

## Пространственное упорядочение и кулоновская энергия взаимодействия $d$ -дырок в системе ионов железа со смешанной валентностью в кристаллах HgSe:Fe

© И.Г. Кулеев

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

(Поступила в Редакцию 29 июля 1996 г.)

Рассмотрено пространственное упорядочение  $d$ -дырок в системе ионов железа со смешанной валентностью  $Fe^{2+}-Fe^{3+}$  в кристаллах HgSe:Fe при низких температурах. Получено уравнение баланса  $d$ -дырок, перешедших из объема корреляционной сферы в область сферического слоя, ограниченного первой координационной сферой. Определена зависимость радиуса корреляционной сферы от содержания примесей железа. Проанализировано изменение кулоновской энергии взаимодействия коррелированной системы ионов  $Fe^{3+}$  с ростом их степени упорядочения.

Исследование пространственного упорядочения примесей железа в кристаллах HgSe:Fe, как и в других системах со смешанной валентностью (ССВ) [1], является важным для интерпретации физических свойств этих соединений. Обычный подход, основанный на модели Андерсона [1–3] с учетом электрон-электронных корреляций на одной примеси, не позволяет решить эту проблему, так как кулоновское взаимодействие между примесями, находящимися в одинаковых зарядовых состояниях, оказывается неучтенным. В настоящей работе предлагается простой метод, который позволяет учесть кулоновские межпримесные корреляции и рассмотреть пространственное упорядочение в ССВ на примере ионов железа в кристаллах HgSe:Fe при низких температурах. Можно надеяться, что этот подход окажется полезным и при исследовании пространственного упорядочения примесей в других ССВ.

Кристаллы HgSe:Fe являются удобным объектом для исследования роли межпримесных кулоновских корреляций в ССВ. Состояние со смешанной валентностью из ионов  $Fe^{2+}-Fe^{3+}$  образуется в этих кристаллах при концентрациях  $N_{Fe} \geq N_{Fe}^* = 4.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , когда уровень Ферми достигает  $d$ -уровня железа ( $\epsilon_d = 0.21 \text{ eV}$ ) и фиксируется на нем [4]. При дальнейшем увеличении содержания примесей железа концентрация ионов  $Fe^{3+}$  не меняется  $N_+ = N_{Fe}^*$ , а растет только концентрация нейтральных в решетке ионов  $Fe^{2+}$   $N_0 = N_{Fe} - N_+$ . В системе ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , обладающих одной и той же энергией, положительные заряды на ионах железа ( $d$ -дырки) могут перераспределяться по узлам кристаллической решетки, занятым ионами железа так, чтобы обеспечить минимум свободной энергии системы при данной концентрации  $N_{Fe}$ . Кулоновское отталкивание  $d$ -дырок в ССВ приводит к пространственным корреляциям в их расположении: чем больше концентрация примесей железа  $N_{Fe}$ , тем больше свободных мест для перераспределения  $d$ -дырок и тем выше

степень упорядочения коррелированной системы ионов (КСИ)  $Fe^{3+}$ . Пространственное упорядочение ионов  $Fe^{3+}$  приводит к изменению характера рассеяния электронов на КСИ  $Fe^{3+}$  и низкотемпературным аномалиям термогальваномагнитных эффектов в кристаллах HgSe:Fe [5–9].

Далее покажем, что в ССВ из-за кулоновского отталкивания прежде всего удаляются друг от друга наиболее близко расположенные  $d$ -дырки, что обеспечивает максимальный выигрыш свободной энергии. Поэтому вблизи каждого иона  $Fe^{3+}$  образуется корреляционная сфера радиуса  $r_c$ , внутри которой нет других  $d$ -дырок. Эти дырки переходят в область сферического слоя, расположенного в интервале  $r_c \leq r \leq r_1$ , где  $r_1$  — радиус первой координационной сферы для идеальной ГПУ-упаковки ионов  $Fe^{3+}$  (для кулоновского отталкивания ГПУ-упаковка обладает минимальной свободной энергией). Перераспределение  $d$ -дырок приводит к формированию пиков парной корреляционной функции распределения  $g(r)$ , соответствующих различным координационным сферам [5]. Здесь мы воспользуемся условием баланса  $d$ -дырок, покинувших объем корреляционной сферы  $\Omega_c$  и перешедших в область сферического слоя, ограниченного первой координационной сферой радиуса  $r_1$ , и определим зависимость радиуса корреляционной сферы  $r_c(N_{Fe})$  от содержания примесей железа. Затем рассмотрим изменение кулоновской энергии взаимодействия с ростом степени упорядочения КСИ  $Fe^{3+}$ . Это позволит обосновать эмпирический подход, развитый в работах [5–9], для объяснения термогальваномагнитных эффектов в кристаллах HgSe:Fe при низких температурах.

