

**СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА**

P17-85-515

С.М.Балашов, Ю.Н.Веневцев, В.К.Федянин

**МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ  
ОДНОЧАСТИЧНОГО ПОТЕНЦИАЛА  
СЛАБОУГАРМОНИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА**

**1985**

## ВВЕДЕНИЕ

В теории рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей часто применяют модель, в которой кристалл заменяется системой различных ангармонических осцилляторов<sup>/1,2/</sup>. Аналогичная модель, в которой взаимодействие подрешеток учитывается с помощью эффективного поля, используется и в теории сегнетоэлектричества<sup>/3/</sup>. Различные свойства сегнетоэлектриков /такие, как спонтанная поляризация, температура Кюри и т.д./ можно представить как функции параметров этих ангармонических осцилляторов<sup>/4/</sup>. В данной работе предложен достаточно простой метод оценки этих параметров с использованием данных, получаемых при нейтронографических и рентгенографических исследованиях. При этом использовано наличие в задаче малого параметра, играющего существенную роль в теории сегнетоэлектричества.

### 1. МАЛЫЙ ПАРАМЕТР И ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ СРЕДНЕГО КВАДРАТА СМЕЩЕНИЙ

Запишем потенциальную энергию ангармонического осциллятора в виде

$$U(\vec{x}) = \sum_i \frac{a_i x_i^2}{2} + U_{ah} = \sum_i \frac{a_i x_i^2}{2} + \sum_{ij} c_{ij} x_i^2 x_j^2. \quad /1/$$

где  $x_i$  -  $i$ -я декартова компонента вектора смещения атома из положения равновесия. Налагая дополнительные условия на  $a_i$  и  $c_{ij}$ , можно получить потенциальную энергию атомов всех подрешеток кристалла типа перовскита. Средний квадрат динамических смещений представляется в виде

$$\langle x_i^2 \rangle = \int x_i^2 \exp\{-\beta U\} dx^3 / \int \exp\{-\beta U\} dx^3. \quad /2/$$

где  $\beta=1/T$  /температура измеряется в эргах/. Заметим, что, имея экспериментальную зависимость  $\langle x_i^2 \rangle$  от температуры, можно, применяя метод наименьших квадратов, оценить  $a_i$  и  $c_{ij}$  с помощью /2/. Данные вычисления были проделаны авторами<sup>/1/</sup>. Однако непосредственное решение системы уравнений, возникающей при аппроксимации  $\langle x_i^2 \rangle$  уравнением /2/, возможно лишь для достаточно малого количества неизвестных коэффициентов в /1/. Это справедливо, например, при использовании изотропного приближения<sup>/1/</sup>.

Для многих сегнетоэлектриков в /2/ можно выделить малый параметр  $\beta U_{ah}$ . Воспользуемся наличием этого параметра и разложим /2/ в ряд до членов  $\sim (\beta U_{ah})^2$ . Опуская математические выкладки /подробнее см. /4/ /, получаем

$$\langle x_1^2 \rangle = -\frac{2}{\beta} \frac{\partial}{\partial a_1} \ln c, \quad /3/$$

$$\ln c = \ln \int \exp\{-\beta U\} d\vec{x} \approx \ln I_0 - \beta I_1 / I_0 + 0.5 \beta^2 (I_2 / I_0 - I_1^2 / I_0^2), \quad /4/$$

$$I_0 = \left( \frac{8\pi^3}{\beta^3 a_1 a_2 a_3} \right)^{1/2}, \quad /5/$$

$$I_1 = I_0 \beta^{-2} \sum_{i \leq j} [(1+2\delta_{ij}) \frac{c_{ij}}{a_i a_j}], \quad (\delta_{ii} = 1, \delta_{ij} = 0 \text{ при } i \neq j), \quad /6/$$

$$I_2 = 3 I_0 \beta^{-4} \left\{ \sum_{i \leq j} \frac{c_{ii} c_{jj}}{(a_i a_j)^2} (6+29\delta_{ij}) + \sum_{i < j} \frac{c_{ij} c_{kl}}{a_i a_j a_k a_l} [3\delta_{ik} \delta_{jl} + \right. \\ \left. + 10(\delta_{kl} \delta_{ik} + \delta_{kl} \delta_{jl}) \right] + 2 \sum_{\substack{i < j \\ k \neq i, j}} \left( \frac{c_{ki} c_{kj}}{a_k^2 a_i a_j} + \frac{c_{ij} c_{kk}}{a_k^2 a_i a_j} \right). \quad /7/$$

Для атомов подрешеток, имеющих тетрагональную симметрию, имеются 2 неравных компоненты  $\langle x_1^2 \rangle$ , которые можно записать, используя /3/-/7/, в виде

$$\langle x_3^2 \rangle = \frac{T}{a_3} - \frac{4T^2}{a_3^2} \left( \frac{c_2}{a_2} + \frac{3b_3}{a_3} \right) + \frac{T^3}{a_3^3} \left( \frac{48b_2 c_2}{a_2^3} + \frac{8c_1 c_2}{a_2^3} + \right. \\ \left. + \frac{40c_2^2}{a_2^2 a_3} + \frac{144b_3 c_2}{a_2 a_3^2} + \frac{384b_3^2}{a_3^3} \right), \quad /8/$$

$$\langle x_1^2 \rangle = \frac{T}{a_2} - \frac{2T^2}{a_2^2} \left( \frac{c_1}{a_2} + \frac{c_2}{a_3} + \frac{6b_2}{a_2} \right) + \frac{T^3}{a_2^3} \left( \frac{96c_1 b_2}{a_2^3} + \frac{24c_2 b_3}{a_3^2} + \right. \\ \left. + \frac{12c_1 c_2}{a_2^2 a_3} + \frac{20c_2^2}{a_2 a_3^2} + \frac{16c_1^2}{a_2^3} + \frac{72b_2 c_2}{a_2^2 a_3} + \frac{384b_2^2}{a_2^3} \right). \quad /9/$$

