

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДА В ПЕРОВСКИТАХ С ПОМОЩЬЮ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Н. Л. Мацко, Е. Г. Максимов, С. В. Лепешкин

С помощью молекулярно-динамического (MD) моделирования вычислены статические и динамические корреляционные функции кристалла $BaTiO_3$. На основе зависящих от времени парных корреляционных функций были вычислены фононные спектры $BaTiO_3$ и изучен центральный пик неупругого рассеяния. Показано, что фононные частоты, вычисленные методом MD, достаточно хорошо совпадают с полученными нами ранее в квазигармоническом приближении [1, 2]. Продемонстрировано, что центральный пик неупругого рассеяния связан, в основном, с мягкой оптической модой и обладает той же симметрией. Совпадение симметрий позволяет объяснить как наличие особенностей в рассеянии рентгеновских лучей, так и особенностей EXAFS спектроскопии.

Ключевые слова: фазовый переход, перовскит, молекулярная динамика, сегнетоэлектричество.

Многие термодинамические и структурные особенности фазовых превращений в кристаллах со структурой перовскита описываются обычно в рамках модели мягкой моды. Это означает, что в кристалле возникают упорядоченные дипольные моменты из-за “замораживания” мягкой моды. Также достаточно давно существует точка зрения, что фазовый переход в перовскитах представляет собой переход типа порядок-беспорядок. При этом подразумевается, что в кубической фазе у атома титана не одна точка равновесия в центре элементарной ячейки, а 8 таких точек на диагоналях куба. В давних работах Хюллера [3, 4] было показано, что особенности рассеяния рентгеновских лучей в $BaTiO_3$ могут быть качественно объяснены в рамках модели мягкой моды. В нашей работе [1] было подробно продемонстрировано, что эти особенности объясняются

сильной анизотропией мягкой моды бездисперсионного квазиодномерного типа вдоль направления $[\bar{1}00]$. В действительности, вблизи фазового перехода крайне важен учет ангармонизмов в динамике решетки. Все эти эффекты не рассматривались нами ранее в квазигармоническом приближении, но были учтены в настоящей работе в MD-модели.

В работах [5–8] было показано, что затухание фононов, сегнетоэлектрическая неустойчивость и температурное поведение мягкой моды в кристалле ABO_3 могут быть довольно хорошо описаны на качественном уровне в модели оболочек с потенциалом взаимодействия остов-оболочка для иона кислорода:

$$\phi^O = \phi_2^{O-A} + \phi_2^{O-B} + \phi_4^{O-B} = \frac{1}{2}k_2^{O-A} \sum_{\beta(\beta \neq \alpha)} \omega_\beta^2 + \frac{1}{2}k_2^{O-B} \sum_{\alpha} \omega_\alpha^2 + \frac{1}{4!}k_4^{O-B} \sum_{\alpha} \omega_\alpha^4, \quad (1)$$

где ϕ_2^{O-A} – гармоническая часть в плоскости, содержащей атомы A и O ; ϕ_2^{O-B} и ϕ_4^{O-B} – гармоническое и ангармоническое слагаемые соответственно в направлении на атом B , ω_α – смещение оболочки относительно остова по координате α , k_2^{O-A} , k_2^{O-B} и k_4^{O-B} – параметры используемой модели. Это так называемая модель нелинейной поляризуемости кислорода [6], задание потенциала анизотропно. В квазигармоническом подходе для приблизительного учета влияния слагаемого ϕ_4^{O-B} используют самосогласованное фононное приближение [5, 6]. В работе [1] мы воспроизводили соответствующее изменение частоты мягкой моды с температурой путем введения температурной зависимости гармонического слагаемого ϕ_2 . В отличие от подобных квазигармонических моделей, молекулярная динамика позволяет проводить прямой учет всех ангармонических эффектов в кристалле.

Параметры MD-модели BaTiO_3 соответствуют применявшейся нами модели оболочек для расчетов гармонической динамики решетки [1], с тем отличием, что здесь добавлено анизотропное слагаемое четвертой степени в связи остов-оболочка для иона кислорода и учтена анизотропия гармонического слагаемого (1). Короткодействующее взаимодействие между ионами выбиралось в виде потенциала Букингема:

$$v(r) = \lambda e^{-r/\rho} - \frac{\gamma}{r^6}. \quad (2)$$

С помощью MD-модели для BaTiO_3 был рассчитан статический структурный фактор

$$S(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \langle e^{i \cdot \mathbf{q} \mathbf{R}'} e^{-i \cdot \mathbf{q} \mathbf{R}} \rangle, \quad (3)$$

где \mathbf{q} – вектор рассеяния, суммирование идет по положениям атомов титана в выбранный момент времени. Таким способом было рассчитано диффузное рассеяние рентгеновских лучей в BaTiO_3 с ангармоническим слагаемым в связи остов-оболочка на ионе

кислорода. Полученные результаты представлены на рис. 1. На рисунке хорошо видны линии аномального диффузного рассеяния.

