

## Электрическое поле уединенной заряженной примеси в ионном кристалле

© С.А. Просандеев

Ростовский-на-Дону государственный университет,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступила в Редакцию 20 апреля 1997 г.)

Характер поведения электрического поля, создаваемого заряженной примесью в ионном кристалле, изучен на основе как кластерного, так и аналитического подходов. В кластерном подходе принято во внимание около 30 000 ионов, окружающих примесь. Эти ионы описаны в модели поляризуемых узлов. Прямой расчет показал, что асимптотика электрического поля заряженной примеси в узлах решетки может сильно отличаться от той, которая дается формулой Кулона, записанной для однородно поляризуемой среды. Подробно изучено поведение электрического поля на промежуточных расстояниях, там, где еще нельзя использовать асимптотическое поведение. Получено, что электрическое поле значительно увеличено по сравнению с кулоновским в области вблизи дефекта. Причем размер этой (сильно поляризованной) области увеличивается с ростом диэлектрической константы. Эти данные находятся в качественном соответствии с результатами, полученными Вихниным и др., и объясняют недавние эксперименты по исследованию поляризации в восстановленных виртуальных сегнетоэлектриках.

Заряженные примеси в ионных кристаллах легко получают путем легирования образцов атомами, валентность которых отличается от валентности основных элементов. Так, например, замена  $Ti^{4+}$  в  $SrTiO_3$  на  $Fe^{3+}$  приводит к образованию заряженной примеси с зарядом  $1e$ . Заряженными могут быть также атомные вакансии, например, кислородная вакансия может быть одно- или двухзарядной. Наконец, заряженные примеси могут находиться в междоузельном пространстве.

Электростатическое поле, которое создает заряженная примесь, складывается из поля неэкранированной примеси и поля поляризации среды. На небольших расстояниях от примеси электрическое поле поляризации существенно определяется геометрией кристалла и поляризуемостью отдельных атомов. Определение локального поля в этой области возможно только путем прямого расчета. Однако на больших расстояниях электрическое поле, казалось бы, должно даваться некоторым общим асимптотическим выражением, определяемым только диэлектрической константой. Именно это предположение лежит в основе широко используемой модели Мотта–Литлттона.

В этой модели кристалл разбивается на три области. В первой, ближней к дефекту области локальные поля определяются в рамках одного из точных методов расчета: метода функционала плотности, оболочечной модели, модели точечно-поляризуемых ионов или др. Во второй, удаленной области электрическое поле заряженной примеси дается формулой Кулона, записанной для континуальной среды. В третьей, внешней области используется континуальное приближение или считается, что поляризация в ней отсутствует.

В то же время при исследовании дипольных примесей в оксидах семейства перовскита [1,2] было найдено, что мягкая сегнетоэлектрическая мода создает в узлах решетки огромные электрические поля. Взаимодействие дипольных примесей с этими полями приводит к пони-

жению полной энергии и как следствие к фазово-переходным явлениям. Эти явления можно трактовать как результат усиленного взаимодействия между дипольными примесями, а следовательно, и как результат усиления электрического поля диполя.

Аналогичный эффект усиления электростатического поля может иметь место и для monopольных примесей. Действительно, в работах [3,4] было показано, что асимптотика электрического поля заряженной примеси в простой кубической решетке в  $(\epsilon + 2)/3$  раз больше кулоновского поля (здесь и ниже мы будем понимать под кулоновским то поле, которое возникает в однородно поляризуемой среде с той же макроскопической диэлектрической константой). Это утверждение основывалось на некоторых преобразованиях кулоновских сумм, которые до сих пор не проверялись в прямом численном расчете.

В настоящей работе выполнен расчет локальных электрических полей, создаваемых заряженной примесью в кластере, состоящем из  $\sim 30\,000$  атомов. Получено, что асимптотика электрического поля заряда точно совпадает с результатом аналитического расчета. На этом основании предложена новая схема расчета, заменяющая модель Мотта–Литлттона. Получены общие выражения, описывающие асимптотику электрического поля заряда в кристалле с произвольной геометрией. Исследованы общие закономерности поведения электрического поля на небольших расстояниях от примеси. Получено, что локальная диэлектрическая константа в этой области ведет себя немонотонным образом. В результате вблизи примеси образуется область, где локальные электрические поля значительно усилены по сравнению с кулоновскими. Выведены аналитические выражения, позволяющие оценить размер этой области. В аналитическом и численном подходе показано, что ширина поляризованного слоя вблизи заряженного дефекта растет с увеличением диэлектрической константы. В связи с этим особо

сильные эффекты следует ожидать в сегнетоэлектриках и виртуальных сегнетоэлектриках. Эти данные находятся в прекрасном согласии с моделью Вихнина и др. [5], которая дает объяснение проведенным экспериментам по изучению поляризации виртуальных сегнетоэлектриков в низкотемпературной области.