При написании /8/-/9/ мы переобозначили коэффициенты /1/ так, что потенциальную энергию атома можно записать в виде

$$U(\vec{x}) = \frac{a_2}{2} x_1^2 + \frac{a_2}{2} x_2^2 + \frac{a_3}{2} x_3^2 + b_2 x_1^4 + b_2 x_2^4 + b_3 x_3^4 + c_1 x_1^2 x_2^2 + c_2 x_2^2 x_3^2 + c_2 x_1^2 x_3^2. \quad /10/$$

Вид коэффициентов /10/ соответствует симметрии атомов кислорода  $O_1$  в  $BaTiO_3$ . Среднеквадратичные смещения Ba и Ti можно получить из /8/, /9/, используя дополнительные равенства

$$a_2 = a_3, \quad b_2 = b_3, \quad c_1 = c_2. \quad /11/$$

Малый параметр  $\beta U_{ah}$  зависит от вектора смещения  $\vec{x}$ , что в нашем случае неудобно. Для приведения его к удобному для нас виду домножим неравенство

$$\beta U_{ah} \ll 1 \quad /12/$$

слева и справа на

$$\exp \left\{ -\beta \left( \frac{a_2}{2} x_1^2 + \frac{a_2}{2} x_2^2 + \frac{a_3}{2} x_3^2 \right) \right\}$$

и проинтегрируем /12/ по всему пространству. При этом /12/ преобразуется к виду

$$\alpha = \left( \frac{6b_2}{a_2^2} + \frac{3b_3}{a_3^2} + \frac{c_1}{a_2^2} + \frac{2c_2}{a_2 a_3} \right) T \ll 1. \quad /13/$$

## 2. МЕТОД ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Наличие малого параметра позволяет записать зависимость  $\langle x_1^2 \rangle$  от температуры в виде ряда по T. Однако при аппроксимации экспериментальных зависимостей  $\langle x_1^2 \rangle$  от температуры методом наименьших квадратов возникает вопрос корректного обрыва температурного ряда. Проиллюстрируем сказанное примером. Пусть мы имеем экспериментальную зависимость  $\langle x_1^2 \rangle$  от T /см. рис.1/. Согласно вышесказанному, ее можно представить в виде

$$\langle x_1^2 \rangle_N = \sum_j A_j^1 T^j. \quad /14/$$

Строго говоря, мы должны положить в /14/  $A_0^1 = 0$ . Однако для реальных кристаллов  $A_0^1$  может быть интерпретирована как вклад среднеквадратических статических смещений /8/. Предположим, что, начиная с некоторого номера n, суммарный вклад всех последующих членов ряда /14/ меньше ошибки эксперимента. Тогда, если при аппроксимации /14/ по методу наименьших квадратов мы возьмем полиномы степени выше, чем n, то полученные значения  $A_j^1$  не будут совпадать с истинными величинами  $A_j^1$ . Кроме того, может случиться так, что на части экспериментально измеренного интервала  $[T_{min}, T_{max}]$  при  $T_1 < T < T_2$  необходим учет степеней температуры до n, при  $T_2 < T < T_{max}$  до  $n_1 > n$ , а при  $T_{min} < T < T_1$  - до  $n_2 < n$ . Таким образом, чтобы корректно учесть все вышеизложенные замечания, необходимо воспользоваться следующей процедурой:

1. Аппроксимируем экспериментальную зависимость  $\langle x_1^2 \rangle$  от T на интервале  $[T_n^1, T_n^2]$  полиномами нескольких степеней /практика показывает, что, как правило, достаточно выбрать в /14/  $n = 2, 3, 4/$ .

2. Получающуюся каждый раз систему  $A_j^1 = A_j^1(a_2, a_3, b_2, b_3, c_1, c_2)$ ,

где  $i = 1, 2, 3$ , разрешаем относительно  $a_2, a_3, b_2, b_3, c_1, c_2$  с помощью /8/, /9/.

3. Двигаем границы интервала  $T_n^1$  и  $T_n^2$  внутри экспериментального интервала так, чтобы на каждом новом шаге к новому интервалу прибавлялась бы по крайней мере одна экспериментальная полученная точка. Для каждого такого интервала выполняем пункт 2.

4. Полученное множество параметров гамильтониана /подчеркнем, что каждому фиксированному значению степени  $n$  и границам интервала  $T_n^1$  и  $T_n^2$  будет соответствовать свой набор параметров/ подставляем в /2/ и из всего множества получающихся кривых выбираем ту, которая имеет минимальное отклонение от экспериментальной кривой на всем отрезке  $[T_{min}, T_{max}]$ . Соответствующие данной кривой значения параметров потенциальной энергии принимаем за истинные.

5. Для контроля подставляем выбранные значения параметров в /13/ и убеждаемся, что  $a$  действительно мал.

