

МОДЕЛЮВАННЯ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО ФАЗОВОЇ ПОВЕДІНКИ МІКРОКРИСТАЛІВ ТИПУ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

О.В.Дробнич

Ужгородський державний інститут інформатики, економіки і права,
вул. Заньковецької, 89, Ужгород, 88000
e-mail: sci_drb@mail.ru

Запропоновано дві ANNNI-подібні моделі розмірних ефектів кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Аналізується вплив на фазову поведінку напівпровідникових властивостей досліджуваних кристалів, а також того факту, що мікрочастинки розглядаються в стані кераміки. Побудовано і досліджено ANNNI-подібні моделі, що враховують ці властивості. Результати числових експериментів порівнюються з результатами фізичних. Для запропонованих моделей описано фазові діаграми і їх залежності від констант взаємодії.

Для дослідження фазової поведінки мікрочастинки типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ як базова модель було застосовано модель axial next-nearest-neighbour Ising (ANNNI) – найпростішу модель з конкуруючими короткодійними взаємодіями між псевдоспінами.

Для адаптації ANNNI моделі до реальної (рис 1.) ґратки диполів змінюється схема взаємодій. Надалі таку модель ми будемо називати ANNNI-адаптованою. Прив'язавши коефіцієнти ANNNI-адаптованої моделі з періодичними граничними умовами до фазової діаграми макрочастин-сегнетоелектриків типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [1], з отриманими коефіцієнтами ми досліджуємо фазовий перехід у мікрочастинках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у моделях з різним розміром комірки Монте-Карло і константними граничними умовами.

На рис. 1 показано проекцію кристалічної структури об'єкта досліджень – сегнетоелектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Причиною сегнетоелектричного ФП є колективне зміщення атомів олова, які позначено стрілками.

Як і в [1], у цій моделі ми будемо пов'язувати ефективний диполь з компактною групою атомів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (4 такі групи позначено на рис. 1 еліпсами), його

дипольний момент спрямований уздовж осі **a**.

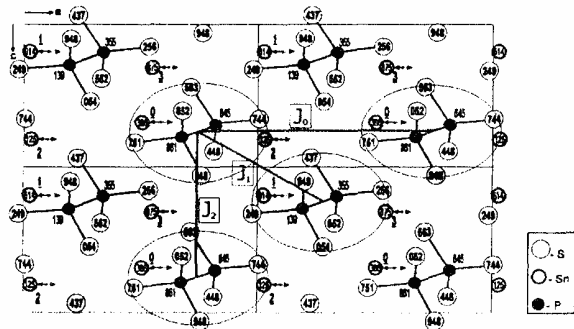


Рис. 1. Проекція кристалічної структури сегнетоелектричної фази $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ на площину (010). Висота атомів вказана в тисячних долях періода. Стрілками позначені атоми сегнетоактивної підґратки.

У дусі конкуруючих взаємодій у рамках моделі ANNNI визначимо взаємодії в запропонованій моделі. Їх представлено константами: $J_0 > 0$ – між диполями, що перебувають на осі **a**, $J_1 > 0$ – між найближчими сусідніми диполями, $J_2 < 0$ – між найближчими диполями з негативною взаємодією (рис 1). Для простоти припустимо $J_0 = J_1 = 1$.

На відміну від [1], де використовувалася отримана методом середнього поля фазова діаграма моделі ANNNI на кубічних ґратках, більш коректно прив'язали коефіцієнти адаптованої ANNNI моделі до кристалічної ґратки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Нами побудовано її точну фазову діаграму в області точки Ліфшиця методом Монте-Карло (див. рис. 4 в [2]).

Для моделювання макрокристалів використано періодичні граничні умови (ПГУ), для мікрочисталів – вільні граничні умови.