### 1. Результаты прямого расчета

Как и в модели Мотта–Литлтона, мы разделили кристалл на три области. В первой области использовалась модель точечно-поляризуемых ионов. Уравнения этой модели решались численно. Радиус этой сферы выбран равным  $15a$ , где  $a$  — период решетки. Во второй области использовано аналитическое выражение, описывающее асимптотическое поведение электрического поля (см. раздел 3). Радиус этой области взят равным  $20a$ . В третьей области поляризация кристалла не учитывалась. Выбор радиусов сфер сделан на основе естественного условия, согласно которому конечный результат не должен зависеть от величин радиусов. В результате численных расчетов найдено, что это условие выполняется с высокой точностью для значений  $\epsilon = 2$  и  $3$ .

Результаты расчета локальных электрических полей на кристаллографической оси (001) представлены в виде

$$e_{nz} = \frac{q}{\epsilon_{loc}(na)^2}, \tag{1}$$

где  $q$  — заряд примеси,  $n$  — номер атома на оси  $z$ ,  $\epsilon_{loc}$  — локальная диэлектрическая проницаемость.

На рис. 1 приведены полученные в расчете значения локальной диэлектрической константы. Как видно, на малых расстояниях ее величина сначала уменьшается, а затем возрастает. На больших расстояниях от примеси она асимптотически приближается к значению  $3\epsilon/(\epsilon + 2)$ , которое в  $(\epsilon + 2)/3$  раз меньше макроскопической диэлектрической константы. Таким образом, в соответствии с результатами аналитического анализа, проведенного другими авторами [3,4], мы получили, что асимптотическое поведение локального электрического поля, создаваемого заряженной примесью в узлах простой кубической решетки, в  $(\epsilon + 2)/3$  раз больше кулоновского поля. Мы обсудим этот результат подробнее в разделе 6.

Из рис. 1 видно, что провал в зависимости  $\epsilon_{loc}(na)$  увеличивается с ростом  $\epsilon$ . При этом увеличивается также и ширина провала. В следующем разделе будет показано, что этот же результат можно получить и в аналитическом подходе. Обращает на себя внимание то, что при  $\epsilon = 5$  минимальное значение  $\epsilon_{loc}(na)$  оказывается меньше 1. Это означает, что на этих узлах локальное электрическое поле оказывается даже больше, чем неэкранированное электрическое поле. Интерполируя эти результаты можно предположить, что при еще больших значениях  $\epsilon$  следует ожидать, что  $\epsilon_{loc}(na)$  будет в широкой области иметь значения, близкие к 0.

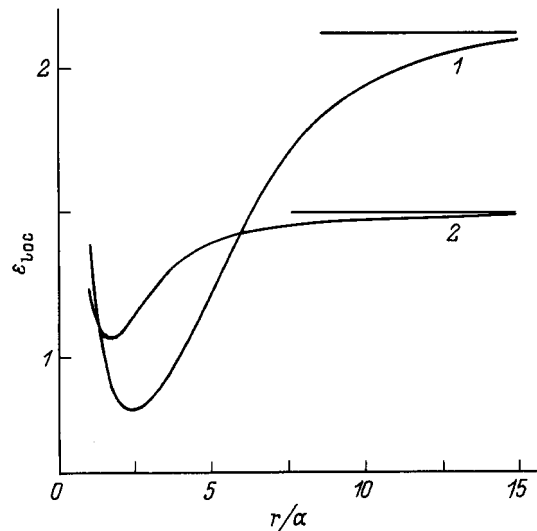


Рис. 1. Зависимость локальной диэлектрической константы от расстояния от примеси.  $\epsilon = 5$  (1) и  $2$  (2).