### 3. РАСЧЕТЫ ПАРАМЕТРОВ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ В ИЗОТРОПНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ CsPbCl<sub>3</sub> И KTaO<sub>3</sub>

Изотропное приближение накладывает на коэффициенты /10/ дополнительные условия

$$a_2 = a_3 = a, \quad b_2 = b_3 = \frac{c_1}{2} = \frac{c_2}{2} = b.$$

Результаты применения вышеописанного метода к подрешеткам Cs и Pb CsPbCl<sub>3</sub> приведены на рис.2 и в табл.1. Экспериментальные зависимости  $\langle \vec{x}_i^2 \rangle$  от температуры для данных подрешеток взяты из /1/. Рассмотрим подробнее каждую из подрешеток. Для подрешетки свинца  $A_1 = 2,393 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2/\text{K}$  и  $A_2 = -3,167 \cdot 10^{-8} \text{ \AA}^2/\text{K}^2$ . Используя /9/, вычисляем  $a_{Pb}$  и  $b_{Pb}$  /см. табл.1/ и, подставляя полученные значения в коэффициент при  $T^3$  в /9/, получаем  $A_3 = 1,006 \cdot 10^{-11} \text{ \AA}^2/\text{T}^3$ . Эти величины получены в предположении  $A_0 = 0$ . Аналогичные результаты для  $A_0 \neq 0$  приведены в табл.1. Абсолютная ошибка эксперимента в определении  $\langle \vec{x}_{Pb}^2 \rangle$   $\Delta U = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$  /см. /1/. Анализируя вклады каждого из членов ряда /14/, легко заметить, что, как и следовало ожидать, наилучшим образом аппроксимирует экспериментальные данные тот полином 2-й степени, у которого  $A_3 T^3 \leq \Delta U$  /что справедливо при  $T \leq 573 \text{ K}$ /, а  $A_2 T^2 \geq \Delta U$  /что справедливо при  $T \geq 333 \text{ K}$ /. Для численного анализа степени точности используемой аппроксимации введем два фактора сходимости

$$R_1(\%) = \frac{\langle \vec{x}_{Pb}^2 \rangle (\text{набл.}) - \langle \vec{x}_{Pb}^2 \rangle_t}{\langle \vec{x}_{Pb}^2 \rangle (\text{набл.})} \cdot 100, \quad /15/$$

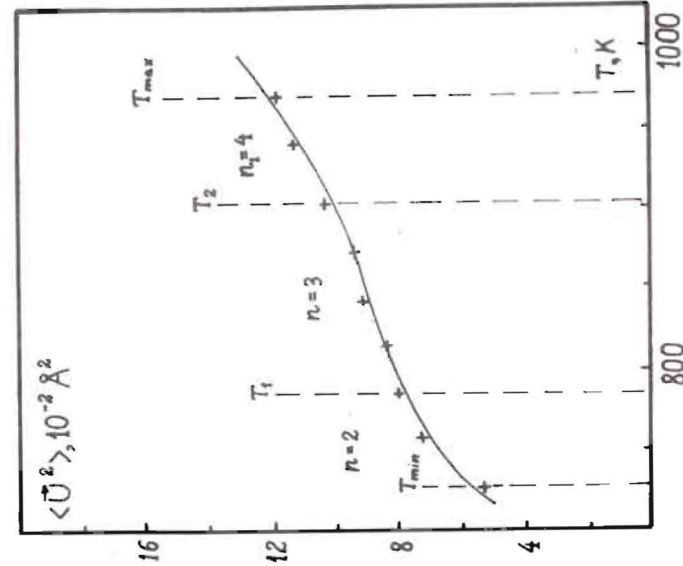
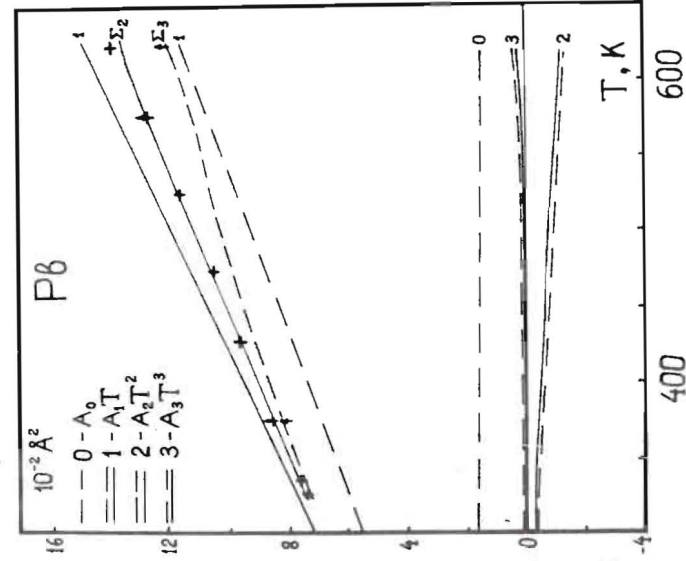


Рис.2. Аппроксимация экспериментальных значений /обозначены крестиками/  $\langle \vec{x}_i^2 \rangle$  /1/ подрешетки Pb в CsPbCl<sub>3</sub>.  $\sum_{k=1}^n A_k T^k$ . Численные значения  $A_k$  см. в табл.1. Вертикальные стрелки - границы аппроксимирующего полинома.

Рис.1. Выбор полинома, наилучшим образом аппроксимирующего экспериментальные данные /обозначены крестиками/. График соответствует типичной ситуации, имеющей место в кристаллах типа перовскита. Обозначения см. в тексте.



$$R_2(\%) = \frac{\langle \vec{x}_{Pb}^2 \rangle_t - \langle \vec{x}_{Pb}^2 \rangle_N}{\langle \vec{x}_{Pb}^2 \rangle_t} \cdot 100, \quad /16/$$

