

МОДЕЛЮВАННЯ МЕТОДАМИ МОНТЕ-КАРЛО ОСОБЛИВОСТЕЙ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ У СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ МІКРОКРИСТАЛАХ РІЗНОЇ ФОРМИ

**О. В. Дробнич, Ю. Ю. Плакош, В. В. Ковтун, В. Г. Цукур,
О. В. Темнов**

Закарпатський державний університет,
вул. Заньковецької, 89, Ужгород, 88000
e-mail: sci_drb_2004@yahoo.com

Розроблено дипольну модель для розрахунків методом Монте-Карло фазової поведінки голкоподібних сегнетоелектричних мікрокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. В результаті розрахункових експериментів знайдено, що фазове поводження таких мікрокристалів наближається до фазового поводження макроскопічного кристала при достатньо великій видовженості вздовж дипольної осі. Існує нижня межа видовженості, нижче якої основним станом конфігурації диполів стає модульована фаза. Розроблений алгоритм розрахунків використано також для обчислення фактору Лоренца для моделей з наближеним врахуванням диполь-дипольної взаємодії.

Вступ

Останнім часом спостерігається підвищена увага до сегнетоелектричних мікрокристалів [1, 2], частково як до перспективної бази побудови пристроїв пам'яті [3, 4]. Ця стаття відкриває серію досліджень методами Монте-Карло моделей сегнетоелектричних мікрокристалів різної форми і розмірів, включаючи нанотрубки і плівки. В даній статті вивчаються властивості голкоподібних мікрокристалів сімейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [5].

Моделювання голкоподібних мікрокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

В основу числового експерименту покладено дипольну модель сегнетоелектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [6–8]. Згідно з цією моделлю, чотирьом атомам Sn, які являють собою сегнетоактивну підгратку, співставлені чотири диполі. Модельна гратка для мікрокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ складається з

$N \times 4 \times 4$ примітивних комірок.; $N \geq 4$ було взято для моделювання голкоподібних витягнутих вздовж дипольної осі мікрокристалів. Взаємодія між диполями враховувалась точно за класичною формулою диполь-дипольної взаємодії.

В результаті розрахунків методом Монте-Карло (алгоритм Метрополіса) було знайдено, що основним станом мікрокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при $N \geq 25$ є сегнетоелектрична фаза. Головним станом при $N < 25$ є метастабільна модульована фаза. При $N \geq 25$ варіювання температури дає фазовий перехід другого роду між сегнетоелектричною і параелектричною фазою. Характер цього фазового переходу зворотний: при підвищенні температури сегнетоелектрична фаза переходить у параелектричну, при пониженні – навпаки (див. рис. 1). Ефективна температура фазового переходу $\sim 9,7$. Це значення дещо нижче розрахованого раніше $\sim 10,6$ [6, 7] для мікрокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

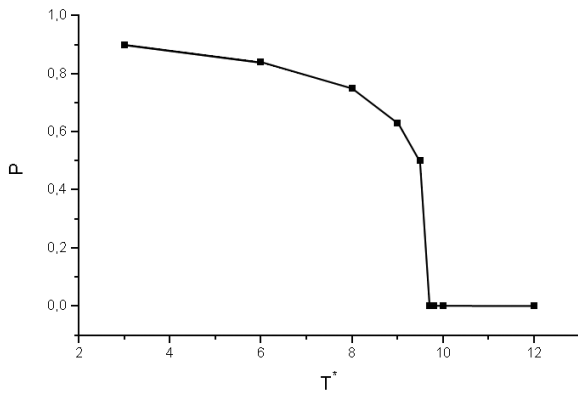


Рис. 1. Залежність поляризації від температури мікрострала $40a \times 4b \times 4c$