Коефіцієнти J_1 , J_2 для моделі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ можна оцінити аналогічно до робіт [3, 4], скориставшись загальною фазовою діаграмою ізоструктурних сполук типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [1]. Ідея прив'язки ґрунтується на співставленні фазової діаграми твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$ (рис. 1.2 з [1]) з діаграмою, зображеною на рис. 4 в [2]. Знаючи x , що відповідає $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (відносна ширина неспівмірної фази за температурою $(T_{i \text{ експ}} - T_{c \text{ експ}}) / T_{i \text{ експ}} \sim 0.13$) і точці Ліфшиця ($x = 0.28$), визначаємо $J_2 = -1.05$.

З отриманими коефіцієнтами проведено ряд чисельних випробувань ANNNI-адаптованої моделі для різних розмірів комірки Монте-Карло, результати яких представлено на рис. 5 у [2]. Можна бачити зростання температури фазового переходу із сегнетоелектричної у параелектричну фазу з виходом цього значення на насичення, яке обумовлене моделями з ПГУ – тобто моделями макроскопічних зразків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Ці результати якісно узгоджуються з результатами експериментальних досліджень [2]. Для порівняння результатів числового експерименту з розмірного ефекту з результатами фізичного експерименту набір значень T_c було представлено в іншому вигляді (рис. 2). З рисунку видно кількісну невідповідність ANNNI-моделі з точкою фазового переходу, знайденою при фізичному експерименті – розрахована крива температури фазового переходу виходить на насичення занадто рано.

ANNNI-подібна модель, яку ми використовували в даній роботі, має основний

серйозний недолік – слабу прив'язку до реальної ґратки такого складного кристала як $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Незважаючи на зазначений недолік, модель має більш широку область дії, ніж дипольні моделі сегнетоелектриків типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [3, 4], що використовувалися раніше, – її застосовність розповсюджується на мікрочистали і макрокристали.

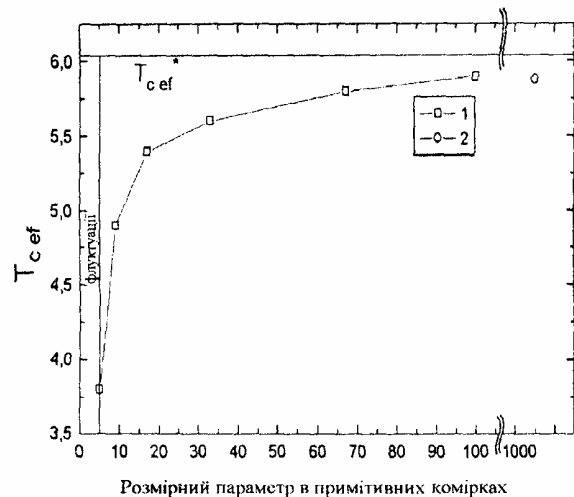


Рис. 2. Залежність ефективної температури фазового переходу T_c від розмірного параметра в моделі мікрочисталів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: 1 – дані розрахунків методом Монте-Карло, 2 – дані фізичного експерименту. Значення $T_{c \text{ ef}}^*$ досягається в комірці Монте-Карло з ПГУ і відповідає макрокристалам.

Більш адекватною моделлю для кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ є така короткодіюча модель: псевдоспіни розташовані саме так як в ANNNI-адаптованій моделі, схему взаємодій, як і в моделі ANNNI, побудовано на найближчих та наступних сусідах, але коефіцієнти взаємодії $J_1 < 0$, $J_2 < 0$, $J_3 > 0$, $J_4 > 0$ обчислено за формулою диполь-дипольної взаємодії на основі геометричних даних кристалічних ґраток (рис. 3). Крім того, вводиться додатня поправка ΔJ на коефіцієнт взаємодії з найближчим сусіднім псевдоспіном J_3 . Далі цю модель будемо називати ANNNI-дипольною.

У цій моделі є тільки один параметр підгонки – ΔJ . Для дослідження його впливу на фазову діаграму даної моделі

було проведено розрахунки методом Монте-Карло, результати яких представлено на рис. 4. На цій діаграмі можна бачити ті ж 3 фази – сегнетоелектричну, модульовану і параелектричну, а також трикритичну точку.