где  $\langle \vec{x}_{Pb}^2 \rangle_t$  получено с помощью подстановки  $a_{Pb}, b_{Pb}$  из табл.1 в /2/ и последующего численного интегрирования.  $R_1$  характеризует, как это принято при анализе данных дифракционного эксперимента, отличие экспериментально наблюдаемых величин от их выражений, вычисленных с помощью выбранной модели.  $R_2$  характеризует степень правильности сделанного предположения об обрыве /14/ на члене с некоторым фиксированным  $N$  в данном случае  $N = 2$ /. Следует отметить, что  $R_2$  должно иметь относительно низкие значения лишь внутри интервала  $[T_n^1, T_n^2]$ . Увеличение  $R_2$  за пределами границ данного интервала говорит о необходимости учета членов ряда /14/, имеющих более высокие степени  $T$ . Подчеркнем еще раз, что процедура выбора границ интервала, предложенная в данной работе, гарантирует нас от включения этих членов при вычислении коэффициентов разложения гамилтониана. Соответствующие значения  $R_1$  и  $R_2$  приведены в табл.2. Незначительная величина  $R_2$  подтверждает малость  $\alpha(T = T_n^2 = 623 \text{ K})$  /см. табл.1/. Полученные значения  $R_1$  и  $R_2$  говорят о хорошем соответствии полученных величин  $a_{Pb}$  и  $b_{Pb}$  экспериментальным данным. Отметим, что они мало отличаются от значений  $a_{Pb} = 1,742 \cdot 10^{-12} \text{ эрг/\AA}^2$  и  $b_{Pb} = 1,38 \cdot 10^{-13} \text{ эрг/\AA}^4$ , полученных в /1/ на основе /2/ /что представляется вполне естественным, т.к. подрешетка Pb слабоангармонична/.

Результаты вышеприведенных операций в предположении  $A_0 \neq 0$  представлены в табл.2 и на рис.2. Существуют по крайней мере два фактора, которые могут привести к ненулевому значению  $A_0$ . Во-первых, - наличие дефектов в кристалле. Известно /см., напр., /6,7//, что учет дефектов может привести к появлению  $A_0 \neq 0$ . Наличие дефектов приводит к появлению дополнительной статической компоненты среднеквадратичных смещений, что, в свою очередь, характеризуется появлением дополнительной константы в разложении  $\langle \vec{x}_i^2 \rangle$  в ряд по степеням ангармонизма /7/. Влияние дефектов будет обсуждаться ниже в связи с интерпретацией экспериментальных данных, полученных на керамических образцах. В монокристаллах представляется маловероятным наличие статических смещений, однако, как показано в /8/, появление ненулевых значений  $A_0$  может быть обусловлено "перескоками" частицы из одного минимума многоямного потенциала в другой. Данный процесс характерен для фазовых переходов типа порядок - беспорядок. Результаты, приведенные в табл.1,2 и на рис.2, показывают, что введение  $A_0 \neq 0$  сильно увеличивает величину  $R_1$  и  $R_2$ . На основании анализа  $R$ -факторов можно сделать вывод, что предпочтительной является модель, в которой атомы Pb совершают ангармонические колебания без "перескоков".

Рассмотрим подрешетку Cs в  $\text{CsPbCl}_3$ . Результаты, аналогичные вышеприведенным для подрешетки Pb, приведены в табл.1,2 и на рис.3. Анализ полученных результатов показывает, что здесь мы имеем ситуацию, противоположную той, которая наблюдается в под-

$a/10^{-12} \text{ эрг/\AA}^2$ ,  $b/10^{-14} \text{ эрг/\AA}^4$  - параметры эффективного одночастичного потенциала,  $N$  - степень аппроксимирующего полинома,  $T_n^1, T_n^2/\text{K}$  - температурный интервал наилучшей аппроксимации,  $\alpha_{T=T_n^2}$  - значение малого параметра на верхней границе интервала аппроксимации.  $A_i$  - коэффициенты разложения /14/,  $A_0/10^{-2} \text{ \AA}^2$ ,  $A_1/10^{-4} \text{ \AA}^2/\text{K}$ ,  $A_2/10^{-9} \text{ \AA}^2/\text{K}^2$ ,  $A_3/10^{-10} \text{ \AA}^2/\text{K}^3$ .

Вещество	подрешетка	$a$	$b$	$N$	$T_n^1, T_n^2$	$\alpha_{T=T_n^2}$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
$\text{CsPbCl}_3$	Pb	1.73 2.24	14.4 34.5	2 3	373,573 333,623	0.06 0.09	0.0 1.67	2.39 1.85	31.7 0.59	0.0 0.16
	Cs	0.54 0.73	3.25 2.11	2 2	473,623 373,623	0.15 0.05	0.0 5.82	7.70 5.64	239. 60.8	0.0 0.0
$\text{KTaO}_3$	K	3.98 3.13	35.0 565.	3 3	776,988 476,776	0.05 0.93	0.0 0.92	1.04 1.32	6.34 210.	0.1 2.07
	Ta	5.84 6.03	44.3 87.8	2 2	345,574 424,732	0.02 0.04	0.0 0.18	0.71 0.69	2.54 4.57	0.0 0.0
	O	2.9 3.65	65.3 18.2	4 2	318,776 424,732	0.13 0.01	0.0 0.44	1.43 1.13	30.6 4.28	2.25 0.0
$\text{BaTiO}_3$	Ba	10.7 12.8	1062 878.	3 2	673,973 423,973	0.19 0.11	0.0 0.33	0.39 0.32	9.91 4.78	0.06 0.0
	Ti	4.21 3.48	7.75 623.	2 3	423,723 423,773	0.01 0.82	0.0 1.05	0.98 1.19	1.19 169.	0.0 1.86
	O	1.96 —	152. —	3 —	673,973 —	0.8 —	0.0 —	2.11 —	231. —	1.85 —
$\text{SrTiO}_3$	Sr	3.29 3.64	590. 950.	3 3	623,773 323,673	0.87 1.0	0.0 0.08	1.26 1.14	189. 225.	1.65 2.47
	O	4.53 4.02	31.3 550.	2 3	298,673 298,973	0.02 0.69	0.0 0.35	0.91 1.03	38.4 96.7	0.0 1.03