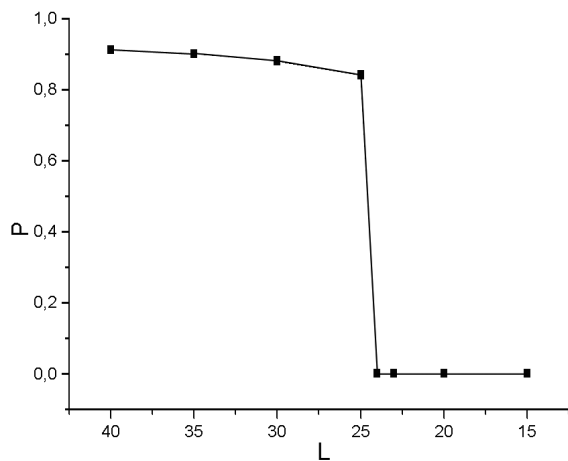


Рис. 2. Залежність поляризації від розміру L грані мікрострала $La \times 4b \times 4c$, яка паралельна дипольній осі.

При зменшенні «втягнутої» грані мікрострала відбувається структурний фазовий перехід, близький до переходу першого роду, із сегнетоелектричною фази в модульовану (рис. 2). Цей фазовий перехід незворотний – при подальшому збільшенні «втягнутої» грані система часто виявляється в метастабільних модульованих станах при $N \geq 25$.

Використання методики моделювання голкоподібних мікростралів для розрахунку фактора Лоренца

Описаний вище підхід можна використовувати також для обчислення фактора Лоренца – важливого параметру розрахунків дипольної моделі з наближеним

урахуванням диполь-дипольної взаємодії [6–8].

Методика наближеного урахування дипольної далекодії побудована за «класичним методом». Дипольний потенціал біля кожного диполя обрізається по паралелепіпеда і взаємодія з диполями, що знаходяться в ньому, враховується явно і точно за формулою диполь-дипольної взаємодії. Взаємодія з іншими диполями мікроскопічного зразка враховується наближено як взаємодія кожного диполя з локальним полем.

$$H_{loc} = (L - D)P_i, \quad (1)$$

де L – фактор Лоренца, що відповідає формі обрізання потенціалу, D – деполаризуючий фактор, що представляє форму зразка ($D = 0$, якщо зразок має форму голки, витягнутої по дипольній осі), P_i – поляризація в i -й конфігурації диполів.

Перші розрахунки [6–8] методом Монте-Карло для мікростралів $Sn_2P_2S_6$ типу проводились з фактором Лоренца, отриманим аналогічно класичному означенню електричного поля в паралелепіпедальних порожнинах у діелектрику. При цьому розрахунок фактору Лоренца зводиться до поверхневого інтеграла по стороні паралелепіпеда, перпендикулярної дипольній осі:

$$L = 2 \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} \int_{-\frac{c}{2}}^{\frac{c}{2}} \frac{a/r}{z^2 + y^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} dz dy, \quad (2)$$

для порожнини Лоренца у формі паралелепіпеда з ребрами na , nb і nc , де a , b і c – параметри комірки; n – цілий множник; ребро a паралельне дипольній осі.

З іншого боку, ця задача може бути достатньо просто й ефективно розв'язана чисельно, причому для будь-якої форми порожнини Лоренца. Дійсно, вираз для енергетичної різниці кроку Монте-Карло має вигляд [6]

$$\Delta U_{12} = 2m_0 \left[(abc) \sum_j J_{0j} m_j + 4LP_0 \right] / T^*, \quad (3)$$

де P_0 – середня поляризація диполя (знаходиться усередненням по комірці Монте-Карло), M_0 – величина ефективного дипольного моменту; $m_0, m_j = \pm 1$ – Ізингові змінні, які зв'язані з дипольним моментом за допомогою виразу $\mu = M_0 m$. Сума дипольних взаємодій J_{0j} по j проводиться по всіх сусідніх диполях у межах області Лоренца біля нульового диполя. Температура виражена в одиницях зведеної температури $T^* = abc \cdot k_B T / M_0^2$, де k_B – коефіцієнт Больцмана.