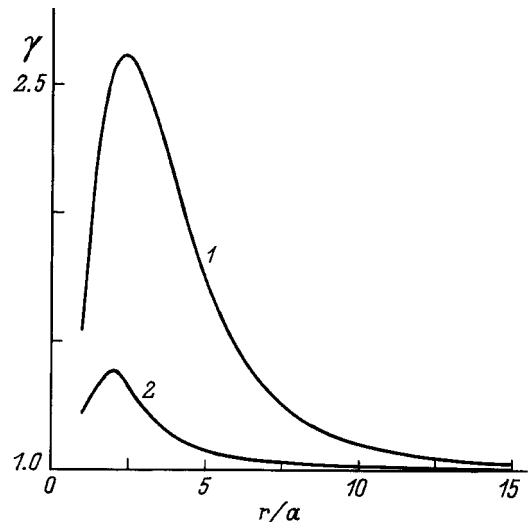


Рис. 2. Зависимость коэффициента увеличения электрического поля от расстояния от примеси. Обозначения те же, что и на рис. 1.

Некоторые возможные следствия этого предположения мы обсудим в разделе 6.

На рис. 2 для удобства приведен коэффициент увеличения электростатического поля  $\gamma$  по сравнению с асимптотическим поведением. В соответствии с изложенным выше этот коэффициент сначала увеличивается, а затем уменьшается, но во всей области значений он остается больше единицы.

### 2. Ширина поляризованной области

Для оценки ширины поляризованной области мы воспользуемся следующим приемом. Разложим электрическое поле заряженной примеси в ряд по  $1/R$  при

больших  $R$ . Здесь  $R$  — расстояние от примеси. Отнесем второй член разложения к первому и из условия равенства этого отношения единице найдем характерный размер поляризованной области.

Разложение поля в ряд по  $1/R$  мы провели с использованием некоторых математических результатов, полученных при аналогичном разложении потенциала электрического поля [6]. Обратим внимание на то, что электрическое поле в узле решетки не может быть найдено путем взятия производной по  $R$ , так как  $R$  в данном случае не является непрерывной переменной. Конечный результат имеет вид

$$e_{nz} = \frac{\varepsilon + 2}{3\varepsilon} \frac{1}{(na)^2} \times \left[ 1 + 2.110 \frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon - 3/5)}{\varepsilon} \frac{1}{n^2} + \dots \right]. \quad (2)$$

Как видно, первый член разложения совпадает с асимптотикой электрического поля, которую мы получили в результате численного расчета и которая раньше была найдена аналитически [3,4]. Второй член разложения в силу centrosymmetrichности кубической позиции убывает как  $1/R^4$ , однако коэффициент разложения более сложным образом зависит от  $\varepsilon$ . Из равенства единице отношения второго члена к первому получаем

$$R = a \sqrt{2.110 \frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon - 3/5)}{\varepsilon}}. \quad (3)$$

В частности при больших  $\varepsilon$  имеем

$$R = a \sqrt{2.110\varepsilon}. \quad (4)$$

Таким образом, в соответствии с результатами численного расчета размер поляризованной области увеличивается с ростом  $\varepsilon$ .

### 3. Асимптотика электрического поля примеси в ионном кристалле с произвольной геометрией

Определение асимптотического поведения электрического поля, создаваемого точечным зарядом в ионном кристалле, проведем методом обратного преобразования Фурье. Оригинальной особенностью нашего рассмотрения будет то, что результат будет справедлив для кристаллов с произвольной геометрией. Для достижения цели мы используем то, что большие расстояния в прямом пространстве соответствуют малым волновым векторам в обратном пространстве. В результате этого имеющиеся интегралы по обратному пространству могут быть взяты аналитически, по крайней мере, по модулю волнового вектора.