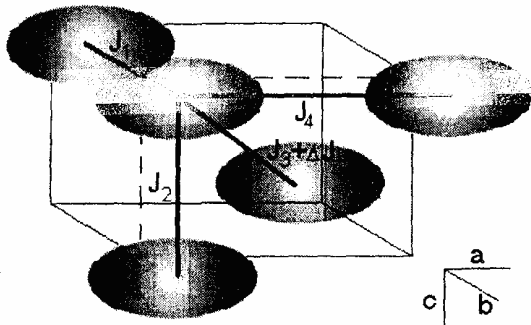


Рис. 3. Схематичне зображення елементів ANNNI-дипольної моделі. Як і на рис. 1 еліпсами позначено сегнетоактивні групи $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

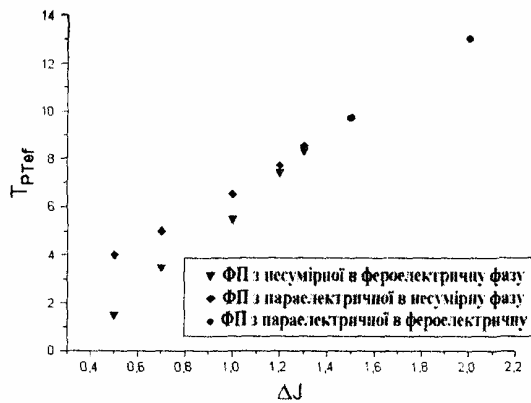


Рис. 4. Розраховані методом Монте-Карло залежності температур ФП від параметра ΔJ для ANNNI-дипольної моделі в околі точки Ліфшиця.

Адаптація даної моделі до кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ є більш складним завданням, ніж для моделі ANNNI через те, що для одержання фазової діаграми твердих розчинів (S замінюється на Se) потрібно обчислити діаграму, аналогічну до рис. 4 в [2], для багатьох значень x , тому що при переході до ґратки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ будуть змінюватися J_1 , J_2 , J_3 , і J_4 . У цій статті ми обмежимося

якісним аналізом розмірного ефекту для мікрокристалів далеко від трикритичної точки (для $\Delta J=1.7$). На рис. 5 показано результати розрахунків для комірок Монте-Карло різних розмірів з періодичними і вільними граничними умовами. Характер розмірного ефекту подібний знайденому в ANNNI-моделі і якісно відповідає виявленому експериментально. Дана модель серед розглянутих претендує на роль найбільш універсальної моделі – вона підходить для моделювання макрозразків і мікрозразків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і якісно описує розмірний ефект.

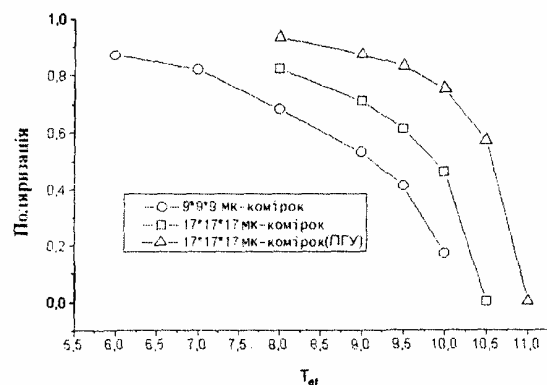


Рис. 5. Результати розрахунків методом Монте-Карло залежності поляризації від температури для макрокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (комірка Монте-Карло з ПГУ) та мікрокристалів (вільні граничні умови) в ANNNI-дипольній моделі.

Повернемося до попередньої моделі. Вказана раніше невідповідність результатів розрахунків у моделі ANNNI з наявною експериментальною точкою для кераміки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (див. рис. 2) може пояснюватися двома факторами – тим, що експериментальну точку отримано для кераміки, а також впливом напівпровідникових ефектів.