Нехай D – множина всіх диполів кристалу, B – множина диполів порожнини Лоренца. Попередній вираз можна переписати в такому вигляді:

$$\Delta U_{12} = 2m_0 [(abc)(E_{in} + E_{out})] / T^* , \quad (4)$$

де

$$E_{in} = \sum_{j \in B} J_{0j} m_j , \quad (5)$$

$$E_{out} = \frac{4LP_0}{abc} . \quad (6)$$

З іншого боку, E_{out} може бути розраховано безпосередньо, тобто сумуванням

$$E_{out} = \sum_{j \in D \setminus B} J_{0j} m_j \quad (7)$$

по достатньо великому в порівнянні з порожниною Лоренца об'єму кристалічної ґратки. Для простоти розрахунків проводиться при повному упорядкуванні диполів у ґратці ($P_0 = 1$). Звідси

$$L = \frac{abc}{4E_{out}P_0} \quad (8)$$

Проведемо «лобовий» розрахунок фактору Лоренца паралелепіпедальної порожнини для макродрізок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ голкоподібної форми з допомогою серії витягнутих вздовж дипольної осі мікрорісталичних ґраток. Для предметності візьмемо порожнину Лоренца $6a \times 6b \times 6c$. Для такої області $E_{in} = 8,173 \times 10^{21}$.

Візьмемо тепер декілька достатньо великих областей ґратки навколо нульового диполя, які витягнуті вздовж дипольної осі і розрахуємо загальну суму дипольних взаємодій для кожної такої області

$$E_{macro} = \sum_{j \in D} J_{0j} m_j \quad (9)$$

і, нарешті

$$E_{out} = E_{macro} - E_{in} . \quad (10)$$

Результати цих розрахунків наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Результати розрахунків E_{macro} і E_{out} (в умовних одиницях) у ґратках з різним ступенем витягнутості

Опис області	E_{macro}	E_{out}
$(5 \times 50)a \times 50b \times 50c$	$3,219 \times 10^{22}$	$2,40 \times 10^{22}$
$(10 \times 50)a \times 50b \times 50c$	$3,336 \times 10^{22}$	$2,52 \times 10^{22}$
$(15 \times 50)a \times 50b \times 50c$	$3,358 \times 10^{22}$	$2,54 \times 10^{22}$
$(20 \times 50)a \times 50b \times 50c$	$3,366 \times 10^{22}$	$2,549 \times 10^{22}$
$(25 \times 50)a \times 50b \times 50c$	$3,370 \times 10^{22}$	$3,553 \times 10^{22}$

Слід зауважити, що пропорційне збільшення паралелепіпедальної області розрахунку не вносить помітних змін в E_{macro} . Наприклад для області $(5 \times 100)a \times 100b \times 100c$ $E_{\text{macro}} = 3,2217 \times 10^{22}$.

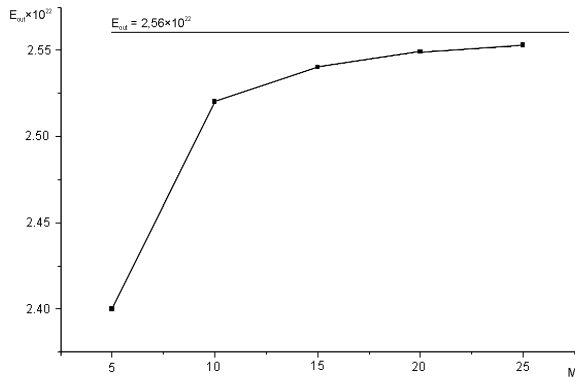


Рис. 3. Залежність енергії E_{out} (в умовних одиницях) від коефіцієнту витягування M грані мікросталу $M \times 50a \times 50b \times 50c$, що паралельна дипольній осі.