Совершим Фурье-преобразование электрического поля точечного заряда

$$\mathbf{e}_{ni}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \int_{u.c.} d^3k e^{-ik(r_{ni} + \mathbf{r})} \mathbf{e}_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (5)$$

где  $\Omega$  — объем зоны Бриллюэна,  $r_{ni}$  — радиус-вектор  $i$ -го атома  $n$ -й ячейки, интегрирование проводится по элементарной ячейке,  $\mathbf{e}_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  — Фурье-образ электрического поля в  $i$ -й подрешетке, который может быть найден по формуле

$$\mathbf{e}_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \mathbf{e}_i^0(\mathbf{k}, \mathbf{r}) - \sum_{nj} \phi_{ij}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \chi_{jn}(\mathbf{k}) \mathbf{e}_n^0(\mathbf{k}, 0). \quad (6)$$

Здесь  $\mathbf{e}_i^0(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  — Фурье-образ незранированного поля,  $\phi_{ij}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  — Фурье-образ тензора диполь-дипольного взаимодействия,  $\chi_{jn}(\mathbf{k})$  — тензор восприимчивостей, определенный уравнением

$$\sum_j [\alpha_j^{-1} \delta_{ij} + \phi_{ij}(\mathbf{k}, 0)] \chi_{jm}(\mathbf{k}) = \delta_{im} \mathbf{I}, \quad (7)$$

$\alpha$  — тензор атомных поляризуемостей.

При больших расстояниях от примеси только малые  $\mathbf{k}$  вносят вклад в интеграл (5). В связи с этим можно сделать следующие упрощения. Во-первых, тензор диполь-дипольного взаимодействия может быть заменен своим асимптотическим выражением при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$

$$\phi_{ij} = \frac{4\pi}{v} \hat{\mathbf{k}} \hat{\mathbf{k}} + \Lambda_{ij}, \quad (8)$$

где  $\hat{\mathbf{k}}$  — единичный вектор, направленный вдоль вектора  $\mathbf{k}$ ,  $\Lambda_{ij}$  — тензор, дающий отличие локального поля от среднего (его вычисление легко проводится методом Эвальда). Обратим внимание на то, что тензор  $\Lambda_{ij}$  не зависит от  $\mathbf{k}$ . Восприимчивости, которые могут быть найдены с помощью этого выражения, соответствуют длинноволновому пределу.

Теперь интегрирование в (5) может быть частично снято с помощью формулы

$$\int_{-1}^1 \int_0^\infty \exp(-ikt) k f(t) dt dk = -i \frac{\pi}{l^2} f'(0). \quad (9)$$

Отметим, что при больших  $l$  интегрирование по зоне Бриллюэна в (5) может быть заменено на интегрирование по всему обратному пространству.

Очередную трудность представляет собой нахождение производной подинтегральной функции. Для ее вычисления мы воспользовались определением восприимчивостей, из которого следует

$$\chi'_i = -\chi \phi'_i(\mathbf{k}, 0) \chi. \quad (10)$$

Обратим внимание на то, что производная тензора диполь-дипольного взаимодействия не зависит от номеров подрешеток.

Конечный результат можно теперь представить в виде

$$\mathbf{e}_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \mu_i^+(\varphi, \mathbf{r}) F(\varphi) d\varphi, \quad (11)$$

где

$$\mu_i^+(\varphi, \mathbf{r}) = \sum_m \left( \delta_{im} \mathbf{I} - \sum_j \phi_{ij}(\varphi, \mathbf{r}) \chi_{jm}(\varphi) \right)_{\cos \theta=0}, \quad (12)$$

$$F(\varphi) = \frac{q}{l^2} \left( \hat{\mathbf{k}}'_i - \sum_{ij} \phi'_i \chi_{ij} \hat{\mathbf{k}} \right)_{\cos \theta=0}. \quad (13)$$

В частном случае, когда эти тензоры не зависят от  $\varphi$  (например, в кубических кристаллах или в направлении одной из главных осей ромбоэдрического кристалла), конечный результат принимает вид

$$\mathbf{e}_z \mathbf{e}_i(\mathbf{r}) = \mathbf{e}_z \mu_i^+(\mathbf{r}) \frac{\varepsilon_{\perp}^{-1}}{l^2} q. \quad (14)$$

Здесь

$$\varepsilon_{\perp}^{-1} = 1 - \frac{2}{v} \int_0^{2\pi} \left( \hat{\mathbf{k}} \sum_{ij} \chi_{ij} \hat{\mathbf{k}} \right)_{\cos \theta=0} d\varphi - \quad (15)$$

обратная диэлектрическая проницаемость.

Полученный результат имеет простую трактовку. Из (14) видно, что электрическое поле заряда на больших расстояниях от дефекта описывается формулой Кулона, умноженной на некоторый множитель  $\mu_{zz}$ . Обсудим природу этого множителя.

