

# Пространственное упорядочение и интерференция рассеяния электронов на системе ионов железа со смешанной валентностью в кристаллах HgSe:Fe

© И.Г. Кулеев, И.Ю. Арапова

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

E-mail: kuleev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 16 мая 2000 г.)

Рассмотрено пространственное упорядочение зарядов в системах со смешанной валентностью. Из уравнения баланса  $d$ -дырок и нейтральных центров в кластере ближнего порядка для иона  $\text{Fe}^{3+}$  выведена зависимость радиуса корреляционной сферы от содержания примесей железа. Для строгого описания пространственного упорядочения в системах со смешанной валентностью и расчета парциальных корреляционных функций распределения предложена модель проникающих твердых сфер.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-16299).

Экспериментальные исследования кристаллов HgSe:Fe (см. обзоры [1,2]) показали, что аномальный характер зависимостей таких кинетических эффектов, как проводимость [3,4], термоэдс [5], продольный и поперечный эффекты Нернста–Эттингаузена [6–9] и т.д., от концентрации примесей железа  $n_{\text{Fe}}$  и температуры  $T$  определяется своеобразием рассеяния электронов на пространственно коррелированной системе ионов железа со смешанной валентностью. Изучение пространственного упорядочения является важным для объяснения необычных физических свойств и других систем со смешанной валентностью (ССВ) [1–12].

Кристаллы HgSe:Fe являются удобным модельным объектом для исследования роли межпримесных кулоновских корреляций в ССВ. Состояние со смешанной валентностью из ионов  $\text{Fe}^{3+}$ – $\text{Fe}^{2+}$  образуется в этих кристаллах при концентрациях  $n_{\text{Fe}} > n^* = 4.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , когда уровень Ферми достигает  $d$ -уровня железа ( $\varepsilon_d = 0.21 \text{ eV}$ ) и фиксируется на нем [1]. При дальнейшем увеличении содержания примесей железа концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  не меняется ( $n_+ = n^*$ ), а растет только концентрация нейтральных в решетке ионов  $\text{Fe}^{2+}$  ( $n_0 = n_{\text{Fe}} - n_+$ ). В системе ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , обладающих одной и той же энергией, положительные заряды на ионах железа ( $d$ -дырки) могут перераспределяться по узлам кристаллической решетки, занятым ионами железа. Поэтому кулоновское отталкивание  $d$ -дырок в ССВ приводит к пространственным корреляциям в их расположении: чем больше концентрация примесей железа  $n_{\text{Fe}}$ , тем больше свободных мест для перераспределения  $d$ -дырок и тем выше степень упорядочения коррелированной системы ионов (КСИ)  $\text{Fe}^{3+}$ . Пространственное упорядочение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к изменению характера рассеяния электронов на КСИ  $\text{Fe}^{3+}$  и низкотемпературным аномалиям термогальваномагнитных эффектов в кристаллах HgSe:Fe [2–9].

В работе [13] проанализировано изменение кулоновской энергии взаимодействия с ростом степени упорядочения  $d$ -дырок. Показано, что 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  $\text{Fe}^{3+}$  образуется корреляционная сфера радиусом  $r_c$ , внутри которой нет других  $d$ -дырок. Эти дырки переходят в область сферического слоя, расположенного в интервале  $r_c < r < r_1$ , где  $r_1$  — радиус первой координационной сферы для идеальной ГПУ-упаковки ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (для кулоновского отталкивания ГПУ-упаковка обладает минимальной свободной энергией). Такое перераспределение зарядов в ССВ ионов железа позволяет аппроксимировать систему ионов  $\text{Fe}^{3+}$  системой твердых сфер с диаметром  $d = r_c$ . В этой модели ионы  $\text{Fe}^{3+}$  не могут располагаться на расстояниях ближе, чем диаметр твердой сферы. Степень упорядочения в системе твердых сфер определяется параметром упаковки  $\eta = (\pi n_+ d^3)/6$ , равным отношению объема, занятого твердыми сферами, к полному объему системы.

Для описания пространственного упорядочения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в работах [14] была предложена модель короткодействующих корреляций (МККИ), которая основана на аппроксимации парной корреляционной функции ступенчатой функцией. Как показано в [3], вариант МККИ [14] ограничен слабыми межпримесными корреляциями. Вариант МККИ, предложенный в [3], справедлив для случая произвольных по величине кулоновских корреляций в системе ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Он позволил количественно рассчитать зависимость подвижности электронов  $\mu(n_{\text{Fe}})$  в широком интервале содержания железа. Получено хорошее согласие рассчитанной зависимости подвижности с экспериментальными данными. Это позволило определить эмпирическую зависимость параметра упаковки (радиуса корреляционной сферы  $r_c(n_{\text{Fe}})$ ) от содержания

примесей железа. Обоснование модели МККП дано в работах [13,15].

В [16] рассмотрено пространственное упорядочение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в кристаллах  $\text{HgSe}:\text{Fe}$  в условиях ССВ в той же модели. Однако рассмотрение проведено для неусредненного кластера ближнего порядка в условиях  $n_0 < n_+$ , когда величина  $r_c(n_{\text{Fe}})$  ограничивается числом свободных мест ( $n_0$ ) сферическом слое  $r_c < r < r_1$ . В [16] получена зависимость радиуса корреляционной сферы от содержания примесей железа, значительно более слабая, чем в работах [2,3,17]. Из этого расхождения автор [16] делает вывод о том, что результаты расчетов [2,3,17] являются ошибочными. В действительности ситуация обратная. При рассмотрении пространственного упорядочения в ССВ ионов железа в работе [16] учтена лишь одна конфигурация кластера ближнего порядка из бесконечно большого числа возможных. Далее будет показано, что статистический вес этой конфигурации в формировании корреляционной сферы равен нулю. В разделе 1 рассмотрено уравнение баланса  $d$ -дырок и нейтральных центров, участвующих в формировании корреляционной сферы, и получена зависимость радиуса корреляционной сферы  $r_c(n_{\text{Fe}})$ . Показано, что кулоновское отталкивание положительных зарядов на ионах железа приводит к коррелированному расположению нейтральных центров относительно заряженных. Это обуславливает, вопреки мнению, высказанному в [16], интерференционное рассеяние электронов, и обратное время релаксации электронов уже не является аддитивной суммой вкладов от нейтральных и заряженных центров. В разделе 2 предложен метод расчета парциальных функций распределения системы ионов со смешанной валентностью в модели проникающих твердых сфер. В разделе 3 рассмотрена зависимость подвижности электронов  $\mu(n_{\text{Fe}})$  как в модели, предложенной в наших работах [3,13,17], так и в рамках представлений, развитых в [16].

## 1. Модельное описание пространственного упорядочения в ССВ ионов железа

Рассмотрим пространственное упорядочение в ССВ ионов железа в кристаллах  $\text{HgSe}:\text{Fe}$ . Пусть ионы железа с концентрацией  $n_{\text{Fe}} > n_+$  ( $n_+$  — концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  или  $d$ -дырок) распределены случайным образом по узлам кристаллической решетки. В отсутствие кулоновского отталкивания  $d$ -дырок подсистемы заряженных и нейтральных центров распределены в пространстве хаотически. Эти подсистемы можно считать статистически независимыми. Предполагается, что температура  $T = 0$ , а пустые ( $\text{Fe}^{3+}$ ) и заполненные ( $\text{Fe}^{2+}$ )  $d$ -состояния примесей железа имеют одну и ту же энергию. При  $t = -\infty$  адиабатически медленно включим кулоновское отталкивание между  $d$ -дырками ( $U(t) = \sum_{i,j} \exp(-\varepsilon t) U(R_{i,j})$ ), которые могут перераспределяться по случайно распре-

деленным позициям ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . В момент времени  $t = 0$  (при включенном кулоновском отталкивании) в окрестности каждого иона  $\text{Fe}^{3+}$  образуется корреляционная сфера радиусом  $r_c$ , в которой нет других  $d$ -дырок. Эти  $d$ -дырки переходят в область сферического слоя, соответствующего первому пику парной корреляционной функции  $g(r)$  (рис. 1 работы [13]). Поэтому зависимость  $r_c(n_{\text{Fe}})$  должна находиться из уравнения баланса  $d$ -дырок и нейтральных центров, участвующих в переходах между корреляционной сферой и сферическим слоем.

