. М. (1976). С. 378.
- [5] И.Г. Кулеев. ФТТ **39**, 2, 250 (1997).
- [6] И.Г. Кулеев, И. Ляпилин, И.М. Цидильковский. ЖЭТФ **102**, 11, 1652 (1992).
- [7] Дж. Займан. Модели беспорядка. Мир, М. (1982).
- [8] Р. Балеску. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 1. Мир, М. (1978). 405 с.
- [9] Ф. Блатт. Физика электронной проводимости в твердых телах. М. (1971). 470 с.