### 1. Два варианта модели короткодействующих корреляций

В работах [10,11] предложен вариант модели короткодействующих корреляций (МККИ), основанный на аппроксимации парной корреляционной функции

распределения  $g(r)$  в виде ступенчатой функции  $g(r) = \theta(r - r_c)$ , где  $r_c$  — радиус корреляционной сферы. Для определения величины  $r_c$  было получено уравнение

$$\Omega_c N_+ = 1 - \exp(-\Omega_c N_{Fe}), \quad \Omega_c = 4\pi r_c^3/3. \quad (1)$$

Как показано в [5], такой выбор  $g(r)$  соответствует нулевому приближению по концентрации ионов  $Fe^{3+}$  при решении интегрального уравнения Орнштейна–Цернике [12] для системы частиц с твердосферным потенциалом, причем  $r_c \equiv d$  ( $d$  — диаметр твердой сферы). Это приближение применимо только для слабых пространственных корреляций ионов  $Fe^{3+}$  и ограничено областью концентраций  $N_0/N_+ \ll 1$ . Согласно выражению (1), при  $N_{Fe} \rightarrow \infty$  число *d*-дырок, удаленных из корреляционной сферы  $\Delta N_c^\infty = \Omega_c^\infty N_+$ , стремится к единице. Поэтому в варианте МККИ [10,11] из корреляционной сферы не может быть удалено более одной частицы, а максимальный объем корреляционной сферы  $\Omega_c^\infty$  равен объему, приходящемуся на один заряженный центр.

В работе [5] был развит иной вариант МККИ, который справедлив как для слабых, так и для сильных пространственных корреляций ионов  $Fe^{3+}$ . Он основан на модельной аппроксимации КСИ  $Fe^{3+}$  системой твердых сфер и использовании приближения Перкуса–Иевики при решении интегрального уравнения Орнштейна–Цернике для  $g(r)$ . Развитый подход позволил количественно объяснить не только зависимость подвижности электронов  $\mu(N_{Fe})$  [5], но и термомагнитные эффекты [6–9] в широком интервале содержания примесей железа в кристаллах HgSe:Fe. В этой модели степень упорядочения КСИ  $Fe^{3+}$  описывалась параметром упаковки  $\eta = \pi d^3 N_+ / 6 = \Omega_c N_+ / 8$ , равным отношению объема, занятого твердыми сферами, к полному объему системы. Из сравнения теоретически рассчитанной зависимости  $\mu(N_{Fe})$  с экспериментальными данными было определено значение параметра  $\eta_\infty$  при большом содержании примесей железа. Оказалось, что значение  $\eta_\infty = \eta_L = (\pi/6)d_L^3 N_+ = 0.45$ , как и для большинства жидких металлов [13]. Поэтому систему ионов  $Fe^{3+}$  в кристаллах HgSe:Fe при низких температурах и  $N_{Fe} \gg N_+$  можно рассматривать как сильно коррелированную кулоновскую жидкость (СКЖ). В [5] было получено эмпирическое уравнение, определяющее зависимость параметра упаковки от концентрации примесей железа

$$\eta(N_{Fe}) = \eta_L \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\eta N_{Fe}}{\eta_L N_+}\right) \right]. \quad (2)$$

Максимальное число *d*-дырок, которое может быть удалено из корреляционной сферы  $\Omega_c$  при  $N_{Fe} \rightarrow \infty$ , как следует из выражения (2), составляет  $\Delta N_c^\infty = \Omega_c^\infty N_+ = 8\eta_L = 3.6$ . Таким образом, в варианте МККИ максимальный объем