В работе [16] предлагается иная схема определения зависимости  $r_c(n_{\text{Fe}})$ . Вводится вероятность  $W(n_+, r_c, r_1)$  нахождения примеси железа, ближайшая к которой  $d$ -дырки расположены в сферическом слое  $r_c < r < r_1$ . Предполагается, что концентрация  $d$ -дырок  $n_+$  может быть представлена через эту вероятность

$$n_+ = n_{\text{Fe}} W(n_+, r_c, r_1). \quad (1)$$

Утверждается, что вероятность коррелированного расположения частиц  $W(n_+, r_c, r_1)$  можно найти, рассматривая случайное распределение частиц в ССВ ионов железа (при выключенном кулоновском отталкивании  $d$ -дырок). 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 [18]

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

Автор [16] предполагает, что, положив в (2)  $N = 0$ ,  $V = V_c$ ,  $V_0 = V_1$ ,  $N_0 = n_+ V_1$  ( $V_1$  — объем первой координационной сферы), он получит искомую вероятность  $W(n_+, r_c, r_1)$

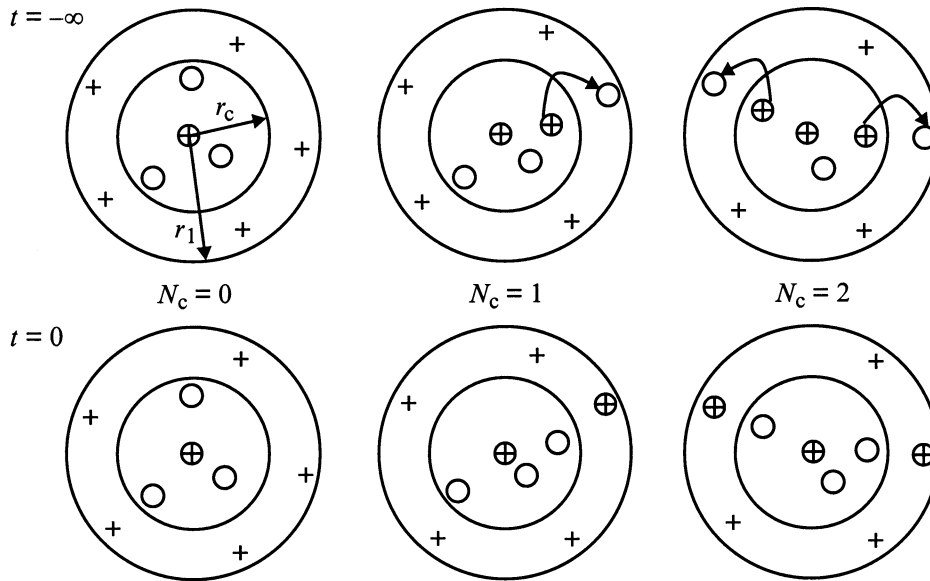
$$W(n_+, r_c, r_1) = W_0 = \left( 1 - \frac{V_c}{V_1} \right)^{n_+ V_1}, \quad (3)$$

где  $W_0$  — вероятность того, что при хаотическом распределении частиц в объеме  $V_c$  нет ни одной  $d$ -дырки. Из формул (1) и (3) выводится основное уравнение теории [16]

$$\eta(N_{\text{Fe}}) = \frac{n_+ V_c}{8} = \frac{N_+ V_1}{8} \left[ 1 - \left( \frac{n_+}{n_{\text{Fe}}} \right)^{\frac{1}{n_+ V_1}} \right]. \quad (4)$$

Прежде всего отметим, что в выражении (2)  $N$ ,  $N_0$  — целые числа [18], тогда как в формуле (3)  $N_0$  — дробное число:  $N_0 = \bar{N}_1 = n_+ V_1 = 5.92$ , где  $\bar{N}_1 = \sum_{N=0}^{N_0} N W_N$  — среднее число частиц в объеме  $V_1$ . Любопытная ситуация возникает с вычислением среднего числа частиц  $\bar{N}_c$  в корреляционной сфере  $V_c$  при использовании формулы (2) и предположения  $N_0 = \bar{N}_1 = 5.92$ :  $\bar{N}_c = \sum_{N=0}^{\bar{N}_1} N W_N(V_c, V_1)$ .

В этом случае значение  $\bar{N}_c = n_+ V_c$  может быть получено только при  $V_c \rightarrow 0$  и  $N_0 = [\bar{N}_1]$ . Эти недоразумения



**Рис. 1.** Схема пространственного перераспределения  $d$ -дырок для различных заполнений кластера ближнего порядка. Кружки — нейтральные центры, крестики — заряженные центры.

связаны с введением понятия плотности и среднего числа частиц для микроскопических объемов  $V_c$  и  $V_1$ . Дело в том, что, согласно [18], в формуле (2)  $V_0$  и  $N_0$  — макроскопические величины (полный объем и число частиц в нем), для которых можно ввести среднее число частиц  $\bar{N} = nV$  в объеме  $V$ . Однако вероятность  $W_N$  обнаружить  $N$  частиц в объеме  $V$  при заданном значении  $\bar{N}$  должна определяться формулой Пуассона (см. [18](114.3))

$$W_N = \frac{\bar{N}^N \exp(-\bar{N})}{N!}. \quad (5)$$

Тогда  $W_0 = \exp(-n_+ V_c)$ , и из условия (3) [16] находим

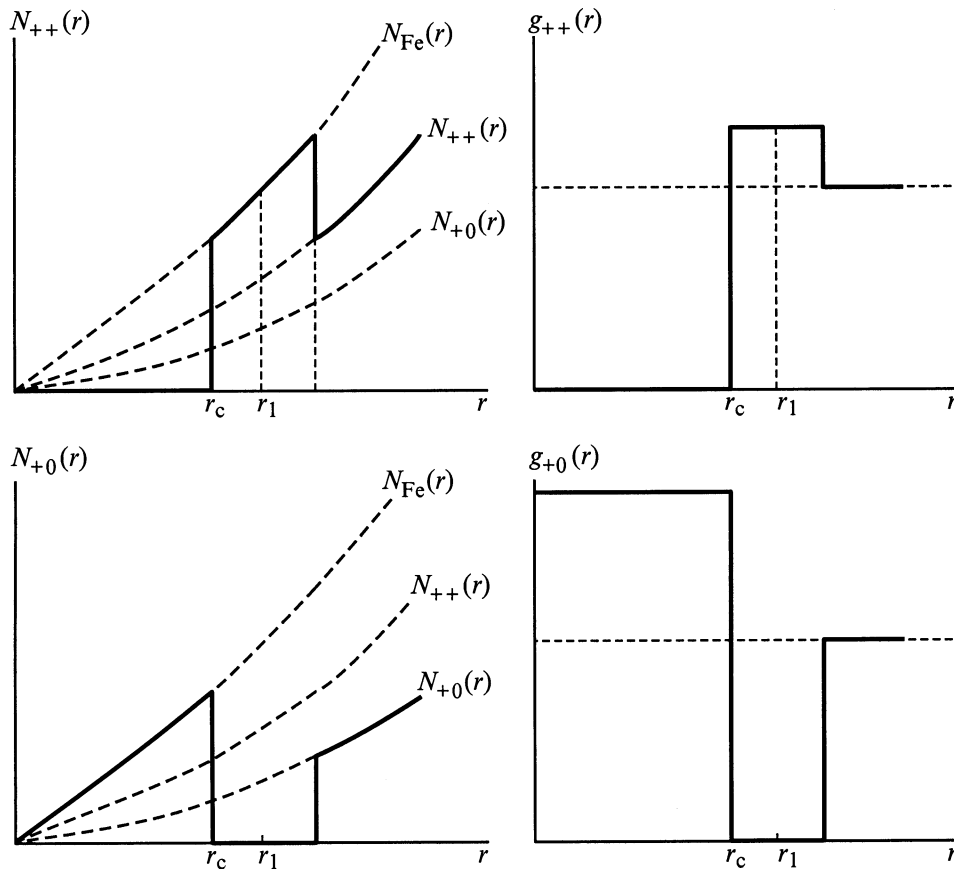
$$\eta(N_{\text{Fe}}) = \frac{n_+ V_c}{8} = \frac{1}{8} \ln \left( 1 + \frac{n_0}{n_+} \right). \quad (4a)$$

При  $n_0/n_+ \ll 1$  из (4a) (как и из (4)) следует, что  $\eta(N_{\text{Fe}}) \sim 1/8 n_0/n_+$ . Однако при  $n_0 \gg n_+$  величина параметра упаковки неограниченно возрастает, тогда как, согласно исходным предположениям [16], подсистема  $d$ -дырок при  $n_0/n_+ \rightarrow \infty$  образует вигнеровский кристалл с одной из кубических структур и  $\eta(N_{\text{Fe}}) < 0.74$ . Эти противоречия показывают, что условие (3) работы [16] является некорректным и не позволяет определить зависимость  $r_c(N_{\text{Fe}})$ . Далее мы покажем, что единственная конфигурация с нулевым заполнением кластера ближнего порядка ( $W_0$ ), учтенная в [16], не изменяется при включении кулоновского отталкивания  $d$ -дырок и не вносит вклада в формирование корреляционных сфер для подсистемы заряженных центров.