На больших расстояниях от дефекта электрическое поле в небольшой области вблизи узла решетки можно считать однородным. Известно, что при поляризации кристалла во внешнем однородном поле необходимо учитывать поправку Лоренца, которая приводит к усилению поляризации. Для простой кубической решетки известна формула Лоренц–Лоренца, согласно которой

$$4\pi \frac{\alpha}{v} = 3 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}. \quad (16)$$

Как видно, коэффициент  $(\varepsilon + 2)/3$  дает усиление атомной поляризации, а следовательно и локального поля в узле решетки, за счет локальных эффектов.

Аналогично в нашем случае, за счет отличия локального поля в узле решетки от среднего, результирующее поле, создаваемое зарядом, оказывается больше кулоновского. В простой кубической решетке коэффициент усиления в силу названных выше причин равен  $(\varepsilon + 2)/3$ . В общем случае  $\mu_{zz}$  дает отношение локального поля в узле решетки, создаваемое однородной поляризацией, к среднему полю. Этот коэффициент легко вычислить известными методами. Для этого, как видно, даже не требуется проводить сложный расчет электрических полей, создаваемых точечным зарядом.

В силу сделанного определения коэффициент усиления поля обладает следующими общими свойствами:

$$\frac{4\pi}{v} \sum_i \alpha_i \mu_{izz}(\mathbf{0}) = \varepsilon - 1, \quad (17)$$

$$\frac{1}{v} \int_{u.c.} \mu_{izz}(\mathbf{r}) d^3r = 1. \quad (18)$$

Первое свойство дает общую связь коэффициента усиления с макроскопической диэлектрической константой. Второе, нормировочное условие показывает, что при усреднении электрического поля по элементарной ячейке, результирующее поле совпадает со средним, которое, в свою очередь, совпадает с кулоновским.

#### 4. Учет эффектов запаздывания

К.Б. Толпыго [7] еще в начале шестидесятых годов указывал на то, что в пределе  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  возникает неоднозначность в определении электрических полей. Действительно, однородная поляризация приводит к макроскопическому полю вида

$$\mathbf{E} = 4\pi \frac{(\mathbf{P}\mathbf{k})\mathbf{k}}{k^2}. \quad (19)$$

При  $k \rightarrow 0$  формула (19) дает разный результат в зависимости от того, параллелен или перпендикулярен вектор  $\mathbf{k}$  вектору поля. Устранение этой неприятности было предложено проводить с помощью эффектов запаздывания. С учетом этих эффектов имеем

$$\mathbf{E} = 4\pi \frac{(\mathbf{P}\mathbf{k})\mathbf{k} - \mathbf{P}(\omega^2/c^2)}{k^2 - \omega^2/c^2}. \quad (20)$$

Теперь, устремляя  $\mathbf{k}$  к нулю, получаем правильный результат:  $4\pi\mathbf{P}$ .

Неучет эффектов запаздывания может, в принципе, приводить к неправильным результатам, особенно если вся игра происходит в области малых  $\mathbf{k}$ , как в нашем случае. В связи с этим возникает задача переформулировки проблемы для случая переменного поля. Рассмотрим в связи с этим один из самых простейших случаев — простую кубическую решетку. Вместо тензора (8) будем использовать соответствующий тензор, полученный с учетом запаздывания

$$\phi_{\alpha,\beta} = \frac{4\pi}{v} \frac{k_{\alpha}k_{\beta} - \delta_{\alpha,\beta}(\omega^2/c^2)}{k^2 - \omega^2/c^2} + \frac{4\pi}{3v} \delta_{\alpha,\beta}. \quad (21)$$

В пределе  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  имеем

$$\phi_{\alpha,\beta} = \frac{4\pi}{v} \delta_{\alpha,\beta} - \frac{4\pi}{3v} \delta_{\alpha,\beta} = \frac{8\pi}{3v} \delta_{\alpha,\beta}. \quad (22)$$

Эта формула справедлива для любого направления вектора  $\mathbf{k}$ . Если же пользоваться формулой (19), то получается другой результат.

Использование выражения (21) не изменяет полученный выше вывод: асимптотика электрического поля точечного заряда увеличена в  $(\epsilon + 2)/3$  раз по сравнению с кулоновской. Однако асимптотика электрического поля диполя оказывается другой по сравнению с той, которая была найдена раньше другими авторами без учета запаздывания [8].