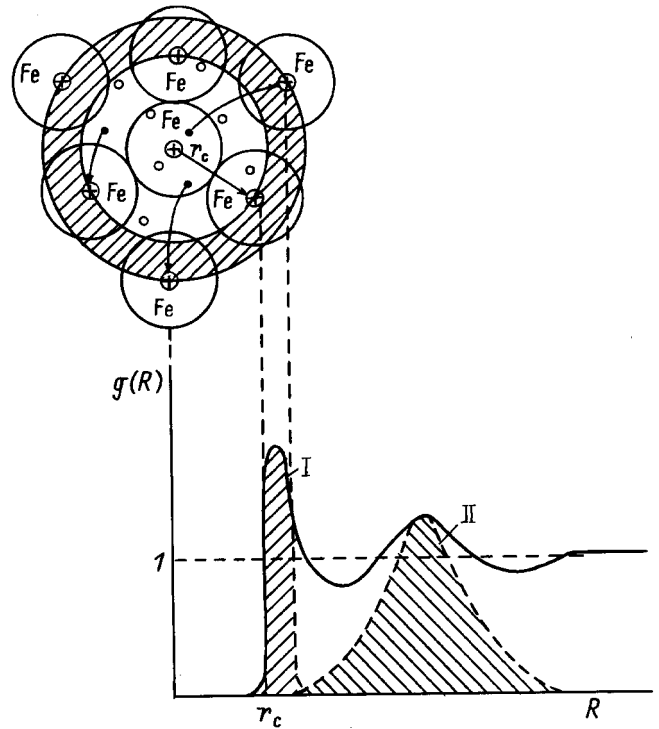


Рис. 1. Схема пространственного распределения и вид парной корреляционной функции распределения  $g(r)$  для системы частиц ближним порядком. Цифры I и II — номера координационных сфер.

корреляционной сферы почти в 4 раза больше объема, приходящегося на один заряженный центр, и величина  $\Delta N_c^\infty$  при  $N_{Fe} \gg N_+$  для упорядочения КСИ  $Fe^{3+}$  типа СКЖ существенно превышает единицу. Пока число *d*-дырок, удаленных из корреляционной сферы, мало ( $\Delta N_c \ll 1$ ), аппроксимация  $g(r)$  в виде ступенчатой функции [10,11] правомерна. В случае сильных кулоновских корреляций  $\Delta N_c \geq 1$  некорректность варианта МККИ очевидна: *d*-дырки, покинувшие корреляционную сферу, согласно МККИ, уходят на бесконечность, тогда как в действительности из них формируются пики  $g(r)$  (рис. 1). Далее будет развит подход, который позволит определить зависимость  $r_c(N_{Fe})$  и обосновать эмпирическое уравнение (2).

## 2. Зависимость радиуса корреляционной сферы от содержания примесей железа в кристаллах HgSe:Fe

Для того чтобы нагляднее представить процесс упорядочения КСИ  $Fe^{3+}$  в кристаллах HgSe:Fe, рассмотрим систему частиц с концентрацией  $N_{Fe}$ , хаотически распределенных в пространстве. Выделим в этой системе подсистему частиц (*d*-дырок) с концентрацией  $N_+ < N_{Fe}$ , также хаотически распределенных в пространстве. Затем адиабатически медленно

при  $t = -\infty$  включаем кулоновское отталкивание между  $d$ -дырками ( $V(t) = \sum_{ij} \exp(-\epsilon t)V(R_{ij})$ ), которые могут перераспределяться по случайно распределенным позициям, не занятым  $d$ -дырками. Определим, какой вид будет иметь пространственное распределение подсистемы  $d$ -дырок в момент времени  $t = 0$ . При этом следует учесть, что частицы системы не могут располагаться ближе некоторого минимального расстояния  $R_{ij} \geq \Delta R_{\min} \sim a_0$  ( $a_0$  — постоянная решетки). При включении кулоновского отталкивания прежде всего будут удаляться друг от друга близко расположенные  $d$ -дырки. Пусть в точке  $\mathbf{R}_i$ , взятой за центр корреляционной сферы, находится ион  $\text{Fe}^{3+}$ , а в точках  $\mathbf{R}_k$  и  $\mathbf{R}_j$  в момент времени  $t = -\infty$  находились соответственно  $d$ -дырка и ион  $\text{Fe}^{2+}$ , причем  $R_{ik} < R_{ij}$ , тогда к моменту времени  $t = 0$   $d$ -дырка перейдет в точку  $\mathbf{R}_j$  в результате кулоновского отталкивания. Выигрыш кулоновской энергии, равный разности энергий этих конфигураций