Для этого проанализируем баланс  $d$ -дырок и нейтральных центров, участвующих в переходах между корреляционной сферой радиусом  $r_c$  и сферическим слоем  $r_c < r < r_1$  при включении кулоновского отталкивания

$d$ -дырок. Вокруг каждого иона  $\text{Fe}^{3+}$  проведем корреляционную сферу радиусом  $r_c$  и определим среднее число  $d$ -дырок  $\bar{N}_c$ , находящихся в объеме  $V_c$ , а также среднее число свободных мест (нейтральных центров) для их перераспределения  $\bar{N}_0$  в сферическом слое  $V_1 - V_c = (4\pi/3)(r_1^3 - r_c^3)$  в момент времени  $t = -\infty$ . При  $n_0 < n_+$  объем корреляционной сферы ограничивается сверху числом свободных мест в сферическом слое  $r_c < r < r_1$ . В этом случае при  $t = 0$   $d$ -дырки займут все вакантные места в сферическом слое (узлы кристаллической решетки, занятые ионами  $\text{Fe}^{2+}$ ). Поэтому из равенства  $\bar{N}_c = \bar{N}_0$  найдем среднее значение  $V_c(n_{\text{Fe}})$  при заданных концентрациях  $n_{\text{Fe}}$ ,  $n_+$  и  $n_0$ . Схема такого перераспределения для различных заполнений кластера ближнего порядка приведена на рис. 1. Как видно из рис. 1, конфигурация с  $N_c = 0$  не изменяется при включении кулоновского отталкивания  $d$ -дырок, и, следовательно, ее вклад в уравнение баланса будет равен нулю. В вероятность  $W(n_+, r_c, r_1)$  автор [16] включил и такие конфигурации кластера ближнего порядка, когда в центре корреляционной сферы находится нейтральный ион  $\text{Fe}^{2+}$ . Очевидно, что эти конфигурации являются нефизическими — они неустойчивы относительно включения кулоновского отталкивания  $d$ -дырок, и должны быть исключены из рассмотрения. Их учет приводит к тому, что вероятность  $W(n_+, r_c, r_1)$  стремится к нулю, когда концентрация нейтральных центров стремится к бесконечности ( $n_0 \rightarrow \infty$ ), а система положительных зарядов на ионах железа стремится к максимальной степени порядка (в [16] это вигнеровский кристалл с кубической структурой).

В отличие от работы [16] в качестве объема  $V_0$  мы возьмем полный объем системы, а  $N_0 = n_{\text{Fe}} V_0$ , где  $n_{\text{Fe}} > 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Тогда для вероятности различных за-



**Рис. 2.** Схема пространственного перераспределения  $d$ -дырок в кластере ближнего порядка для одного иона  $\text{Fe}^{3+}$ .  $N_{\text{Fe}}(r)$ ,  $N_{++}(r)$  и  $N_{+0}(r)$  — радиальные функции распределения: штриховые линии — для хаотической системы примесей железа,  $d$ -дырок и нейтральных центров соответственно, сплошные линии — для коррелированного распределения СВВ ионов  $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$ ;  $g_{++}(r)$ ,  $g_{+0}(r)$  — парные корреляционные функции распределения.

полнений корреляционной сферы  $V_c$  воспользуемся формулой Пуассона (5). Поскольку  $\sum_{N_c=0}^{\infty} N_c W_{N_c} = \bar{N}_c = n_+ V_c$ , для среднего числа  $d$ -дырок, покинувших объем корреляционной сферы к моменту времени  $t = 0$ , получим тот же результат, что и в [13]. Аналогично можно показать, что среднее число вакантных мест в сферическом слое

$$\bar{N}_0 = \sum_{N_0=0}^{\infty} N_0 W_{N_0} = n_0 (V_1 - V_c). \quad (6)$$

Из равенства  $\bar{N}_c = \bar{N}_0$ , учитывая, что  $r_c = d$ , при  $n_0 < n_+$  находим

$$\eta(N_{\text{Fe}}) = \frac{n_+ V_c}{8} = \frac{1}{8} \Delta N_1 \left( \frac{n_0}{n_{\text{Fe}}} \right) \approx 0.74 \left( \frac{n_0}{n_{\text{Fe}}} \right), \quad (7)$$

$$\Delta N_1 = n_+ V_1.$$

Здесь учтено, что ГПУ-упаковки  $\Delta N_1 \approx 5.92$ . Из двенадцати атомов, составляющих первую координатную сферу, только 5.92 атома удаляется из области  $r < r_1$ . В рамках предложенной схемы можно строго рассмотреть случай малых концентраций нейтральных центров

$n_0 \ll n_+$ . В этом случае  $\bar{N}_c \ll 1$  и  $\bar{N}_0 \ll 1$ , поэтому можно ограничиться учетом единственной конфигурации с  $N_c = 1$ . Тогда из равенства

$$\bar{N}_c \exp(-\bar{N}_c) = \bar{N}_0 \exp(-\bar{N}_0), \quad (8)$$

разложив экспоненты в ряд по малому параметру, мы снова получим выражение (7). Таким образом, мы получили ту же самую зависимость параметра упаковки от концентраций примесей железа и нейтральных центров, что и в работе [13], где рассмотрение проводилось для усредненного кластера ближнего порядка.

При рассмотрении пространственного упорядочения  $d$ -дырок в СВВ ионов железа автор работы [16] использовал ряд физически некорректных предположений. Во-первых, он учел в вероятности  $W(n_+, r_c, r_1)$  нефизические конфигурации кластера ближнего порядка, когда в центре корреляционной сферы находится нейтральный в решетке ион  $\text{Fe}^{2+}$ . Во-вторых, он учел единственную конфигурацию хаотического распределения  $d$ -дырок  $W_0$ , статистический вес которой в формировании корреляционной сферы равен нулю, и приравнял ее к вероятности  $W(n_+, r_c, r_1)$ . Поэтому основное уравнение теории [16] является некорректным. Приближенное выражение для

зависимости параметра упаковки при  $n_0 < n_+$  дается формулой (7). Наш результат согласуется с эмпирическим уравнением [3] для параметра упаковки. Заметим, что и дальнейшие рассуждения автора работы [16] относительно оценки параметра упаковки, влияния флуктуаций на радиус корреляционной сферы и ширины пика первой координационной сферы исходят из ложных предпосылок, которые не подтверждаются ни экспериментальными данными, ни теоретическими расчетами.

Поверхностный подход к сложной проблеме пространственного упорядочения в ССВ ионов железа привел автора [16] к категорическому выводу об отсутствии интерференционного рассеяния электронов на заряженных и нейтральных центрах в ССВ ионов железа. К сожалению, в [16] отсутствуют какие-либо математические выкладки, подтверждающие этот вывод. Мы не собираемся оспаривать хорошо известный факт, что для случайного распределения ионов в ССВ структурный фактор  $S_{+0}(q) = 0$  и интерференция рассеяния электронов на нейтральных и заряженных центрах отсутствует. Однако распределение нейтральных центров (ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ) в ССВ не является случайным [17]. Поскольку  $d$ -дырки и нейтральные центры могут только обмениваться местами, места  $d$ -дырок в корреляционной сфере займут нейтральные центры. Поэтому локальная концентрация  $d$ -дырок в корреляционной сфере равна нулю, а концентрация нейтральных центров определяется полной концентрацией примеси железа (рис. 2). В области пика, соответствующего первой координационной сфере, при  $n_0 < n_+$  ситуация обратная: концентрация нейтральных центров равна нулю, а концентрация  $d$ -дырок определяется полной концентрацией примесей железа. Это обуславливает существенное отклонение как функции  $g_{++}(r)$ , описывающей корреляции в системе заряженных центров ( $++$ ), так и функции  $g_{+0}(r)$ , учитывающей корреляции в системе ( $+0$ ), от единицы, соответствующей хаотическому распределению частиц в кластере ближнего порядка.