В [8] было показано, что асимптотика электрического поля диполя увеличена по сравнению с кулоновской в  $(\epsilon + 2)^2/9$  раз. Однако при выводе этого коэффициента существенно использовалось то, что тензор диполь-дипольного взаимодействия имеет разные величины для продольной и поперечной составляющих. Подробному обсуждению этого вопроса мы посвятим отдельную работу, в которой изучим электрическое поле, создаваемое микроскопическим диполем в ионном кристалле.

## 5. Учет конечных размеров атомов

Выше мы использовали модель точечно-поляризуемых ионов. В действительности атомы имеют конечные размеры. Учет этого обстоятельства можно провести в последовательном квантовомеханическом или полужэмперическом подходах [9]. В последнем подходе появляется дополнительный параметр — характерный размер электронной оболочки, участвующей в электронной поляризации.

Пусть  $\lambda$  — обратная величина характерного размера атома. Тогда тензор диполь-дипольного взаимодействия, учитывающий конечность размера атома, принимает вид

$$\phi_{\alpha\beta} = \frac{4\lambda^3}{3\sqrt{\pi}}\delta_{\alpha\beta} - \frac{4\pi}{v} \sum_{\mathbf{G}} \frac{(q_{\alpha} + G_{\alpha})(q_{\beta} + G_{\beta})}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \times \exp\left(-\frac{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2}{4\lambda^2}\right). \quad (23)$$

Когда величина параметра  $\lambda$  больше периода решетки в обратном пространстве, результаты расчета по приведенной формуле мало отличаются от полученных в модели точечно поляризуемых ионов. Если же  $\lambda$  меньше периода решетки, то локальные эффекты исчезают и конечный результат не отличается от формул макроскопической электростатики в средах.

## 6. Обсуждение результатов

В настоящей работе проведено систематическое изучение электростатического поля заряженной примеси в ионном кристалле. В целях получения наиболее общих результатов использована одна из самых простых моделей: модель точечных точечно-поляризуемых ионов. В рамках этой модели удалось выявить общие закономерности в поведении электростатического поля примеси как на малых, так и на больших расстояниях от примеси.

На больших расстояниях электростатическое поле стремится снизу к асимптотическому значению, найденному раньше другими авторами в аналитическом подходе. Это асимптотическое значение оказалось в  $(\epsilon + 2)/3$  раз больше кулоновского поля, то есть поля, полученного по формуле Кулона, записанной для однородной поляризуемой среды. Коэффициент  $(\epsilon + 2)/3$  справедлив только для кубических позиций кубических кристаллов. В остальных точках ячейки (или в кристаллах с другой геометрией) этот коэффициент может быть произвольным. Единственное ограничение состоит в том, что средний по ячейке коэффициент равен единице. Это означает, что среднее по ячейке электростатическое поле совпадает с кулоновским.

На близких к примеси расстояниях мы использовали численный кластерный подход. Оказалось, что число поляризуемых узлов, которые надо учитывать в расчете, должно быть очень велико. Так, при значениях макроскопической диэлектрической константы  $\epsilon = 2$  и 5 необходимое число узлов достигало 30 000. При больших значениях диэлектрической константы кластер должен быть еще больше. Однако для этих случаев существует альтернативный подход, основанный на интегрировании в обратном пространстве [10].

В результате кластерных расчетов нами обнаружено нетривиальное поведение электростатического поля примеси на малых расстояниях. Оказалось, что это поле ведет себя немонотонно. Локальная диэлектрическая константа сначала убывает (при больших  $\epsilon$  она даже может стать меньше единицы), а затем возрастает, плавно приближаясь к асимптотическому значению. Такое поведение говорит о том, что вблизи заряженной примеси в ионном кристалле существует область, в которой поляризация значительно усилена по сравнению с кулоновской. Обратим внимание на то, что такое поведение является следствием неоднородности, ячеистости, атомной структуры кристалла. Другими словами, это результат отличия локального поля от среднего.

Неожиданным является и то, что провал в поведении локальной диэлектрической константы, как и его ширина увеличиваются с ростом макроскопической диэлектрической константы. Таким образом, эффект будет наиболее сильным в полярных кристаллах, например в сегнетоэлектриках. Этот нетривиальный факт был получен нами как в прямом численном, так и в аналитическом подходах. В аналитическом подходе получено выражение, связывающее размер поляризованной области с  $\epsilon$ .