$$\Delta \epsilon_{jk} = V(R_{ik}) - V(R_{ij}),$$

будет тем больше, чем меньше величина  $R_{ik}$  и чем больше  $R_{ij}$ . Поэтому в окрестности каждого иона  $\text{Fe}^{3+}$  образуется корреляционная сфера радиуса  $r_c$ , в которой нет других  $d$ -дырок. Схема такого перераспределения  $d$ -дырок приведена на рис. 1. Наиболее выгодными с точки зрения выигрыша кулоновской энергии для  $d$ -дырок, удаленных из корреляционной сферы, являются расстояния  $r_1 \sim R_+ = N_+^{-1/3}$ . При этом в окрестности  $r_1$  будет формироваться пик парной корреляционной функции распределения [5] (рис. 1). Численные расчеты корреляционных свойств системы частиц с потенциалом отталкивания методом Монте-Карло и расчеты модельных систем с твердосферным потенциалом [12,13] подтверждают формирование резкого пика  $g(r)$  в окрестности  $r_1$  как для жидких металлов и сплавов, так и для аморфных систем типа металлических стекол.

Проанализируем баланс  $d$ -дырок и нейтральных центров, участвующих в переходах между корреляционной сферой радиуса  $r_c$  и сферическим слоем  $r_c \leq r \leq r_1$ . Вокруг каждого иона  $\text{Fe}^{3+}$  проведем корреляционную сферу радиуса  $r_c$  и усредним по ансамблю корреляционных сфер. Рассмотрим баланс частиц в кластере ближнего порядка для одного иона  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 2). Для определения зависимости  $r_c(N_{\text{Fe}})$  удобно воспользоваться радиальной функцией распределения  $N_{\text{Fe}}(r) = 4\pi r^2 N_{\text{Fe}} g(r)$ , нормированной на полное число частиц. Величина  $N_{\text{Fe}}(r) dr$  дает число частиц в шаровом слое от  $r$  до  $r+dr$ . При хаотическом распределении  $g(r) = 1$  и число частиц в объеме  $\Omega_r$  пропорционально произведению концентрации на объем. Рассмотрим случай  $T = 0$  и  $N_{\text{Fe}} > N_+^*$ . Число  $d$ -дырок, находившихся в корреляционной сфере при

$t = -\infty$  (при хаотическом распределении)

$$\Delta N_c = \int_0^{r_c} N_+(r) dr = \Omega_c N_+. \quad (3)$$

Число вакантных мест для  $d$ -дырок в шаровом слое  $r_c < r < r_1$

$$\Delta N_0 = \int_{r_c}^{r_1} [N_{\text{Fe}}(r) - N_+(r)] dr = N_0 (\Omega_1 - \Omega_c). \quad (4)$$

Приравнивая величины  $\Delta N_c$  и  $\Delta N_0$ , получим

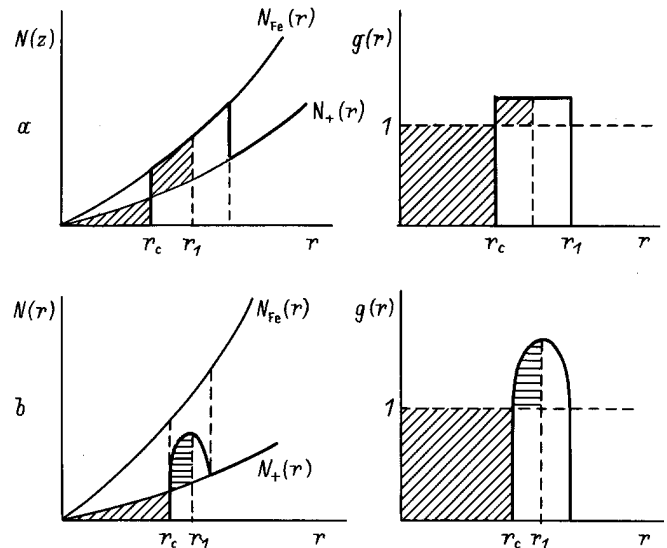
$$r_c = r_1 (N_0/N_{\text{Fe}})^{1/3}, \quad r_1 \simeq 1.13 N_+^{-1/3}. \quad (5)$$