На рис. 2 приведена схема перераспределения  $d$ -дырок и нейтральных центров в усредненном кластере ближнего порядка для одного иона  $\text{Fe}^{3+}$ . В этом случае можно ввести парциальные функции радиального распределения  $N_{\alpha\beta}(r) = 4\pi r^2 N_{\beta} g_{\alpha\beta}(r)$  [17]. Величина  $N_{\alpha\beta}(r)dr$  дает число частиц типа  $\beta(0+)$  в шаровом слое от  $r$  до  $r + dr$ , если в начале координат помещена частица типа  $\alpha(0+)$ . При хаотическом распределении частиц  $g_{\alpha\beta}(r) = 1$ , и число частиц в объеме  $V_c$  равно произведению концентрации на объем. Как видно из рис. 2, вблизи каждого заряженного центра образуется область  $V_c$ , локальная концентрация нейтральных центров в которой при  $n_0 \ll n_+$  может значительно превышать  $n_0$ . Поэтому можно говорить о том, что кулоновское отталкивание  $d$ -дырок приводит к эффективному притяжению нейтральных и заряженных центров. Таким образом, кулоновское отталкивание  $d$ -дырок в системе примесей железа со смешанной валентностью приводит не только к пространственному упорядочению

заряженных центров (ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ), но и коррелированному расположению нейтральных центров относительно заряженных. Поэтому перераспределение зарядов в системе ионов железа со смешанной валентностью  $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$  приводит к интерференционному рассеянию и может оказать значительное влияние на кинетические характеристики кристаллов  $\text{HgSe}:\text{Fe}$ .

## 2. Парциальные функции распределения системы со смешанной валентностью в модели проникающих твердых сфер

Для строгого описания пространственного упорядочения ионов в системе со смешанной валентностью  $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$  необходимо ввести четыре парциальные корреляционные функции распределения  $g_{\alpha\beta}(R_{12})$ , которые характеризуют вероятность нахождения иона типа  $\alpha(0, +)$  в точке  $\mathbf{r}_2$ , если в точке  $\mathbf{r}_1$  находится ион типа  $\beta(0, +)$ , а  $\mathbf{R}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ . Расчет из первых принципов функций  $g_{\alpha\beta}(R_{12})$  с использованием цепочек уравнений Боголюбова, Борна, Грина, Кирквуда, Ивона (ББГКИ) для такой системы вряд ли возможен, так как для получения физически разумных результатов даже для однокомпонентных систем необходимо проводить расщепление уравнения для четверной функции распределения  $g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4)$  [19]. Поэтому в данной работе, как и в [3,17], для нахождения функций  $g_{\alpha\beta}(r)$  мы будем пользоваться системой уравнений Орнштейна–Цернике и приближением Перкуса–Йевики. Результаты, полученные в этом приближении, хорошо согласуются с расчетами по методу Монте-Карло и молекулярной динамики. Этот подход успешно использовался для расчета термодинамических и кинетических свойств жидких металлов и сплавов [19]. Система уравнений Орнштейна–Цернике связывает полные корреляционные функции  $h_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta} - 1$  с прямыми корреляционными функциями  $c_{\alpha\beta}$

$$h_{\alpha\beta}(r_{12}) = c_{\alpha\beta}(r_{12}) + \sum_{\gamma=+,0} n_{\gamma} \int dr_3 c_{\alpha\beta}(r_{13}) h_{\alpha\beta}(r_{32}). \quad (9)$$

Приближение Перкуса–Йевики позволяет замкнуть систему уравнений Орнштейна–Цернике, выразив функции  $c_{\alpha\beta}(r)$ , описывающие прямые корреляции между частицами, через парные корреляционные функции распределения.

$$c_{\alpha\beta}(r_{12}) = \{1 - \exp(U_{\alpha\beta}(r_{12})/kT)\} g_{\alpha\beta}(r_{12}), \quad (10)$$

где  $U_{\alpha\beta}(r_{12})$  — потенциал взаимодействия ионов  $\alpha$  и  $\beta$ , находящихся в точках  $\mathbf{r}_2$  и  $\mathbf{r}_1$  соответственно. После подстановки выражения (10) в (9) получаем систему нелинейных интегральных уравнений, строгое решение которой получено только для модельной системы смеси твердых сфер [20].

Прежде чем переходить к решению задачи, отметим ряд моментов, обусловленных спецификой системы со смешанной валентностью.

1) Примеси железа замещают ионы  $\text{Hg}^{2+}$  в узлах кристаллической решетки, и их распределение по узлам в целом хаотическое. Поэтому имеется минимальное расстояние  $\Delta R_{\min} \sim a_0$  ( $a_0 = 6.2 \cdot 10^{-8}$  см — постоянная решетки), ближе которого они не могут располагаться. Если учесть кулоновские корреляции ионов железа при температуре изготовления образцов  $T \sim 10^3$  К, то получим для величины  $\Delta R_{\min} \sim 10^{-7}$  см.

2) Важным обстоятельством, упрощающим задачу, является тот факт, что не все функции  $g_{\alpha\beta}(r)$  являются независимыми. Если в узле  $\alpha$  находится ион железа, то с вероятностями  $x_0 = n_0/n_{\text{Fe}}$  и  $x_+ = n_+/n_{\text{Fe}}$  это будут ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  соответственно. Поскольку суммарная вероятность обнаружить либо ион  $\text{Fe}^{2+}$ , либо ион  $\text{Fe}^{3+}$  на заданном расстоянии  $r$  от рассматриваемого иона типа  $\alpha$  равна вероятности обнаружить примесь железа, для парциальных функций  $g_{\alpha\beta}(r)$  имеют место тождественные соотношения [19]

$$\begin{aligned} x_+g_{++}(r) + x_0g_{+0}(r) &= G(r), & x_+ &= \frac{n_+}{n_{\text{Fe}}}, & x_0 &= \frac{n_0}{n_{\text{Fe}}}, \\ x_+g_{0+}(r) + x_0g_{00}(r) &= G(r), \\ x_+ + x_0 &= 1, & g_{0+}(r) &= g_{+0}(r), \end{aligned} \quad (11)$$

где  $G(r)$  — парная корреляционная функция распределения примесей железа. Если не учитывать наличия минимального расстояния между примесями железа ( $|r| > \Delta R_{\min}$ ), из-за хаотичности распределения примесей железа по узлам кристаллической решетки можно положить  $G(r) = 1$ . При учете условия  $|r| > \Delta R_{\min}$  система примесей железа может быть аппроксимирована системой твердых сфер с диаметром  $d_f = \Delta R_{\min}$  и параметром упаковки  $\eta_f = (\pi n_{\text{Fe}} d_f^3)/6$ . В этом случае  $G(r)$  определяется из решения уравнения Орнштейна–Цернике для однокомпонентной системы твердых сфер [21]

$$H_f(r) = c_f(r) + n_{\text{Fe}} \int dr' c_f(r') H_f(|r - r'|). \quad (12)$$

Решение этого уравнения найдено в работах [21]. Прямая корреляционная функция имеет вид

$$-c(\rho) = \begin{cases} \alpha + \beta\rho + \gamma\rho^3, & \rho = r/d_f \leq 1, \\ 0, & \rho > 1, \end{cases}$$

$$\alpha = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4}, \quad \beta = \frac{-6\eta(1 + 0.5\eta)^2}{(1 - \eta)^4}, \quad \gamma = \frac{1}{2}\eta\alpha. \quad (13)$$

Поскольку кулоновское отталкивание  $d$ -дырок при  $n_0 > 0$  приводит к формированию корреляционных сфер в подсистеме заряженных центров с  $r_c > d_f$ , пространственное упорядочение зарядов в ССВ может быть описано в модели проникающих твердых сфер (ПТС) (penetrated hard sphere system) [22,23]. Для ряда

частных случаев приближенные решения системы уравнений Орнштейна–Цернике в приближении Перкуса–Йефика для модели ПТС найдены в [22,23].