Усиление поляризации вблизи заряженных примесей определенно может вести к нестабильности centrosymmetricного положения примеси. Это может выражаться как в смещении примеси из centrosymmetricной точки, так и в перераспределении электронной плотности. Первое следствие хорошо известно, однако второе еще неясно недостаточно. В качестве примера можно привести случай однозарядной кислородной вакансии в оксидах семейства перовскита. В [9] было показано, что при определенных условиях этот дефект может стать дипольным

центром. Причина этому — взаимодействие электрона, связанного с вакансией, с поляризацией окружающей среды. Оказывается, что вследствие поляризации среды электрону энергетически выгодно быть оттянутым к одному из ближайших к вакансии катиону, нежели быть делокализованным в равной степени по всем ближайшим катионам.

Недавно методом генерации второй гармоники было обнаружено [5], что восстановленный титанат стронция имеет порядка  $10^{18}$  дипольных примесей. Эти примеси образуют поляризованные области наномасштаба, которые являются предвестниками фазового перехода кристалла в сегнетоэлектрическое состояние. Вихнин и др. объяснили эти эксперименты усилением поляризации кристалла примесями. Наши данные находятся в прекрасном качественном соответствии с этими результатами.

Недостатком используемой модели является то, что смещение атомов описывается в модели точно поляризуемых ионов, т.е. то, что атомная поляризуемость включает в себя как электронную составляющую, так и поляризацию, обусловленную смещением ионов. Это приближение хорошо работает, если смещения атомов невелики. Однако оно хорошо себя показало и при описании сегнетоэлектрических явлений, где смещения могут достигать десятых ангстрема. Для описания реальных смещений для учета взаимодействия поляризации с механическими деформациями лучше использовать оболочечную модель, но в этом случае вряд ли будет возможно получить аналитические результаты. По-видимому наиболее целесообразно в первой области использовать оболочечную модель, а во второй области применять результаты аналитического расчета, приведенные в настоящей работе.

К недостаткам используемой модели относится также то, что она не учитывает дебаевскую экранировку, а также не учитывает влияние ковалентной составляющей химической связи на экранировку электростатического поля примеси. В связи с этим полученные результаты справедливы только для чисто ионных кристаллов, не имеющих свободных электронов. В дальнейшем развитии теории эти факторы должны быть учтены. Все выводы проведены в так называемом однопримесном приближении. Это приближение верно лишь при очень малых концентрациях примесей. В случае, если поляризованные области, создаваемые различными примесями, будут перекрываться, то описание поляризации должно проводиться другим образом. В частности, в этом случае следует ожидать проявления коллективных явлений. Раньше такое поведение дипольных примесей уже изучалось в модели мягкой моды [1,2]. По-видимому, в полярных решетках, особенно в сегнетоэлектриках примеси склонны к коллективным эффектам, но в модели континуальной среды они отсутствуют. В связи с этим следует считать перспективным развитие теории примесей в полярных решетках с учетом отличия локального поля от среднего.

Автор благодарен И. Осипенко и А. Рябчинскому за помощь при проведении расчетов.

## Список литературы

- [1] В.С. Вихнин. ФТТ **26**, 3, 906 (1984).
- [2] В.Е. Vugmeister, M.D. Glinchuk. Rev. Mod. Phys. **62**, 993 (1990).
- [3] E.R. Smith. J. Phys. A: Math. Gen. **13**, L107 (1980).
- [4] P. Wielopolski. J. Phys. A: Math. Gen. **14**, L263 (1981).
- [5] V.S. Vikhnin, P. Voigt, S. Kapphan. EURODIM-94. Abstracts. Universite Lyon 1, Lyon (1994). 215 p.
- [6] G.D. Mahan, R.M. Mazo. Phys. Rev. **175**, 1191 (1968).
- [7] К.Б. Толпыго. УФН **74**, 277 (1961).
- [8] G.D. Mahan. Phys. Rev. **153**, 983 (1967).
- [9] S.A. Prosandeyev, I.A. Osipenko. Phys. Stat. Sol. (b) **192**, 37 (1995).
- [10] S.A. Prosandeyev, A.I. Riabchinski. J. Phys.: Condens. Matter **8**, 505 (1996).