Поскольку  $r_c = d$ , для параметра упаковки имеем

$$\eta(N_{\text{Fe}}) = \frac{1}{8} \Delta N_1 \left( \frac{N_0}{N_{\text{Fe}}} \right) \simeq 1.65 \eta_L \left( \frac{N_0}{N_{\text{Fe}}} \right),$$

$$\Delta N_1 = N_+ \Omega_1. \quad (6)$$

Здесь учтено, что для ГПУ-упаковки  $\Delta N_1 \simeq 5.92$ . Из двенадцати атомов, составляющих первую координационную сферу, только 5.92 атома удаляется из области  $r < r_1$ . Из рис. 3 видно, что зависимости  $\eta(N_{\text{Fe}})$ , рассчитанные для случая  $N_0/N_+ \leq 1$  из уравнений (2) и (6), отличаются незначительно. При  $N_0 > N_+$  различие в значениях  $\eta(N_{\text{Fe}})$ , полученных из выражений (2) и (6), увеличивается с ростом содержания примесей железа. При  $N_{\text{Fe}} \rightarrow \infty$ , согласно



**Рис. 2.** Схема пространственного перераспределения  $d$ -дырок в кластере ближнего порядка для одного иона  $\text{Fe}^{3+}$ .  $N_{\text{Fe}}(r)$  и  $N_+(r)$  — радиальные функции распределения для хаотического распределения системы примесей железа и  $d$ -дырок,  $g(r)$  — парная корреляционная функция распределения. Жирная кривая — радиальная функция и распределения для коррелированного расположения  $d$ -дырок:  $a$  —  $N_0 < N_+$ ,  $b$  —  $N_0 \gg N_+$ .

(5), объем  $\Omega_c \rightarrow \Omega_1$ , а толщина сферического слоя  $\Delta r$  стремится к нулю. Однако величина  $\Delta r$  не может быть меньше, чем  $\Delta R_{\min}$ . Поэтому при  $N_0 > N_+$  в уравнение баланса частиц следует добавить член  $\Delta_0$ , учитывающий, что не все вакантные места в шаровом слое заполнены *d*-дырками (рис. 2, *b*), тогда

$$\Omega_c N_+ = N_0(\Omega_1 - \Omega_0) - \Delta_0, \quad (7)$$

при  $N_0 \rightarrow 0$  величина  $\Delta_0 \rightarrow 0$ , а при  $N_{\text{Fe}} \rightarrow \infty$  она должна обеспечить асимптотику  $\eta(N_{\text{Fe}}) \rightarrow \eta_L$ . Поэтому параметр  $\Delta_0$  и объем  $\Omega_c$  могут быть представлены в виде ряда по степеням отношения  $(N_0/N_{\text{Fe}})$

$$\Omega_c = \Omega_1 \sum_{n=1}^{\infty} \gamma_n (N_0/N_{\text{Fe}})^n. \quad (8)$$

Ограничимся квадратичным членом в разложении (8) и определим численные коэффициенты  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  из условий, что при  $N_{\text{Fe}} \rightarrow \infty$  величина  $\eta \rightarrow \eta_L$ , а при  $N_0 < N_+$  зависимость  $\eta(N_{\text{Fe}})$  должна описываться выражением (6), тогда для параметра упаковки получим

$$\eta(N_{\text{Fe}}) \simeq 2\eta_L \left( \frac{N_0}{N_{\text{Fe}}} \right) \left\{ 1 - 0.5 \left( \frac{N_0}{N_{\text{Fe}}} \right) \right\}. \quad (9)$$

Как видно из рис. 3, зависимости  $\eta(N_{\text{Fe}})$ , определенные из формул (2) и (9), различаются не более чем на 3–4%. При  $N_0 \leq N_+$  значения параметра  $\eta(N_{\text{Fe}})$ , рассчитанные из эмпирического уравнения (2) и выражений (6) и (9), практически совпадают. Величины подвижности электронов  $\mu(N_{\text{Fe}})$ , как видно из рис. 4, вычисленные в варианте МККП [5] с использованием выражений (2) и (9), согласуются в пределах 5%. Таким образом, эмпирическая формула (2) вполне удовлетворительна и может быть использована для расчета термогальваномагнитных эффектов в кристаллах HgSe:Fe.