Из отношений (11) следует, что для определения пространственного распределения ионов в ССВ в рамках модели ПТС достаточно найти одну из парциальных парных функций распределения, например  $g_{++}(r)$ , а остальные могут быть выражены через нее. Поэтому система нелинейных интегральных уравнений Орнштейна–Цернике может быть сведена к одному. Для дальнейших преобразований удобнее выполнить преобразование Фурье системы (9), поскольку для Фурье-компонент  $h_{\alpha\beta}(q)$  и  $c_{\alpha\beta}(q)$  система интегральных уравнений превращается в систему алгебраических

$$h_{\alpha\beta}(q) = c_{\alpha\beta}(q) + \sum_{\gamma=+,0} n_{\gamma} c_{\alpha\beta}(q) h_{\alpha\beta}(q). \quad (14)$$

Эта система может быть разрешена относительно Фурье-компонент прямых корреляционных функций

$$\begin{aligned} c_{++}(q) &= \frac{1}{D_c} \{h_{++}(q)(1 + n_0 h_{00}(q)) - n_0 h_{+0}(q) h_{+0}(q)\}, \\ c_{+0}(q) &= c_{0+}(q) = \frac{h_{+0}(q)}{D_c}, \\ c_{00}(q) &= \frac{1}{D_c} \{h_{00}(q)(1 + n_+ h_{++}(q)) - n_+ h_{0+}(q) h_{0+}(q)\}, \\ D_c &= (1 + n_+ h_{++}(q))(1 + n_0 h_{00}(q)) - n_+ n_0 h_{+0}(q) h_{0+}(q). \end{aligned} \quad (15)$$

Из выражения (11) следуют соотношения для Фурье-компонент полных корреляционных функций распределения

$$\begin{aligned} x_+ h_{++}(q) + x_0 h_{+0}(q) &= H_f(q), \\ H_f(q) &= \frac{c_f(q)}{1 - n_{\text{Fe}} c_f(q)}, \\ x_+ h_{0+}(q) + x_0 h_{00}(q) &= H_f(q), \\ h_{+0}(q) &= h_{0+}(q), \end{aligned} \quad (16)$$

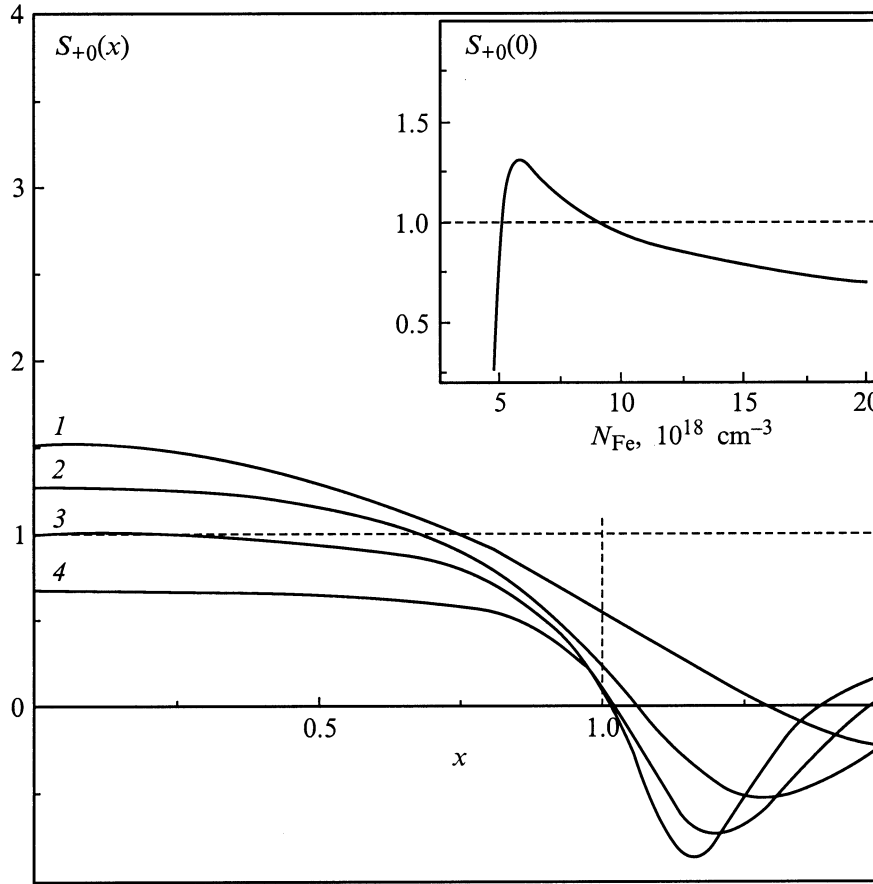
где  $c_f(q)$  — Фурье-образ прямой корреляционной функции для примесей железа [2]. Из выражений (15) и (16) следует, что в модели ПТС прямые корреляционные функции распределения связаны соотношениями

$$\begin{aligned} x_+ c_{++}(q) + x_0 c_{+0}(q) &= c_f(q), \\ x_+ c_{0+}(q) + x_0 c_{00}(q) &= c_f(q), & c_{+0}(q) &= c_{0+}(q). \end{aligned} \quad (17)$$

Введем обозначения  $\tilde{h}_{\alpha\beta}(q) = h_{\alpha\beta}(q) - H_f(q)$ ,  $\tilde{c}_{\alpha\beta}(q) = c_{\alpha\beta}(q) - c_f(q)$ . Тогда для функций  $\tilde{h}_{\alpha\beta}(q)$  получим

$$\begin{aligned} \tilde{h}_{++}(q) &= \tilde{c}_{++}(q) \left\{ 1 - n_+ \left( 1 + \frac{n_+}{n_0} \right) \tilde{c}_{++}(q) \right\}^{-1}, \\ \tilde{h}_{+0}(q) &= \tilde{h}_{0+}(q) = -\frac{n_+}{n_0} \tilde{h}_{++}(q), \\ \tilde{h}_{00}(q) &= \left( \frac{n_+}{n_0} \right)^2 \tilde{h}_{++}(q). \end{aligned} \quad (18)$$

При  $n_0 \rightarrow 0$  имеем  $\tilde{c}_{\alpha\beta}(q) \rightarrow 0$ , и парциальные функции распределения  $h_{\alpha\beta}(q)$  стремятся к  $H_f(q)$ . Поскольку



**Рис. 3.** Структурный фактор  $S_{+0}$  в зависимости от приведенного волнового вектора  $x = q/2k_F$  для различных концентраций примесей железа.  $N_{Fe}$  ( $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ): 1 — 5, 2 — 7, 3 — 9, 4 — 15. Вертикальная линия  $x = 1$  отделяет область значений волновых векторов  $q < 2k_F$ , которые вносят вклад в релаксацию импульса электронов. На вставке приведена величина  $S_{+0}(x = 0)$  в зависимости от концентрации примесей железа.