Інше зауваження випливає з рис. 3, де представлені дано таблиці 1 та значення $E_{\text{out}} = 2,56 \times 10^{22}$, розраховане по формулі (6) для відомого фактору Лоренца $L = 2,94$ (формула (2)) для голкоподібної форми макрозразка $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Можна бачити, що розраховані «в лоб» значення E_{out} прямують при витягуванні області розрахунку вздовж дипольної осі до значення,

яке використовувалося в попередніх обчисленнях.

Висновки

Розроблено дипольну модель для розрахунків методом Монте-Карло фазової поведінки голкоподібних сегнетоелектричних мікросталів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. В результаті розрахункових експериментів знайдено, що фазова поведінка таких мікросталів наближається до фазової поведінки макроскопічного кристалу при достатньо великій видовженості вздовж дипольної осі. Існує нижня межа видовженості, нижче якої основним станом мікросталу стає модульована фаза.

Розроблений алгоритм розрахунків використано також для обчислення фактору Лоренца для моделей з наближеним врахуванням диполь-дипольної взаємодії. Лобовий метод обчислення фактору Лоренца для класичного врахування диполь-дипольної взаємодії може застосовуватися до будь-яких форм порожнини Лоренца і макрозразка. Точність розрахунку визначається розміром області обчислень дипольної суми. Крім того, цей метод ідеально підходить для розрахунків у «перехідних випадках» – від моделювання мікрозразків до моделювання макрозразків.

Література

1. I. M. Voynarovych, A. V. Gomonnai, A. M. Solomon, Yu. M. Azhniuk, A. A. Kikineshi, V. P. Pinzenik, M. Kis-Varga, L. Daroczy, V. V. Lopushansky, J. Optoelectron. Adv. Mater. 5, 713 (2003).
2. E. Mishina, K. Vorotilov, V. Vasil'ev, A. Sigov, N. Ohta, S. Nakabayashi, JETP, 95, 502 (2002).
3. F. D. Morrison, Y. Luo, I. Szafraniak, V. Nagarajan, R. B. Wehrspohn, M. Steinhart, J. H. Wendroff, N. D. Zakharov, E. D. Mishina, K. A. Vorotilov, A. S. Sigov, S. Nakabayashi, M. Alexe, R. Ramesh, J. F. Scot, RAMS e-journal, 4, 2 (2003).
4. G. R. Fox, F. Chu, T. Davenport, J. Vac. Sci. Tech. B 19, 1967 (2001).
5. Ю. М. Высочанский, В. Ю. Сливка, Сегнетоэлектрики семейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Свойства в окрестности точки Лифшица. (Львов, 1994).
6. A. Droblich, Yu. Vysochanskii, Condensed Matter Physics 1, 331 (1998).
7. A. Droblich, Yu. Vysochanskii, Ferroelectrics 226, 37 (1999).
8. A. Droblich, Yu. Vysochanskii, Ferroelectrics 233, 145 (1999).

MONTE-CARLO SIMULATIONS OF PECULARITIES OF PHASE TRANSITIONS IN FERROELECTRIC MICROCRYSTALS OF DIFFERENT SHAPES

**O. V. Drobnych, Yu. Yu. Plakosh, V. V. Kovtun, V. G. Tsukur,
O. V. Temnov**

Zakarpatsky State University, Zankovetskoi str., 89, Uzhhorod, 88000
e-mail: sci_drb_2004@yahoo.com

A dipole model was developed for Monte-Carlo calculations of phase behavior of needle-shaped ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ microcrystals. Numerical experiments have shown that the phase behavior of such microcrystals approaches the phase behavior of a macroscopic crystal at sufficiently big prolongation along the dipole axis. There is a lower limit of the prolongation below which the modulated phase becomes the basic state of the dipole configuration. The developed algorithm of calculations was also used for calculation of Lorenz factor for models with an approximated account of dipole-dipole long-range interactions.