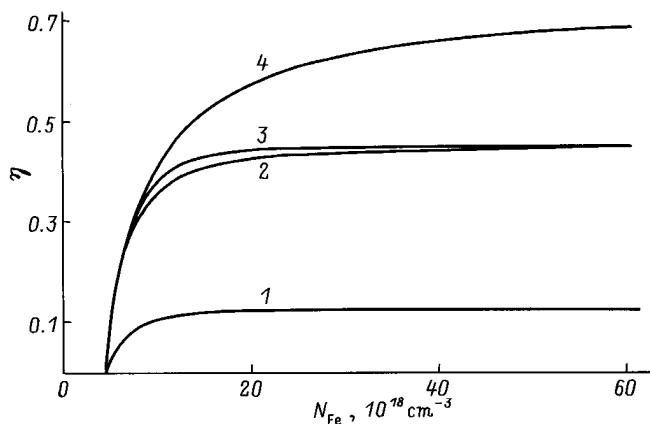


Рис. 3. Зависимости параметра упаковки  $\eta(N_{\text{Fe}})$  от концентрации примесей железа, соответствующие следующим выражениям. 1 — (1), 2 — (6), 3 — (2), 4 — (9).

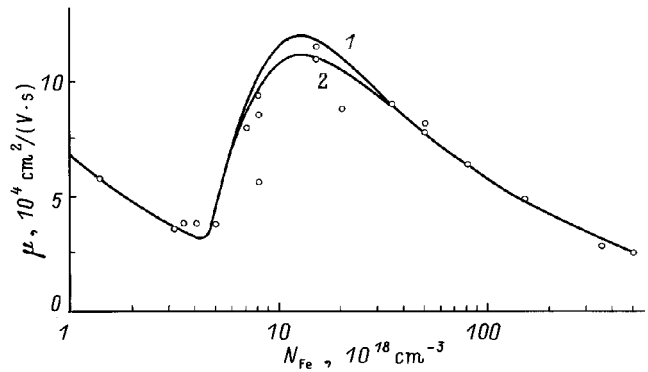


Рис. 4. Зависимости подвижности электронов от содержания примесей железа в кристаллах HgSe:Fe, рассчитанные в варианте МККП с использованием следующих выражений. 1 — (2), 2 — (9).

Определим из (9) значение  $r_c$  и найдем, что полуширина пика  $g(r)$  первой координационной сферы  $\Delta r = r_1 - r_c$  при  $N_{\text{Fe}} \gg N_+$  по порядку величины совпадает с минимальным расстоянием между ионами железа  $\Delta R_{\min} \sim a_0$ . Наличие минимального расстояния между ионами  $\text{Fe}^{3+}$  играет принципиальную роль в проблеме упорядочения *d*-дырок в кристаллах HgSe:Fe при большом содержании примесей железа и при низких температурах ( $T < 5\text{--}10\text{ K}$ ) определяет характер рассеяния электронов проводимости и соответственно низкотемпературное поведение кинетических коэффициентов.

Из вышеприведенного анализа следует вывод о том, что степень пространственного упорядочения КСИ  $\text{Fe}^{3+}$  при низких температурах зависит главным образом не от величины кулоновской энергии отталкивания *d*-дырок, а от соотношения концентраций *d*-дырок и вакантных мест для их перераспределения. Важную роль в упорядочении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  играет величина минимального расстояния  $\Delta R_{\min}$ , она обуславливает естественную хаотичность ССВ ионов  $\text{Fe}^{2+}\text{--}\text{Fe}^{3+}$  и при  $N_{\text{Fe}} \gg N_+$  определяет, какой максимальной степени порядка может достигнуть подсистема *d*-дырок.

### 3. Изменение кулоновской энергии взаимодействия при упорядочении КСИ $\text{Fe}^{3+}$

Разность энергий взаимодействия ионов  $\text{Fe}^{3+}$  для хаотического и упорядоченного распределений имеет вид [13]

$$\Delta E_k = (1/2) \sum_{ij} V(R_{ij})(1 - g(R_{ij})). \quad (10)$$

Здесь  $V(R_{ij})$  — потенциал, создаваемый *j*-м ионом  $\text{Fe}^{3+}$  в точке  $\mathbf{R}_i$ . Для экранированного кулоновского взаимодействия ионов  $\text{Fe}^{3+}$  выигрыш энергии

$\Delta E_c(N_{Fe})$ , приходящийся на один ион  $Fe^{3+}$  для упорядоченного распределения ионов по сравнению с разупорядоченным, определяется выражением

$$\Delta E_c = \frac{\Delta E_k}{N_{Fe}^{3+}} = \frac{e^2}{2\pi\kappa} \int_0^\infty \frac{q^2 dq}{q^2 + r_s^{-2}} (1 - S_q), \quad (11)$$

где  $\kappa$  — диэлектрическая проницаемость,  $r_s$  — радиус экранирования Томаса-Ферми,  $S_q$  — структурный фактор

$$S_q = 1 + 4\pi N_+ \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{r \sin(qr)}{q} dr, \quad (12)$$

характеризующий степень пространственного упорядочения КСИ  $Fe^{3+}$ . При аппроксимации КСИ  $Fe^{3+}$  системой твердых сфер интегральное уравнение для прямой корреляционной функции распределения решается точно [12], и структурный фактор  $S_q$  находится без использования теории возмущений по малому параметру [5,12].