Розглянемо спочатку фактори, що у рамках моделі ANNNI можуть описати керамічний стан мікрокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

У більшості робіт кераміка вивчається з допомогою простих моделей з поверхневими ефектами. Наприклад, у роботі [5] експериментальні дані $T_c(L)$ для кераміки класичного сегнетоелектрика BaTiO_3 виходять на насичення при розмірах зразків, близьких до 30 періодів і цілком при-

йнятно моделюються в простій моделі Ізинга на кубічних ґратках з вільними граничними умовами.

У роботі [6] поверхневі ефекти аналізуються в моделі ANNNI. Коефіцієнт взаємодії між найближчими сусідами J_1 на поверхні модифікується (J_s на рис. 6).

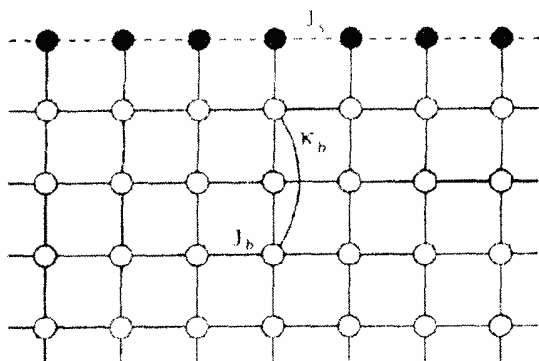


Рис. 6. Схема ґратки ANNNI моделі з додатковою поверхневою взаємодією, що вводиться з коефіцієнтом J_s .

Спробуємо побудувати подібну модель для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Розрахунки в моделі з модифікованими J_1 на поверхні демонструють криві $T_c(L)$ (2 для $J_s > J_b$ і 3 для $J_s < J_b$) (рис. 7).

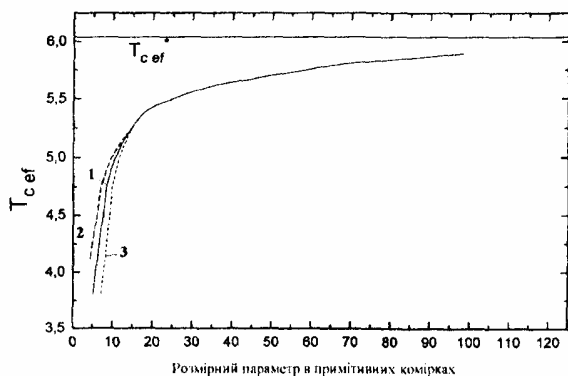


Рис. 7. Залежність ефективної температури фазового переходу T_c від розмірного параметра в моделі мікрокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з модифікованим поверхневим коефіцієнтом J_s .

Як бачимо, і в даній моделі T_c виходить на насичення при малих розмірах зразків L .

З іншого боку, якщо побудувати більш складну подібну модель з перенор-

муванням об'ємних J_1 (чим більше L , тим менше перенормування), яка описує факт стискування гранули під впливом поверхневого натягу [7], то вона може дати цілком прийнятне проходження графіка $T_c(L)$ через експериментальну точку.

Тепер розглянемо вплив на $T_c(L)$ напівпровідникових властивостей у рамках моделі ANNNI. Цей вплив обумовлюється полем вільних носіїв зарядів, а також розширенням аномальних приповерхневих областей за рахунок накопичення вільних носіїв заряду.

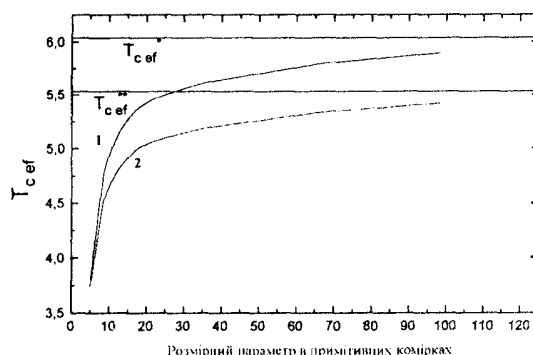


Рис. 8. Залежність ефективної температури фазового переходу T_c від розмірного параметра в моделі мікрокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з накладеним зовнішнім полем. Значення $T_{c\text{ef}}^{**}$ досягається в комірниці Монте-Карло з ПГУ і відповідає макрокристалам з накладеним константним зовнішнім полем.