$\tilde{h}_{00} \rightarrow 0$  при  $n_0 \rightarrow 0$ ,  $(n_+/n_0)^2 \tilde{c}_{++}(q) \rightarrow 0$ , поэтому  $\tilde{c}_{++}(q)$  стремится к нулю быстрее, чем  $(n_0)^2$ . В предельном случае больших концентраций примесей железа  $(n_+/n_0) \ll 1$  получаем  $h_{00}(q) \rightarrow H_f(q)$ , и система нейтральных центров оказывается разупорядоченной в силу хаотичности распределения примесей железа по узлам кристаллической решетки. В координатном пространстве уравнение Орнштейна–Цернике в модели ПТС имеет вид

$$\tilde{h}_{++}(r) = \tilde{c}_{++}(r) + n_+ \left(1 + \frac{n_+}{n_0}\right) \int dr' \tilde{c}_{++}(r') \tilde{h}_{++}(|r - r'|),$$

$$\tilde{h}_{++}(r) = h_{++}(r) - H_f(r),$$

$$c_{++}(r) = \left[1 - \exp\left(\frac{U_{++}(r)}{k_B T}\right)\right] g_{++}(r),$$

$$\tilde{c}_{++}(r) = \begin{cases} c_{++}(r) - c_f(r), & 0 < |r| < d_f, \\ c_{++}(r), & d_f < r < r_c = d_+, \\ 0, & r > r_c. \end{cases}$$

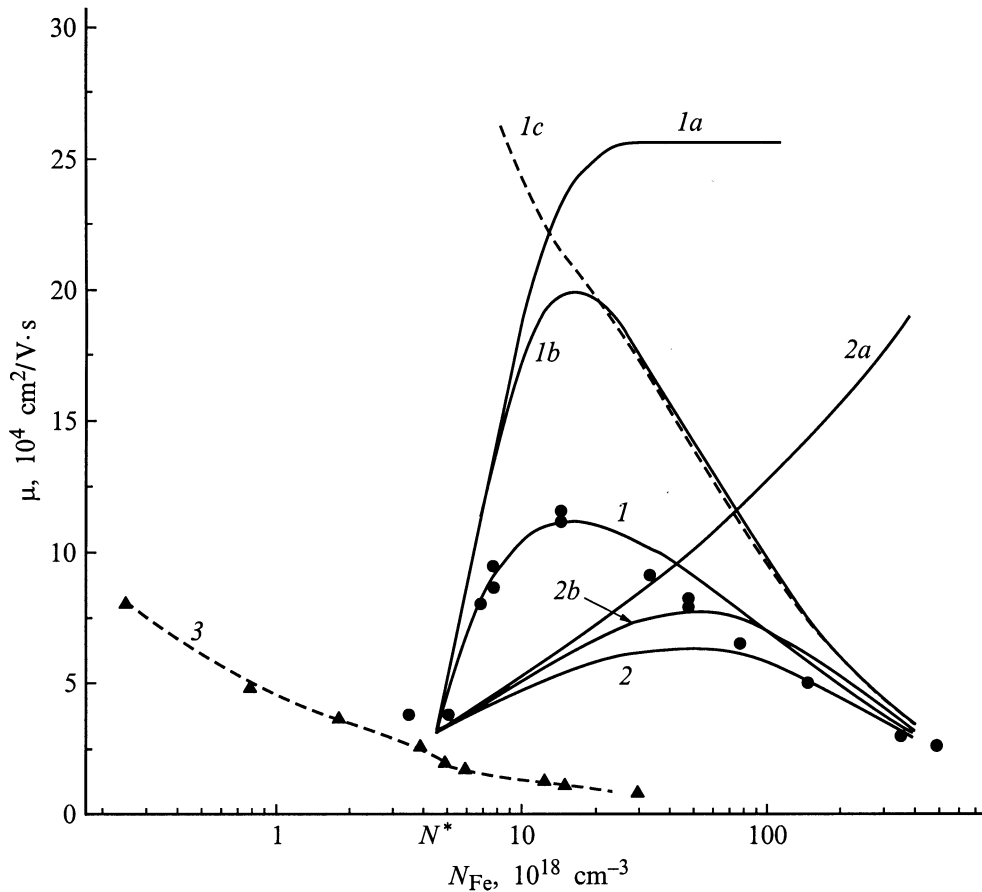
При  $n_0 \rightarrow 0$  имеем  $h_{++}(r) \rightarrow H(r)$ ,  $c_{++}(r) \rightarrow c_f(r)$  и соответственно  $\tilde{h}_{++}(r) \rightarrow 0$  и  $\tilde{c}_{++}(r) \rightarrow 0$ .

Детальный анализ уравнения (19) и его решения представляют собой достаточно трудоемкую задачу и будут опубликованы отдельно. Здесь для анализа влияния интерференционного рассеяния на зависимости подвижности электронов  $\mu(N_{Fe})$  мы воспользуемся приближенной схемой расчета парциальных корреляционных функций распределения  $g_{\alpha\beta}(r)$  и соответствующих им структурных факторов [17]. Структурный фактор  $S_{++}(q)$  определим из решения уравнения Орнштейна–Цернике в приближении Перкуса–Йевики для подсистемы  $d$ -дырок в модели твердых сфер аналогично тому, как это сделано в работах [2–4, 13], а парные корреляционные функции  $g_{+0}(r)$  и  $g_{00}(r)$  и соответственно структурные факторы  $S_{+0}(q)$  и  $S_{00}(q)$  — из соотношений (11). Положив  $G(r) = 1$ , получим

$$S_{++}(q) = (1 - n_+ c_{++}(q))^{-1},$$

$$S_{+0}(q) = S_{0+}(q) = \sqrt{\frac{n_+}{n_0}} (1 - S_{++}(q)),$$

$$S_{00}(q) = 1 + \left(\frac{n_+}{n_0}\right) (S_{++}(q) - 1). \quad (20)$$



**Рис. 4.** Зависимости подвижности электронов от содержания примесей железа для значения параметра сплавного рассеяния  $\Lambda = 0.2$ . Кривые  $1, 1a, 1b, 1c$  рассчитаны с использованием эмпирического уравнения для  $\eta(N_{\text{Fe}})$ . При расчете кривых  $2, 2a, 2b$  использовалось выражение для  $r_c(N_{\text{Fe}})$  (формула (4) работы [16]).  $1a, 2a$  — вклады в подвижность, обусловленные рассеянием на КСИ  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $1b, 2b$  — зависимости подвижности без учета интерференционного рассеяния электронов ( $S_{+0}(q) = 0$ ),  $1c$  — вклад в подвижность, обусловленный сплавным рассеянием  $\mu_{\text{al}}(N_{\text{Fe}})$ ,  $3$  — подвижность электронов для рассеяния на хаотической системе доноров. Точками отмечены экспериментальные данные  $\mu(N_{\text{Fe}})$ , взятые из работы [1] (кружки) и [25] (треугольники).

Выражение для Фурье-образа прямой корреляционной функции  $C_{++}(q)$  приведено в [2,3,24]. Структурные факторы (20) соответствуют решению системы уравнений Орнштейна–Цернике для парциальных парных корреляционных функций в пренебрежении влиянием упорядочения нейтральных центров на пространственные корреляции в системе ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . При  $N_0 \rightarrow 0$  корреляции в подсистеме  $d$ -дырок исчезают, при этом  $S_{++}(q) \rightarrow 1$ , а  $S_{+0}(q) \rightarrow 0$ . Отметим, что для больших концентраций ( $N_0 \gg N_+$ ) структурный фактор  $S_{+0}(q)$  стремится к 0, а  $S_{00}(q) \rightarrow 1$ , как и должно быть для хаотического распределения частиц.

На рис. 3 приведены зависимости  $S_{+0}(q)$  для различных концентраций примесей железа. Как видно из этого рисунка, величина  $S_{+0}(q)$  слабо меняется в области актуальных волновых векторов и с хорошим приближением можно предположить  $S_{+0}(q) = S_{+0}(0)$ . Из вставки к рис. 3 видно, что на участке роста и в области максимума подвижности электронов  $\mu(N_{\text{Fe}})$  величина  $S_{+0}(0)$  не слишком отклоняется от единицы. В [3] при феноме-

нологическом описании  $\mu(N_{\text{Fe}})$  положено  $S_{+0}(q) = 1$ . В действительности, как мы увидим далее, эффективное значение  $S_{+0}(q)$  несколько меньше единицы. Поэтому авторы работы [3] оказались существенно ближе к истине, чем автор [16], считающий, что величина  $S_{+0}(q) = 0$ .