Для экранированного кулоновского взаимодействия величина  $\Delta E_c$  может быть выражена аналитически через параметры  $\eta$  и  $\lambda = d/r_s$  [14]

$$\Delta E_c = 2\pi\epsilon_k \left(\frac{d}{R_+}\right)^2 \{G(\lambda) - \lambda^{-2}\},$$

$$G(\lambda) = \frac{\lambda L(\lambda)}{12\eta[L(\lambda) + S(\lambda) \exp(\lambda)]},$$

$$L(\lambda) = 12\eta[(1 + 0.5\eta) + 1 + 2\eta],$$

$$S(\lambda) = (1 - \eta)^2 \lambda^3 + 6\eta(1 - \eta)\lambda^2 + 18\eta^2 \lambda - 12\eta(1 + 2\eta). \quad (13)$$

Здесь  $\epsilon_k = e^2/\kappa R_+$  — кулоновская энергия взаимодействия на среднем расстоянии между ионами  $R_+ = N_+^{-1/3}$ . Для кулоновского взаимодействия ионов  $Fe^{3+}$  величина  $\Delta E_c$  выражается непосредственно через параметр упаковки [15]

$$\Delta E_c = 2\pi\epsilon_k \left(\frac{d}{R_+}\right)^2 \left\{ \frac{0.5 - 0.1\eta + 0.05\eta^2}{1 + 2\eta} \right\}. \quad (14)$$

Формулы (11)–(14) и выражения (2) и (9) для  $\eta(N_{Fe})$  позволяют проанализировать изменение кулоновской энергии  $\Delta E_c$  при упорядочении КСИ в зависимости как от концентрации примесей железа, так и от величины радиуса экранирования.

На рис. 5 приведены зависимости величины  $\Delta E_c(N_{Fe})$  от содержания примесей железа. Из этого рисунка видно, что зависимости  $\Delta E_c(N_{Fe})$ , рассчитанные с использованием выражений (2) и (9), отличаются незначительно (различие между кривыми 3 и 4 составляет не более 1%). Учет экранировки (для значений параметров  $\kappa = 20$ ,  $n_e = N_{Fe}^*$ ,  $r_s = 4.8 \cdot 10^{-7}$  см,  $m_e = 0.07m_0$ ) сказывается существенно на величине  $\Delta E_c$ . Аппроксимация  $g(r)$  в виде

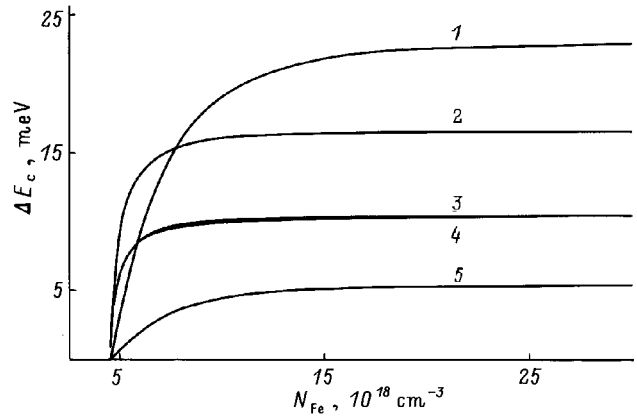


Рис. 5. Изменение кулоновской энергии взаимодействия ионов  $Fe^{3+}$  при их упорядочении  $\Delta E_c$  от концентрации примесей железа. Кривая 2 рассчитана для кулоновского взаимодействия ионов  $Fe^{3+}$  согласно формуле (14), кривые 1 и 3–5 рассчитаны для экранированного кулоновского взаимодействия ионов  $Fe^{3+}$ : 1 — при аппроксимации  $g(r) = \theta(r - r_c)$  и выражения (2) для  $\eta(N_{Fe})$ , 3, 4 — согласно выражениям (2) и (9) для  $\eta(N_{Fe})$  и формуле (13), 5 — для варианта МККИ [7,8].