Таблица 2. Значения R-факторов в % для CsPbCl<sub>3</sub>

T (K)		325	326	333	373	423	473	523	573	623
CS	R <sub>1</sub> (%)	<u>2.0</u>	<u>3.0</u>	<u>1.5</u>	<u>0.3</u>	<u>1.8</u>	<u>4.6</u>	<u>4.7</u>	<u>4.6</u>	<u>7.5</u>
		0.8	0.2	0.9	<0.1	0.1	1.3	0.2	0.8	1.4
CS	R <sub>2</sub> (%)	<u>1.9</u>	<u>1.9</u>	<u>2.0</u>	<u>2.5</u>	<u>3.2</u>	<u>3.9</u>	<u>4.7</u>	<u>5.5</u>	<u>6.4</u>
		0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.5	0.7	0.7	0.9
Pb	R <sub>1</sub> (%)	<u>0.5</u>	<u>0.2</u>	<u>0.3</u>	<u>0.9</u>	<u>0.7</u>	<u>3.0</u>	<u>0.7</u>	<u>0.3</u>	<u>0.1</u>
		2.1	1.9	2.6	5.4	6.3	6.1	9.7	11.	12.
Pb	R <sub>2</sub> (%)	<u>0.6</u>	<u>0.5</u>	<u>0.5</u>	<u>0.7</u>	<u>0.8</u>	<u>0.9</u>	<u>1.1</u>	<u>1.3</u>	<u>1.5</u>
		6.5	6.5	6.7	7.5	8.7	9.9	11.	12.	14.

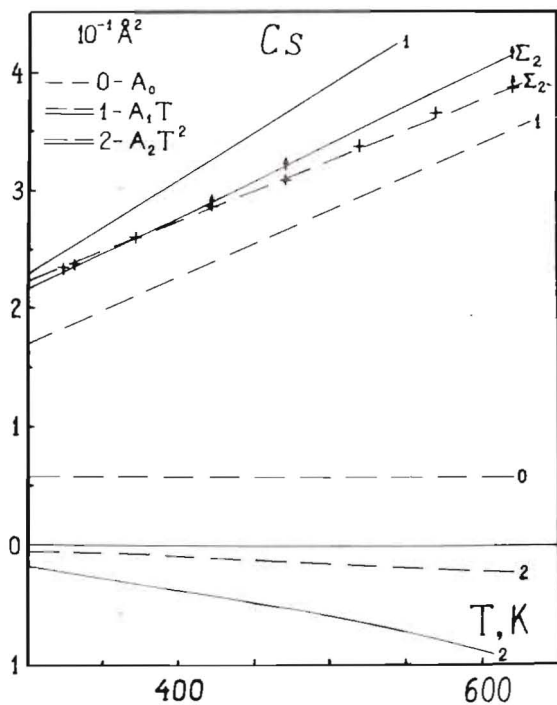


Рис. 3. Аппроксимация экспериментальных значений  $\langle x_1^2 \rangle / 10^{-1}$  подрешетки Cs в CsPbCl<sub>3</sub>. Обозначения: см. подписи к рис. 2.

решетке Pb, т.е. наилучшее согласование с экспериментом получается, если предположить, что  $A_0 \neq 0$ . Остановимся подробнее на анализе полученных результатов. Как уже говорилось, в монокристаллах вряд ли можно ожидать сколько-нибудь значительных статических смещений, поэтому рассмотрим модель, характеризующую движение частицы в потенциале с несколькими минимумами. Предположим, что на каждой из трех линий связи Cs-Cs на расстоянии  $\pm d$  находятся минимумы потенциальной энергии. Тогда приведенные в данной работе результаты соответствуют ситуации, в которой атом Cs совершает ангармонические колебания и "перескоки" с одной вершины октаэдра, центр которого расположен в точке нахождения атома Cs, на другую. Причем нахождение атома в любой из потенциальных ям равновероятно.

Как показано в <sup>18/</sup>, средний квадрат тепловых смещений вдоль одной из осей при этом равен

$$\langle x_1^2 \rangle = B_1 + d^2 \quad (3d^2 = A_0), \quad /17/$$

где  $B_1$  - "обычный" средний квадрат тепловых смещений вдоль оси  $x$ , вычисляемый по <sup>12/</sup> с гамильтонианом <sup>1/</sup>. Полагая  $d = \mu a_0 / a_0 = 5,603 \text{ \AA}$  - параметр ячейки/ и используя данные табл.1, получаем  $\mu = 2,49 \cdot 10^{-2}$ . R-факторы данной модели меньше, чем R-факторы модели без "перескоков". Отметим одно обстоятельство, которое может затруднить выбор той или иной модели. Согласно <sup>17/</sup>, для справедливости вышеприведенных рассуждений необходимо, чтобы выполнялось равенство

$$\cos(2\pi\mu h) = \exp\{-\frac{1}{2}(2\pi\mu h)^2\}, \quad /18/$$

где  $h$  - индекс Миллера соответствующего отражения. В нашем случае для  $h = 5$  равенство <sup>18/</sup> выполняется с точностью до 4%. Однако удельный вес отражений с  $h \geq 5$  в массиве экспериментальных данных <sup>1/</sup> весьма мал, поэтому можно надеяться, что такая ошибка не слишком испортит значения R-факторов.