Примітивну ANNNI-подібну модель цих ефектів можна описати за допомогою накладання зовнішнього електростатичного поля. На рис. 8 показано криву (2) $T_c(L)$ при накладанні константного поля, що протидіє спонтанній поляризації зразка. Введення цього поля (його не слід плутати з полем Лорентца для класичного врахування далекодіючого характеру взаємодій у дипольних моделях [3, 4]) дозволяє якісно відтворити вплив вільних носіїв заряду, що нагромаджуються в приповерхневих шарах напівпровідникового мікрокристала, які перпендикулярні до осі, напрямленої вздовж вектора спонтанної поляризації. Ця модель описується гамільтоніаном ANNNI-моделі в зовнішньому полі:

$$H = - \sum_{a,i} (J_1 S_{ia} S_{[i+1]a} + J_2 S_{ia} S_{[i+2]a}) - H_{ext} \sum_i S_i,$$

де $S_{ia} = \pm 1$ – дипольний момент у вузлі a i -ї площини диполів (йдеться про площини диполів, які перпендикулярні до дипольної осі).

Ми бачимо, що в наближенні ANNNI-моделі існує два варіанти пояснення випадання експериментальної точки на рис. 2 з розрахованого ряду точок в адаптованій ANNNI-моделі кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: 1) врахування керамічного стану мікрокристалів з перенормуванням об'ємних J_l під впливом поверхневого натягу гранул; і 2) введення напівпровідникових властивостей за допо-

могою накладання зовнішнього електростатичного поля. Як гіпотезу можна запропонувати таке співставлення цих варіантів: другий варіант (напівпровідникові властивості) більш значимий, оскільки для 1000 періодів поверхневий натяг і інші поверхневі ефекти значно слабші від об'ємних ефектів – таких, як вплив вільних носіїв заряду у приповерхневих шарах.

Насправді залежність $T_c(L)$ ще складніша: зовнішнє поле залежить від температури та розміру гранул ($T_{c_ef}^{**} \rightarrow T_{c_ef}^*$), вплив кераміки і напівпровідникових властивостей може бути комплексним. У даній ситуації дуже корисними будуть експериментальні дослідження при розмірах мікрокристалів, менших за 1000 періодів ґратки.

Література

1. Ю.М.Высочанский, В.Ю.Сливка, Сергетозоелектрики семьи $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Особенности в окрестности точки Лифшица. (Львов, 1994).
2. A.V.Drobnich, A.A.Molnar, A.V.Gomonnai, Yu.M.Vysochanskii, I.P.Prits, *Condensed Matter Physics* 6, 34 (2003).
3. A.V.Drobnich, Yu.M.Vysochanskii, *Condensed Matter Physics* 1, 331 (1998).
4. A.V.Drobnich, Yu.M.Vysochanskii, *Ferroelectrics* 233, 14 (1999).
5. M.I.Marques, J.A.Gonzalo, *Ferroelectrics* 241, 35 (2000).
6. M.Pleimling, *Phys. Rev. B* 65, 184406 (2002).
7. M.D.Glinchuk, A.N.Morozovskaya, In: *Abstr. VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. Uzhgorod-Synjak, Ukraine (Uzhgorod, 2002)*, p. 104

SIMULATION OF PHASE BEHAVIOR OF $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -TYPE MICROCRYSTALS BY MONTE-CARLO METHOD

O.V.Drobnych

Uzhhorod State Institute of Computer Science, Economics and Law,
Zankovetskoi St. 89, Uzhhorod, 88000
e-mail: sci_drb@mail.ru

Two ANNNI-like models for size effect in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -type microcrystals are presented. The effect of semiconducting properties of the crystals under investigation on the phase diagram as well as of the fact that microcrystals were observed in ceramic state, are analysed. ANNNI-like models, taking these properties into account, are constructed. The results of numeric and physical experiments are compared. Phase diagrams and their dependences on force constants are presented for the introduced models.