ступенчатой функции [10,11] дает существенно завышенные (более чем в 2 раза) значения для  $\Delta E_c(N_{Fe})$ , поскольку при этом не учитывается пик  $g(r)$ , соответствующий первой координационной сфере. Рассчитанная зависимость  $\Delta E(N_{Fe})$  для варианта МККИ (выражение (1) для  $\Omega_c(N_{Fe})$  и аппроксимация  $g(r)$  в виде ступенчатой функции) лежит существенно ниже. Таким образом, использование аппроксимации  $g(r) = \theta(r - r_c)$  и варианта МККИ для вычисления изменения кулоновской энергии  $\Delta E_c$  при упорядочении КСИ  $Fe^{3+}$  вряд ли можно считать оправданным. Следует обратить внимание на быстрый рост  $\Delta E_c$  в области  $N_{Fe}^* < N_{Fe} < 1 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Он обусловлен тем, что при упорядочении  $d$ -дырок в ССВ из-за кулоновского отталкивания прежде всего удаляются друг от друга наиболее близко расположенные  $d$ -дырки, что обеспечивает максимальный выигрыш свободной энергии и приводит к образованию корреляционных сфер вокруг каждого иона  $Fe^{3+}$ , внутри которых нет других  $d$ -дырок. Это обстоятельство оправдывает аппроксимацию КСИ  $Fe^{3+}$  системой твердых сфер.

Итак, рассмотрено пространственное упорядочение  $d$ -дырок в системе ионов железа со смешанной валентностью в кристаллах  $HgSe:Fe$  при низких температурах. Определена зависимость радиуса корреляционной сферы  $r_c(N_{Fe})$  от содержания примесей железа. Показано, что степень пространственного упорядочения  $d$ -дырок в системе ионов железа  $Fe^{2+}-Fe^{3+}$  в кристаллах  $HgSe:Fe$  при низких температурах определяется главным образом не величиной кулоновской энергии отталкивания  $d$ -дырок, а соотношением между концентрациями  $d$ -дырок и вакантных мест для их перераспределения. Проанализировано изменение

кулоновской энергии взаимодействия КСИ  $\text{Fe}^{3+}$  с ростом степени их упорядочения. Показано, что аппроксимация  $g(r)$  в виде ступенчатой функции и вариант МККИ являются слишком грубыми приближениями для вычисления кулоновской энергии КСИ  $\text{Fe}^{3+}$ . Разработанный в работе подход позволил обосновать аппроксимацию КСИ  $\text{Fe}^{3+}$  системой твердых сфер, которая использовалась в работах [5-9] при анализе термогальваномагнитных эффектов в кристаллах  $\text{HgSe}:\text{Fe}$ .

Автор выражает благодарность Г.Л. Штрапенину за помощь в проведении численных расчетов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-02-03847), программа ИНТА (грант № 93-3657 ext).

## Список литературы

- [1] Д.И. Хомский. УФН **129**, 443 (1992).
- [2] P.W. Anderson. Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- [3] S.M. Varma. Rev. Mod. Phys. **48**, 219 (1976).
- [4] И.М. Цидильковский УФН **162**, 63 (1992).
- [5] И.Г. Кулеев, И.И. Ляпилин, И.М. Цидильковский. ЖЭТФ **102**, 163 (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**, 6, 937 (1994).
- [8] И.Г. Кулеев, И.И. Ляпилин, А.Т. Лончаков, И.М. Цидильковский. ЖЭТФ **106**, 1205 (1994).
- [9] I.G. Kuleyev, I.I. Lyapilin, A.T. Lonchakov, I.M. Tsidilkovskii. Semicond. Sci. Technol. **10**, 314 (1995).
- [10] Z. Wilamowski, K. Swiatek, T. Dietl, J. Kossut. Solid State Commun. **74**, 833 (1990).
- [11] Z. Wilamowski. Acta Phys. Pol. **A77**, 133 (1990).
- [12] Дж. Займан. Модели беспорядка. Мир, М. (1982). 591 с.
- [13] Е.И. Харьков, В.И. Лысов, В.Е. Федоров. Физика жидких металлов. Вища школа, Киев (1979). 247 с.
- [14] B. Firey, N.W. Ashcroft. Phys. Rev. **A15**, 2072 (1977).
- [15] H.D. Jones. J.Chem. Phys. **55**, 2640 (1971).