### 3. Интерференционное рассеяние электронов на ССВ ионов железа и подвижность электронов в кристаллах $\text{HgSe} : \text{Fe}$

Проанализируем влияние интерференционного рассеяния электронов на зависимость подвижности электронов  $\mu(N_{\text{Fe}})$  от содержания примесей железа. Положим, как и в [2–4], что при рассеянии электронов на хаотически распределенных донорах с концентрацией  $N_d = N^*$  величина  $\mu_{\text{BH}} = 3 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ . Хотя, как видно из рис. 4, экспериментально измеренная величина  $\mu_{\text{BH}}^*$  в интервале концентраций  $4 < N_d < 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  несколько



меньше [25]. Выразим  $\mu(N_{\text{Fe}})$  через  $\mu_{\text{BH}}$  для рассеяния электронов на ССВ ионов железа [17]

$$\mu(N_{\text{Fe}}) = \mu_{\text{BH}}^* \Phi_{\text{BH}}(k_F) / \Phi(k_F),$$

$$\mu(N_{\text{Fe}}) = (\mu_{++}^{-1}(N_{\text{Fe}}) + \mu_{+0}^{-1}(N_{\text{Fe}}) + \mu_{00}^{-1}(N_{\text{Fe}}))^{-1},$$

$$\Phi(k_F) = \Phi_{++}(k_F)$$

$$+ \Lambda \left[ 2 \left( \frac{n_0}{n_+} \right)^{1/2} \Phi_{+0}(k_F) + \Lambda \Phi_{00}(k_F) \frac{n_0}{n_+} \right], \quad (21)$$

где  $\Phi_{\text{BH}} \approx 2.26$  [3],  $\Lambda$  — параметр сплавного рассеяния, а

$$\Phi_{\alpha\beta}(k_F) = 2 \int_0^1 \frac{x^3 S_{\alpha\beta}(2k_F x)}{(x^2 + b_s^{-1})^\nu} dx, \quad b_s = 2k_F r_s. \quad (22)$$

Здесь  $\nu = 2$  для  $\Phi_{++}$ ,  $\nu = 1$  для  $\Phi_{+0}$  и  $\nu = 0$  для  $\Phi_{00}$ . Таким образом, релаксация импульса электронов на коррелированной системе ионов  $\text{Fe}^{2+}$ – $\text{Fe}^{3+}$  обусловлена в общем случае тремя вкладками: рассеянием на заряженных центрах, рассеянием на нейтральных центрах и интерференционным вкладом. На рис. 4 приведены зависимости  $\mu(N_{\text{Fe}})$ , а также вклады в подвижность  $\mu_{++}(N_{\text{Fe}})$  и сплавного рассеяния  $\mu_{\text{al}}(N_{\text{Fe}})$ , рассчитанные как в рамках принятой нами модели [3,17], так и в рамках представлений, развитых в [16]. Чтобы не повторять ошибок, связанных с использованием модели слабых пространственных корреляций при определении  $g_{++}(r)$  (формула (8) для  $f(r_c, r)$  в [16]), при расчете подвижности использовались структурные факторы  $S_{\alpha\beta}(q)$ , полученные из решения уравнений Орнштейна–Цернике в приближении Перкуса–Йевики (20). Кривые *I*, *Ia*, *Ib*, *Ic* рассчитаны с помощью эмпирического уравнения для параметра упаковки  $\eta(N_{\text{Fe}})$  [3]

$$\eta = \eta_L \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\eta}{\eta_L} \frac{N_{\text{Fe}}}{N_+} \right) \right], \quad (23)$$

где  $\eta_L = 0.45$ . Для кривых *2*, *2a*, *2b* использовалось выражение для параметра упаковки (4), полученное в [16].

Из рисунка видно, что без учета интерференции рассеяния электронов на заряженных и нейтральных в решетке ионах железа рассчитанные значения  $\mu(N_{\text{Fe}})$  лежат существенно выше экспериментальных данных (кривая *Ib* на рис. 4). Очевидно, что интерференционный механизм играет важную роль в релаксации импульса электронов в кристаллах  $\text{HgSe}:\text{Fe}$ , и его необходимо учитывать при расчете подвижности электронов. Сравнение кривых *I* и *2*, рассчитанных при одних и тех же параметрах и отличающихся только зависимостями  $r_c(N_{\text{Fe}})$ , свидетельствует не в пользу модели, принятой в работе [16]. Учитывая наличие двух подгоночных параметров ( $\Lambda$  и  $\eta_L$ ) и сделанных в ходе расчета приближений, не стоит слишком переоценивать хорошее количественное совпадение

$\mu(N_{\text{Fe}})$  в нашей модели (кривая *I*) с данными эксперимента. Однако в рамках модели [3,13,17] удается описать зависимость  $\mu(N_{\text{Fe}})$  в широкой области содержания примесей железа. Использование зависимости  $r_c(N_{\text{Fe}})$  [16] (формулы (4)) приводит к чрезмерно медленному росту параметра упаковки и соответственно  $\mu_{++}(N_{\text{Fe}})$  от содержания примесей железа (кривая *Ia* на рис. 4). Поэтому расхождение результатов, полученных в рамках подхода [16], с экспериментальными данными [1] на участке роста подвижности и в области максимума оказывается весьма ощутимым: величина  $(\mu(N_{\text{Fe}}) - \mu_{\text{BH}}) / \mu_{\text{BH}}$  меньше экспериментально измеренной примерно в 2–3 раза. При каких значениях подгоночных параметров  $\Lambda$  и  $r_1$  в этом подходе не удастся описать зависимость  $\mu(N_{\text{Fe}})$  как на участке роста подвижности, так и в области максимума.

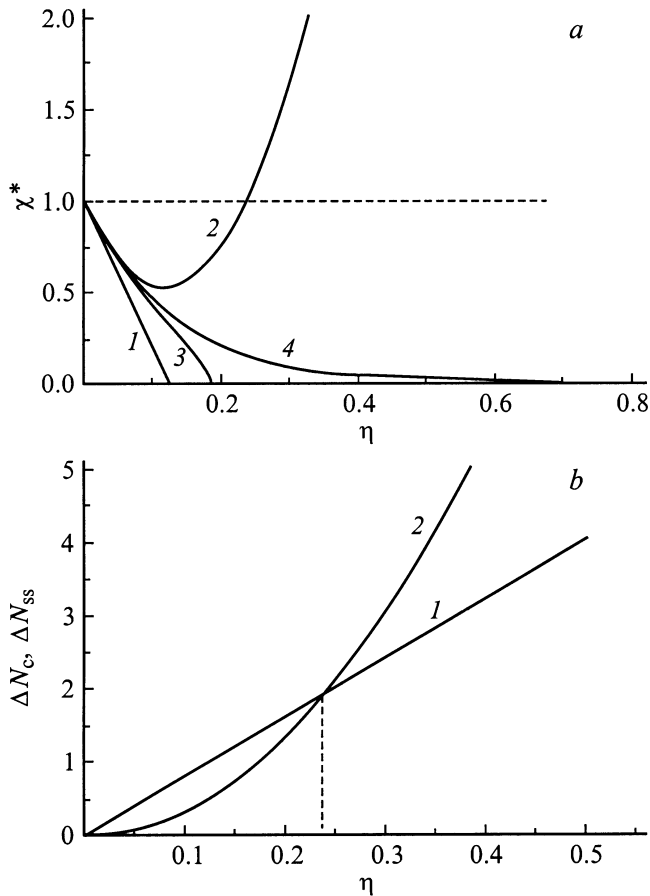
Рассмотрим вопрос о корректности использования  $S_{++}(q)$  и парной корреляционной функции  $f(r_c, r)$ , определенной в модели слабых кулоновских корреляций примесных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  [16]. Для этого проанализируем поведение такой физической величины, как изотермическая сжимаемость  $\chi(T, \eta)$ , с увеличением плотности системы (параметра упаковки) [19]

$$\chi(T, \eta) \cong n_+ k_B T S_{++}(0).$$

Величина  $S_{++}(0) = (1 - \eta)^4 / (1 + 2\eta)^2$ , найденная из решения уравнения Орнштейна–Цернике в приближении Перкуса–Йевики [5], монотонно убывает с ростом параметра упаковки (рис. 5). В модели слабых корреляций [14] при аппроксимации  $g(r)$  ступенчатой функцией  $S_{++}(0) = 1 - 8\eta$ , и сжимаемость системы становится отрицательной при  $\eta > 1/8$ . Учет следующего члена разложения, выполненный в [16], дает  $S_{++}(0) = 1 - 8\eta + 34\eta^2$ . В этом случае сжимаемость системы убывает с ростом параметра упаковки до значений  $\eta < 1/8$ , при  $\eta > 1/8$  резко возрастает и при  $\eta > 0.235$  становится больше, чем у идеального газа ( $S_{++}(0) = 1$ ). Такое поведение сжимаемости показывает, что модель слабых корреляций может быть использована только при значениях  $\eta < 1/8$ . Другим более серьезным обстоятельством, ставящим под сомнение результаты, полученные в этой модели, является нарушение закона сохранения частиц при упорядочении *d*-дырок. Среднее число *d*-дырок, перешедших из объема корреляционной сферы ( $0 < r < r_c$ ), равно  $\Delta N_c = n_+ V_c = 8\eta$  и должно быть равно избыточному числу *d*-дырок, оказавшихся в области  $r > r_c$ ,

$$\Delta N_{ss} = 4\pi n_+ \int_{r>r_c} r^2 h_{++}(r) dr.$$

Для парной корреляционной функции  $f(r_c, r)$ , определенной в модели слабых кулоновских корреляций примесных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  [16], величина  $\Delta N_{ss} = 34\eta^2$ . Закон сохранения частиц не выполняется во всей области значений параметра упаковки, за исключением значения