Результаты, относящиеся к кристаллу KTaO<sub>3</sub>, приведены в табл.1 и на рис.4. Экспериментальные зависимости  $\langle x_1^2 \rangle$  от температуры, полученные на монокристалле KTaO<sub>3</sub>, взяты из <sup>19/</sup>. Анализ R-факторов однозначно указывает на то, что атомы K и Ta совершают ангармонические колебания в однояционном потенциале, а атом кислорода находится в потенциале, качественно подобном потенциалу, в котором находится атом Cs в CsPbCl<sub>3</sub>. Параметры потенциалов приведены в табл.1. Отметим, однако, что изотропное приближение, которое используется в данной работе, вряд ли отражает ситуацию, имеющую место в случае колебаний атомов кислорода, достаточно хорошо. Поэтому результаты, относящиеся к подрешеткам кислорода, имеют лишь качественный характер.

Отметим, что с ростом температуры величины R-факторов для кислороднооктаэдрических сегнетоэлектриков, исследуемых в дан-

Значения R-факторов в % для KTaO<sub>3</sub>. Прочерки на месте цифр означают, что соответствующие R-факторы больше 50%

T	(K) 292	318	345	371	424	476	529	574	635	688	732	776	829	882	988	
K	$R_1(\%)$	0.9	3.8	6.6	8.9	3.3	2.9	6.0	3.8	4.7	1.6	2.3	5.3	6.9	8.4	
		30.	29.	28.	28.	10.	11.	10.	5.2	2.5	3.1	8.7	13.	15.	18.	22.
Ta	$R_2(\%)$	0.4	0.8	1.0	1.1	1.4	1.8	2.4	2.8	3.5	4.2	4.7	5.3	6.1	7.0	
		11.	12.	13.	13.	13.	12.	10.	7.2	1.8	4.4	11.	18.	29.	41.	71.
O	$R_1(\%)$	2.0	2.8	0.6	3.1	0.1	4.6	3.2	0.2	1.4	1.5	2.1	3.8	0.4	3.3	2.7
		2.7	6.9	2.8	5.9	1.8	3.7	3.5	0.4	0.6	0.3	0.6	5.5	2.5	5.4	0.3
	$R_2(\%)$	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	0.4
		0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	3.0	1.0
	$R_1(\%)$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		1.8	0.1	0.8	1.7	0.7	0.3	1.1	2.0	4.4	7.4	11.	15.	17.	18.	7.7
	$R_2(\%)$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.5

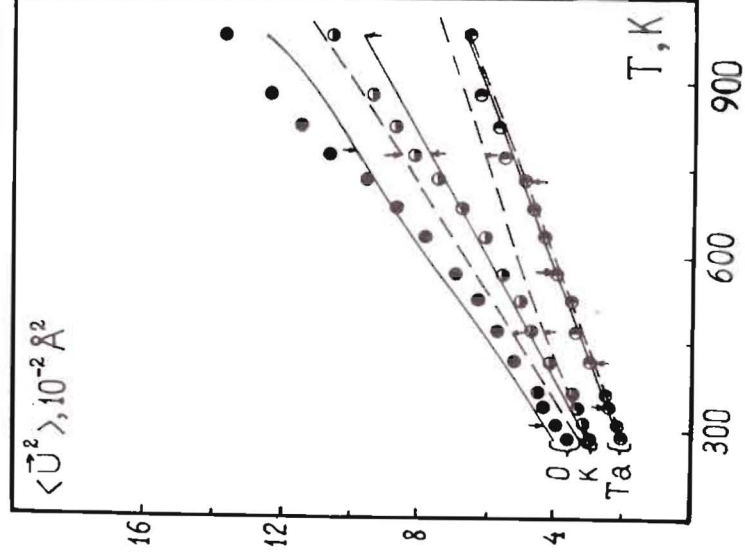
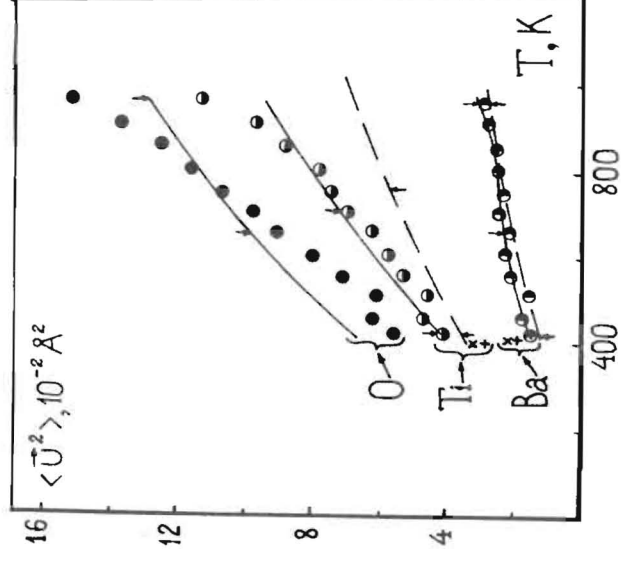


Рис. 5. Аппроксимация экспериментальных значений среднеквадратичных смещений  $\langle \bar{U}^2 \rangle \cdot 10^{-2}$  различных подрешеток ВаТю<sub>3</sub>. Обозначения см. в подписи к рис. 4. х — /11/, + — /12/.

Рис. 4. Аппроксимация экспериментальных значений /обозначены кружочками/ среднеквадратичных смещений  $\langle \bar{U}^2 \rangle$  атомов различных подрешеток КТаО<sub>3</sub>. Сплошные кривые — результат подстановки в /2/ значений параметров потенциала соответствующей подрешетки из табл. 1 при  $A_0 = 0$ . Пунктирные кривые — то же самое при  $A_0 \neq 0$ . Вертикальные стрелки, пересекающие соответствующие кривые, — границы аппроксимирующего полинома данной подрешетки.