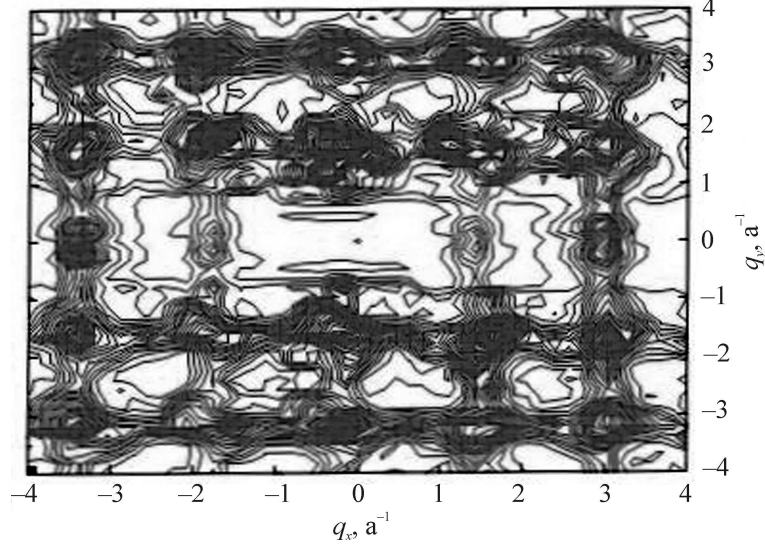


Рис. 1: Диффузное рассеяние рентгеновских лучей из MD-расчетов; параметр решетки $a = 4\text{\AA}$.

Нами была также вычислена сегнетоэлектрическая неустойчивость в BaTiO_3 . Для этого рассчитывалась полная энергия искаженной решетки, в которой атом титана в каждой ячейке смещен на одинаковое расстояние вдоль выбранного направления (параметр решетки $a = 4\text{\AA}$). На рис. 2 показано изменение потенциальной энергии такой системы (в мэВ/яч.) при одновременном смещении атомов титана вдоль направлений $[\bar{1}00]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$.

Рассматривая положения атомов в (3) в разные моменты времени (t и $t + \tau$), получаем зависящую от времени парную корреляционную функцию

$$G(\mathbf{q}, \tau) = \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \langle e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}'(t)} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}(t+\tau)} \rangle. \quad (4)$$

Пусть теперь \mathbf{R} и \mathbf{R}' – положения равновесия вокруг которых колеблются атомы, $\mathbf{u}(\mathbf{R}, t + \tau)$ и $\mathbf{u}(\mathbf{R}', t)$ – смещения этих атомов от положения равновесия в моменты времени $t + \tau$ и t соответственно. Тогда подстановка в (4) и фурье-преобразование полученной функции $G(\mathbf{q}, \tau)$ дают так называемый динамический структурный фактор (ДСФ):

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega\tau} \langle e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}')} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}, \tau)} \rangle. \quad (5)$$

Для проверки правильности расчета фононных частот в MD-модели мы сравнили результаты с частотами, получаемыми в гармоническом приближении. Такое сравнение было выполнено для аргона, который является типичным тестовым примером в MD-моделировании, и для MgO как одного из простейших ионных кристаллов. В обоих случаях результаты практически полностью совпали.

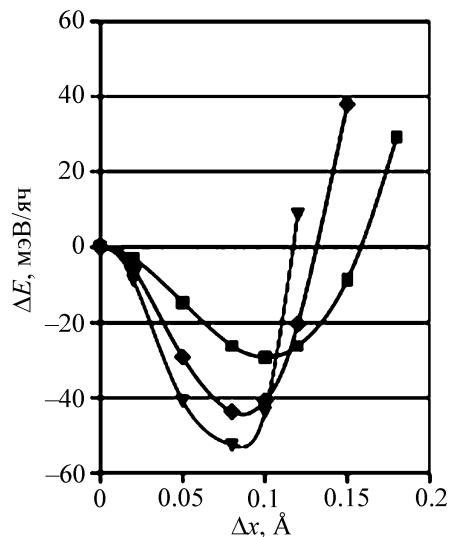


Рис. 2: Сегнетоэлектрическая неустойчивость в модели BaTiO_3 . Изменение энергии ΔE на ячейку при смещении атомов титана на Δx вдоль направлений $\bar{1}00$ (квадраты), $\bar{1}\bar{1}0$ (ромбы), $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ (треугольники).