**Рис. 5.** Зависимости от плотности системы  $\eta$  (параметра упаковки). *a* — приведенной сжимаемости  $\chi^* = \chi(T, \eta)/\chi(T, 0)$ : кривые 1–3 рассчитаны из разложения структурного фактора по степеням плотности с учетом членов: 1 — первого порядка  $\chi^* = 1 - 8\eta$  [14], 2 — второго порядка  $\chi^* = 1 - 8\eta + 34\eta^2$  [16], 3 — третьего порядка  $\chi^* = 1 - 8\eta + 34\eta^2 - 108\eta^3$ ; кривая 4 получена из решения уравнения Орнштейна–Цернике в приближении Перкуса–Йевики. *b* — числа  $d$ -дырок в корреляционной сфере ( $\Delta N_c$  — кривая 1) и в сферическом слое  $r_c < r < 2r_c$  ( $\Delta N_{ss}$  — кривая 2).

$\eta = 0.235$ , при котором модель слабых корреляций уже не может быть использована (рис. 5).

Нефизическое поведение  $\chi(T, \eta)$  при  $\eta > 1/8$ , а также нарушение закона сохранения частиц показывают, что использование модели слабых корреляций, принятое в [16], вряд ли можно признать обоснованным. А главное состоит в том, что использование этой модели не имеет смысла. Во-первых, для системы твердых сфер имеется строгое аналитическое решение уравнения Орнштейна–Цернике в приближении Перкуса–Йевики [19,21], которое свободно от вышеуказанных недостатков. Это решение может быть использовано как в области слабых, так и в области сильных кулоновских корреляций  $d$ -дырок в ССВ ионов железа. Во-вторых, в приближении слабых корреляций невозможно объяснить экспериментально наблюдаемое увеличение подвижности: если

эксперимент дает отношение  $\mu_{\max}(N_{\text{Fe}})/\mu_{\text{BH}} \sim 4$  при  $N_{\text{Fe}} \sim (1-2) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , то расчет [16] дает результат в 2 раза меньший ( $\mu_{++}(N_{\text{Fe}})/\mu_{\text{BH}} \leq 2$ ), и это без учета сплавного рассеяния. Наши расчеты дают величину  $\mu_{++}(N_{\text{Fe}})/\mu_{\text{BH}} \sim 8$  в этой области концентраций. Таким образом, в рамках приближений, сделанных в [16], невозможно описать экспериментально наблюдаемую зависимость подвижности электронов от содержания примесей железа в кристаллах HgSe:Fe при низких температурах.

Таким образом, в настоящей работе для системы со смешанной валентностью рассмотрено явление пространственного упорядочения зарядов. Исходя из уравнения баланса  $d$ -дырок и нейтральных центров в кластере ближнего порядка для иона  $\text{Fe}^{3+}$  получена зависимость радиуса корреляционной сферы от содержания примесей железа. Показано, что основное уравнение, определяющее зависимость  $r_c(N_{\text{Fe}})$  в [16], является некорректным. Предложена модель проникающих твердых сфер для строгого описания пространственного упорядочения в ССВ и расчета парциальных корреляционных функций распределения. Получены соотношения между прямыми корреляционными функциями, которые позволили свести систему четырех уравнений Орнштейна–Цернике к одному нелинейному интегральному уравнению для парной корреляционной функции  $d$ -дырок в ССВ. Дан детальный критический анализ результатов, полученных в [16]. Вопреки мнению, высказанному в [16], мы показали, что пространственное перераспределение зарядов в ССВ приводит не только к пространственным корреляциям в подсистеме заряженных центров, но и к коррелированному расположению нейтральных центров относительно заряженных. Это обуславливает возникновение интерференционного рассеяния, которое играет важную роль в релаксации импульса электронов и должно учитываться при расчете подвижности электронов. Показано, что использование модели слабых кулоновских корреляций вряд ли можно признать обоснованным. Эта модель не позволяет согласовать результаты расчета с экспериментально измеренными величинами подвижности в кристаллах HgSe:Fe.

Авторы выражают благодарность А.П. Танкееву за обсуждение работы и полезные замечания.

## Список литературы

- [1] И.М. Цидильковский. УФН **162**, 2, 63 (1992).
- [2] I.M. Tsidilkovskii, I.G. Kuleyev. Semicond. Sci. Technol. **11**, 625 (1996).
- [3] И.Г. Кулеев, И.И. Ляпилин, И.М. Цидильковский. ЖЭТФ **102**, 5(11), 1652 (1992).
- [4] И.Г. Кулеев, И.И. Ляпилин, И.М. Цидильковский. ФТТ **37**, 8, 163 (1995).
- [5] И.Г. Кулеев, А.Т. Лончаков, И.Ю. Арапова, Г.И. Кулеев. ЖЭТФ **114**, 1(7), 199 (1998).
- [6] И.Г. Кулеев, И.И. Ляпилин, А.Т. Лончаков, И.М. Цидильковский. ЖЭТФ **103**, 4, 1447 (1993).

- [7] И.Г. Кулсеев, И.И. Ляпилин, А.Т. Лончаков, И.М. Цидильковский. ФТП **28**, 6, 937 (1994).
- [8] И.Г. Кулсеев, И.И. Ляпилин, А.Т. Лончаков, И.М. Цидильковский. ЖЭТФ **106**, 4(10), 1205 (1994).
- [9] И.Г. Кулсеев, А.Т. Лончаков, Г.Л. Штрапенин, И.Ю. Арапова. ФТТ **39**, 10, 1767 (1997).
- [10] Д.И. Хомский. УФН **129**, 3, 443 (1982).
- [11] С.М. Varma. Rev. Mod. Phys. **48**, 1, 219 (1976).
- [12] P.W. Anderson. Phys. Rev. **124**, 1, 41 (1961).
- [13] И.Г. Кулсеев. ФТТ **39**, 2, 250 (1997).
- [14] Z. Wilamowski, K. Swiatek, T. Dietl, J. Kossut. Sol. Stat. Commun. **74**, 833 (1990); Z. Wilamowski. Acta Phys. Pol. **A77**, 133 (1990).
- [15] И.Г. Кулсеев. ФТТ **40**, 3, 425 (1998).
- [16] В.М. Михеев. ФТТ **41**, 11, 1994 (1999).
- [17] И.Г. Кулсеев, И.Ю. Арапова. ФММ **88**, 3, 43 (1999).
- [18] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Ч. 1. Наука, М. (1976). 584 с.
- [19] Дж. Займан. Модели беспорядка. Мир, М. (1982). 591 с.
- [20] J.L. Lebowitz. Phys. Rev. **A133**, 3, 895 (1964).
- [21] M.S. Wertheim. Phys. Rev. Lett. **10**, 8, 321 (1963); J. Math. Phys. **5**, 5, 643 (1964).
- [22] J.L. Lebowitz, D. Zomick. J. Chem. Phys. **54**, 8, 3335 (1971).
- [23] M.I. Guerrero, J.S. Rowlinson, B.L. Sawford. Mol. Phys. **28**, 6, 1603 (1974).
- [24] Е.И. Харьков, В.И. Лысов, В.Е. Федоров. Физика жидких металлов. Вища шк., Киев (1979). 247 с.
- [25] T. Dietl, W. Szymanska. J. Phys. Chem. Sol. **39**, 10, 1041 (1978).