ной работе, увеличиваются. При этом при  $T \geq 600-700$  К рассогласование между экспериментальными данными и аппроксимирующими значениями  $\langle \bar{x}_i^2 \rangle_t$  начинает превышать ошибку эксперимента. Ниже 700 К согласование, как правило, вполне удовлетворительное. По-видимому, причиной подобного высокотемпературного рассогласования является учет в /1/ членов  $\sim (\bar{x})^6$ .

#### 4. АНАЛИЗ СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫХ СМЕЩЕНИЙ АТОМОВ КРИСТАЛЛОВ $BaTiO_3$ И $SrTiO_3$

Экспериментальные зависимости среднеквадратичных смещений атомов этих кристаллов были взяты из /10/. Результаты расчетов приведены на рис. 5, 6 и в табл. 1, 5, 6. Рассмотрим кристалл  $BaTiO_3$ . Отметим, что ошибки эксперимента для веществ, которые мы рассматриваем в этом параграфе, составляют 10÷15%, т.к. соответствующие эксперименты проводились на керамиках. Для подрешеток Ba и Ti R-факторы обеих моделей меньше ошибок эксперимента при  $T \leq 700$  К /точка  $T = 523$  К является выбросом на экспериментальных кривых /см. рис. 5//. Таким образом, на основании вышеприведенных расчетов невозможно сделать вывод о характере колебаний атомов Ba и Ti. В рамках данного приближения эти атомы могут совершать как простые ангармонические колебания вокруг одного положения равновесия, так и колебания с "перескоками", характерные для систем с фазовым переходом типа "порядок - беспорядок". Отметим также, что, в силу условий приготовления, концентрация дефектов в керамиках значительно выше, чем в монокристаллах. Как уже отмечалось выше, учет дефектности структуры приводит к появлению дополнительной, не зависящей от температуры, константы в выражении /14/ для среднеквадратичных смещений. Таким образом, модель, в которой  $A_0 \neq 0$ , учитывает одновременно и влияние дефектов, и наличие возможных "перескоков" атомов из одного минимума в другой. Анализ рис. 5 показывает, что учет дефектов приводит к тому, что кривые зависимостей  $\langle \bar{x}_i^2 \rangle$  от температуры после вычитания  $A$  проходят /с учетом ошибок эксперимента/ через соответствующие экспериментальные точки, полученные на монокристаллах /данные точки взяты из работ /11, 12//. Данное совпадение вряд ли является случайным и служит аргументом в пользу выбора модели с  $A_0 \neq 0$ . Анализ R-факторов подрешетки кислорода показывает, что ни одна из данных моделей не дает удовлетворительного согласования с экспериментом. Причину этого следует искать, по-видимому, в неприменимости изотропного приближения к данной подрешетке. Для  $SrTiO_3$  наилучшее согласование с экспериментом было достигнуто для подрешетки кислорода /см. табл. 5 и рис. 6/. Данный факт отражает, возможно, известное утверждение об изотропном характере собственных колебаний в кристалле  $SrTiO_3$ . Большие значения R-факторов для подрешеток Sr и Ti говорят о том, что колебания этих атомов носят существенно

Значения R-факторов в % для  $BaTiO_3$  /аналогично табл. 3/ Таблица 4

T (K)	423	473	523	573	623	673	723	773	823	873	923	973	
Ba	$R_1(\%)$	6.9 3.2	17. 7.7	13. 21.	11. 5.6	11. 6.9	7.9 11.	7.7 5.7	5.7 6.9	4.4 4.7	3.5 3.1	5.2 4.4	3.0 1.5
	$R_2(\%)$	2.5 0.6	2.4 0.8	2.5 1.1	2.6 1.3	2.6 1.6	3.2 1.9	3.5 2.2	4.0 2.4	4.0 2.7	5.1 3.1	5.8 3.4	6.6 3.8
Ti	$R_1(\%)$	2.7 0.4	4.9 2.4	5.3 3.1	0.5 0.7	2.9 0.1	2.1 3.6	3.4 11.	3.3 14.	4.0 16.	7.8 21.	11.0 25.	20. 34.
	$R_2(\%)$	0.1 5.2	0.1 3.0	0.1 0.3	0.1 4.7	0.1 10.	0.1 17.	0.1 25.	0.1 39.	0.1 46.	0.1 —	0.1 —	0.1 —
O	$R_1(\%)$	15. —	15. —	26. —	15. —	11. —	2.9 —	2.0 —	3.5 —	6.7 —	9.7 —	14. —	19. —
	$R_2(\%)$	3.0 —	3.0 —	7.7 —	6.3 —	5.3 —	3.3 —	0.8 —	2.5 —	6.5 —	11. —	16. —	23. —

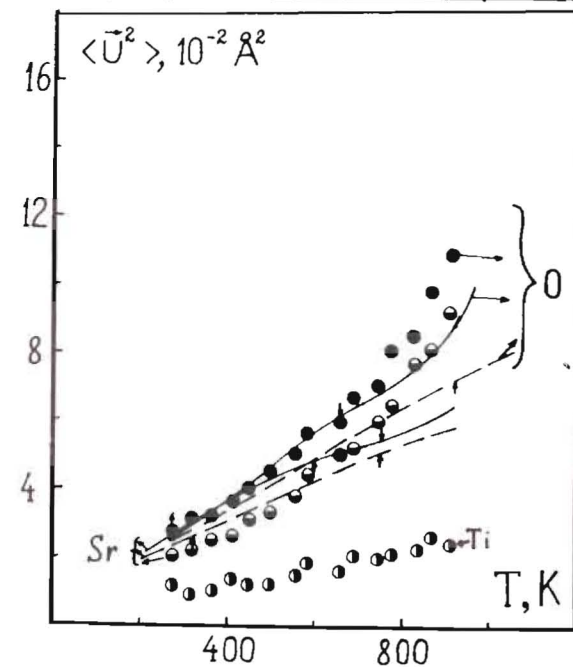


Рис. 6. Аппроксимация экспериментальных значений среднеквадратичных смещений /10/ атомов различных подрешеток  $SrTiO_3$ . Обозначения: см. подписи к рис. 4.