В пределе гармонического кристалла динамический структурный фактор представляет собой набор дельта-функций $\sum_i \delta(\omega - \omega_i)$ на частотах ω , соответствующих частотам собственных колебаний решетки. В негармоническом кристалле δ функции переходят в гауссианы, ширина которых должна свидетельствовать о степени затухания соответствующей фононной моды.

На основе (5) был рассчитан динамический структурный фактор $S(\mathbf{q}, \omega)$ в BaTiO_3 при температуре 400 К для трех кристаллографических направлений $[\bar{1}00]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. На рис. 3 показаны результаты расчета ДСФ для системы из $12 \times 12 \times 12$ элементарных ячеек с зеркальными граничными условиями. При таком размере системы минимальная длина волнового вектора, для которого возможен расчет, составляет $2\pi/12a$. Графики на рис. 3 построены для волновых векторов $[q00]$, $[qq0]$ и $[qqq]$, где $q = \pi/6a$. Отметим, что при добавлении вектора обратной решетки к волновому вектору динамический структурный фактор не изменяется.

В направлениях $[\bar{1}00]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ на графиках ДСФ появляется центральный пик неупругого рассеяния (рис. 3(а), (б)). В направлении $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ на графике ДСФ подобная особенность отсутствует (рис. 3(в)), что согласуется с экспериментом. При повышении температуры центральный пик неупругого рассеяния пропадает. Приведенные результаты реализуются только в модели с ангармоническим слагаемым в связи остов-оболочка для иона кислорода.

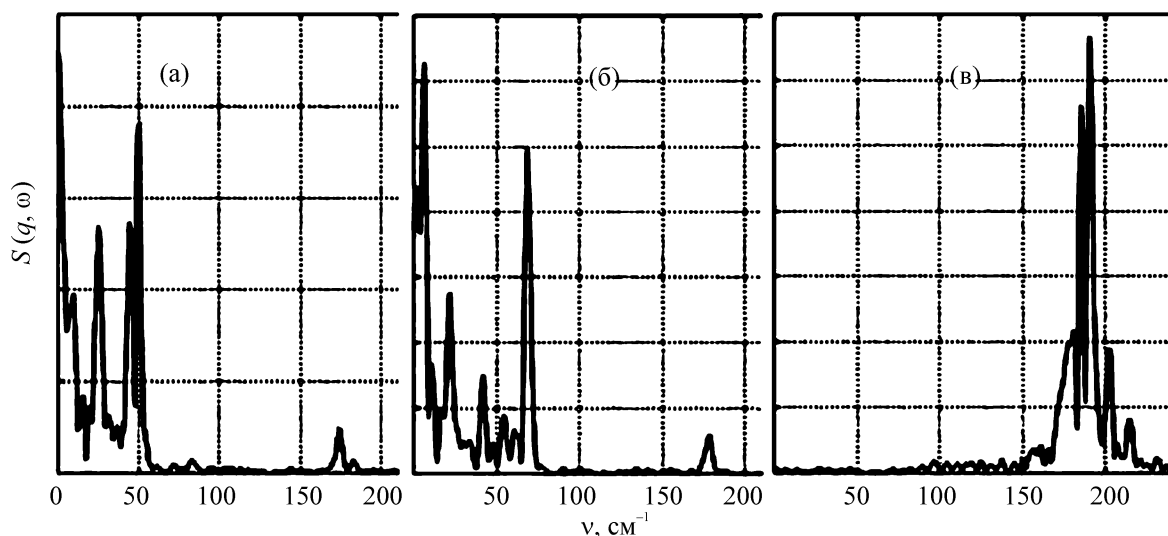


Рис. 3: Динамический структурный фактор BaTiO_3 при 400 K для трех направлений волнового вектора. (а) – направление $[q21]$, (б) – направление $[qq1]$, (в) – направление $[qqq]$; где $q = 1/6$.

На рис. 4(а) показана вычисленная трехчастичная корреляционная функция $P_{\text{O-Ti-O}}$ в BaTiO_3 при 400 K. Она дает вероятность нахождения атома титана в точке, смещенной по одной из координат относительно центра отрезка, соединяющего ионы кислорода на противоположных гранях этой элементарной ячейки. Распределение для остальных двух координат аналогичное. Наибольшее количество времени ион титана находится ближе то к одному из ионов кислорода, то к противоположному. Об этом говорят и результаты экспериментов EXAFS. На рис. 4(б) показана корреляционная функция $P_{\text{Ba-Ti-Ba}}$, показывающая характерное распределение смещений иона титана по одной из координат относительно центра куба, образованного ионами бария. Эта функция имеет стандартный вид: вероятность максимальна в центре кубической ячейки. Следовательно, атом титана не является смещенным из центра ячейки, как предполагается в моделях с переходом типа порядок-беспорядок.