Таблица 5  
Значения R-факторов в % для SrTiO<sub>3</sub> /аналогично табл.3/. R-факторы T<sub>1</sub> - 40%

T (K)	298	323	373	423	473	523	573	623	673	723	773	823	873	923	973	
Sr	R <sub>1</sub> (%)	38. 22.	37. 21.	35. 18.	41. 23.	32. 14.	33. 15.	24. 6.2	14. 2.4	6.4 9.4	1.6 17.	4.7 19.	16. 29.	17. 30.	23. 36.	
	R <sub>2</sub> (%)	12. 16.	13. 3.7	15. 3.4	16. 17.2	16. 15.	15. 12.	14. 6.1	12. 1.2	8.3 10.	3.9 21.	1.6 35.	8.2 —	16. —	25. —	35. —
O	R <sub>1</sub> (%)	4.3 2.3	8.7 4.3	3.0 4.3	2.7 3.9	4.3 0.1	2.0 4.6	1.5 7.1	1.3 12.	1.4 13.	5.7 19.	3.6 18.	11. 25.	10. 26.	17. 32.	20. 36.
	R <sub>2</sub> (%)	0.1 1.5	0.1 1.3	0.1 0.6	0.1 0.7	0.2 2.4	0.2 4.7	0.1 7.8	0.2 11.	0.2 16.	0.2 21.	0.2 27.	0.3 34.	0.3 41.	0.3 —	0.4 —

ангармонический характер, т.е. о том, что разложение /2/ по степеням ангармонизма для этих подрешеток неприменимо.

Приведенные выше расчеты показывают, на наш взгляд, перспективность предложенного метода для определения параметров одночастичного потенциала подрешеток кристаллов типа перовскита.

Авторы признательны И.В.Масанскому за ценные замечания и помощь при вычислениях. Мы признательны также С.А.Иванову за обсуждение результатов работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sakata M. et al. Acta Cryst.A, 1980, vol.36, p.7.
2. Willis B.T.M. Acta Cryst.A, 1969, vol.25, p.277.
3. Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. "Мир", М., 1984, 407 с.
4. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. "Наука", М., 1973, 326 с.
5. Йона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. "Мир", М., 1965, 555 с.
6. Behr H., Metzger H., Peisl J. J.Appl.Cryst., 1983, vol.16, p.251.
7. Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. "Наукова думка", Киев, 1983, 406 с.
8. Itoh K. J.Phys.Soc.Jap., 1984, vol.53, p.2049.
9. Иванов С.А., Веневцев Ю.Н. ФТТ, 1983, 25, с.2246.
10. Иванов С.А., Михальченко В.П., Веневцев Ю.Н. ДАН СССР, 1979, т.248, с.865.
11. Ehses K.H., Bock H., Fisher K. Ferroelectrics, 1981, vol.37, p.507.
12. Itoh K. In: The Third Soviet-Japanese Symposium on Ferroelectricity. September 9-14, Novosibirsk, 1984, p.18.

Рукопись поступила в издательский отдел  
20 сентября 1985 года.

В Объединенном институте ядерных исследований начал выходить сборник "Краткие сообщения ОИЯИ". В нем будут помещаться статьи, содержащие оригинальные научные, научно-технические, методические и прикладные результаты, требующие срочной публикации. Будучи частью "Сообщений ОИЯИ", статьи, вошедшие в сборник, имеют, как и другие издания ОИЯИ, статус официальных публикаций.

Сборник "Краткие сообщения ОИЯИ" будет выходить регулярно.

The Joint Institute for Nuclear Research begins publishing a collection of papers entitled *JINR Rapid Communications* which is a section of the JINR Communications and is intended for the accelerated publication of important results on the following subjects:

Physics of elementary particles and atomic nuclei.  
Theoretical physics.  
Experimental techniques and methods.  
Accelerators.  
Cryogenics.  
Computing mathematics and methods.  
Solid state physics. Liquids.  
Theory of condensed matter.  
Applied researches.

Being a part of the JINR Communications, the articles of new collection like all other publications of the Joint Institute for Nuclear Research have the status of official publications.

*JINR Rapid Communications* will be issued regularly.



Балашов С.М., Веневцев Ю.Н., Федянин В.К. P17-85-515  
Метод определения параметров одночастичного потенциала слабоангармонического кристалла

Предложен простой метод определения параметров слабоангармонических одночастичных потенциалов атомов различных подрешеток кристалла типа перовскита на основе рентгенографических или нейтронографических экспериментов. Метод опробован на экспериментальных данных кристалла  $\text{CsPbCl}_3$ , для которого имеются аналогичные расчеты в литературе. Получены параметры одночастичных потенциалов атомов кристаллов  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$ .

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1985

Перевод авторов

S.M. Balashov, Venevtsev Yu.N., Fedyanin V.K. P17-85-515  
Definition of the Parameters of the Single-Particle Potential of a Weakly Anharmonic Crystal

A simple method for determining the parameters of weakly anharmonic single-particle potentials of atoms of different crystal sublattices of the perovskite-type is proposed on the basis of x-ray and neutron experiments. The method is verified by the experimental data for the  $\text{CsPbCl}_3$  crystal, for which similar calculations are available in literature. The parameters of the single-particle potentials are obtained for atoms of crystals  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{KTaO}_3$ .

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1985