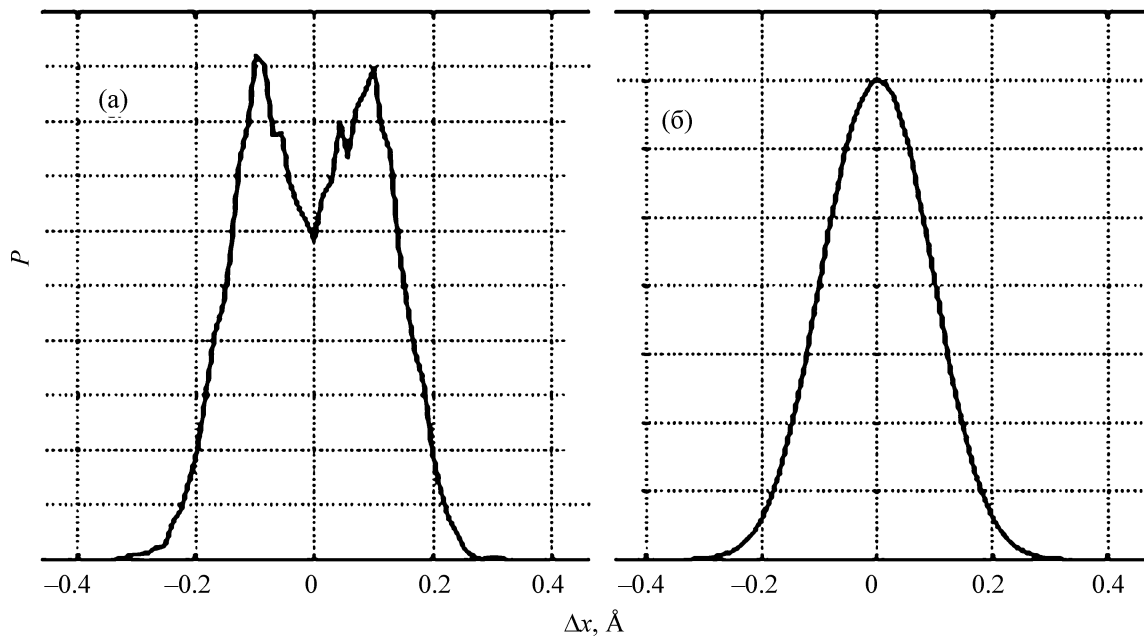


Рис. 4: $BaTiO_3$ 400 K. Функция P_{O-Ti-O} для элементарной ячейки, усредненная по времени (а); функция $P_{Ba-Ti-Ba}$ (б).

В $BaTiO_3$ атомы кислорода преимущественно колеблются в направлении на центральный атом титана в составе мягкой моды. В итоге это приводит к “квазиодномерным” колебаниям цепочек O-Ti-O... Сказанное объясняет характерный вид распределения на рис. 4.

В заключение отметим, что особенности взаимных распределений ионов кислорода и титана – следствие движения этих ионов в составе анизотропной квазиодномерной мягкой моды. Как показано в работе с помощью MD-моделирования, центральный атом титана совершает колебания вокруг центра кубической ячейки. Это свидетельствует о реализации фазового перехода типа смещения, а не перехода порядок-беспорядок. Подчеркнем, что наша MD-модель хорошо объясняет наличие центрального пика неупругого рассеяния и его свойства, а также особенности в диффузном рассеянии рентгеновских лучей.

Работа выполнена при частичной поддержке программ Президиума и ОФН РАН, Министерства образования и науки РФ, а также РФФИ (NN 08-02-00757, 10-02-00694). Расчеты проводились на вычислительных ресурсах Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Е. Г. Максимов, Н. Л. Мацко, ЖЭТФ, **135**(3), 1 (2009).
- [2] E. G. Maksimov, N. L. Matsko, S. V. Ebert, et al., *Ferroelectrics* **354**, 19 (2007).
- [3] A. Huller, *Z. Phys.* **220**, 145 (1969).
- [4] A. Huller, *Solid State Comm.* **7**, 589 (1969).
- [5] H. Bilz, G. Benedek, and A. Bussman-Holder, *Phys. Rev. B* **35**, 4840 (1987).
- [6] D. Khatib, R. Migoni, G. E. Kugel, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 9811 (1989).
- [7] G. E. Kugel and M. D. Fontana, *Phys. Rev. B*, **35**(2), 813 (1987).
- [8] R. Migoni and H. Bilz, *Phys. Rev. Let.* **37**(17), 1155 (1976).

Поступила в редакцию 10 февраля 2011 г.