

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА
КРИСТАЛЛОВ

УДК 537.226.4

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ OH^- -ГРУПП В КУБИЧЕСКОЙ ФАЗЕ
КРИСТАЛЛОВ BaTiO_3

© 2012 г. А. В. Яценко, А. А. Яценко

Таврический национальный университет, Симферополь, Украина
E-mail: lab2@crimea.edu

Поступила в редакцию 15.02.2011 г.

С помощью компьютерного моделирования исследована локализация изолированной OH^- -группы в неполярной фазе кристаллов титаната бария, проведен анализ локальных деформаций кристаллической решетки. Показано, что присутствие OH^- -группы приводит к возникновению поляризованного кластера с достаточно большим электрическим дипольным моментом.

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что в процессе синтеза сегнетоэлектриков семейства ABO_3 и особенно после ростового высокотемпературного отжига в атмосфере водорода (или паров воды) ионы H^+ внедряются в структуру кристалла и формируют OH^- -группы [1]. Присутствие OH^- -групп в сегнетоэлектрических материалах определяет многие особенности их физических свойств и сильно влияет на электрическую проводимость [2]. Проведение послеростовых обработок приводит в первую очередь к внедрению водорода в приповерхностный слой кристалла и, следовательно, к изменению физических свойств поверхности кристалла. Однако существует мнение, что присутствие водорода в перовскитах приводит и к частичной потере объемной поляризации [3]. Наибольший практический интерес представляет, конечно, информация о влиянии OH^- -групп на свойства кристаллов семейства ABO_3 в сегнетоэлектрической фазе, но для многих сегнетоэлектриков со структурой перовскита нет однозначности и в принципиальном вопросе о локализа-

ции ионов H^+ в более простой неполярной кубической фазе.

При обобщении известной информации о локализации ионов H^+ в кубической фазе титанатов и цирконатов семейства ABO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$; $B = \text{Ti}, \text{Zr}$) можно выделить следующие модели:

а) модель, предполагающая ориентацию дипольного момента OH^- -группы \mathbf{p}_{OH} вдоль граней октаэдра BO_6 [4–7];

б) модель, предполагающая ориентацию \mathbf{p}_{OH} вдоль связей $\text{O}-A$ в плоскости грани кубической элементарной ячейки [8, 9];

в) модель, предполагающая ориентацию \mathbf{p}_{OH} вдоль биссектрисы угла $A-\text{O}-A$ в плоскости грани кубической элементарной ячейки [3, 10].

Соответствующие позиции ионов H^+ схематически представлены на рис. 1.

Из-за особенностей кристаллической структуры параэлектрической фазы титанатов и цирконатов семейства ABO_3 основной экспериментальный метод изучения локализации OH^- -групп – исследование инфракрасного поглощения с использованием поляризованного излучения [1]

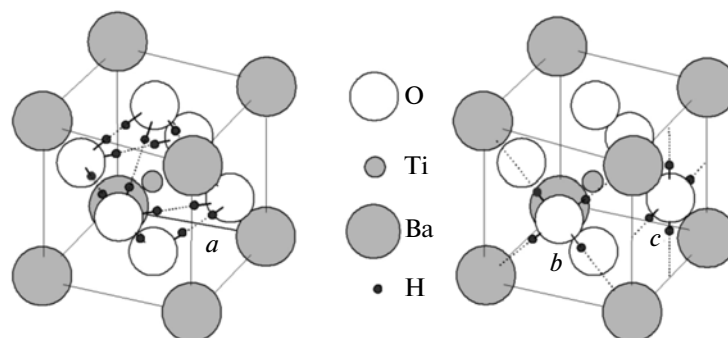


Рис. 1. Возможные позиции водорода в структуре BaTiO_3 .

крайне малоинформативен. Поэтому основная информация о локализации OH^- -групп в этих объектах получена при помощи компьютерного моделирования, в том числе с применением подходов *ab initio*. Моделирование структуры и распределения электронной плотности в кубической фазе кристалла PbTiO_3 в присутствии иона H^+ (метод псевдопотенциала) проведено в [3]. При рассмотрении ряда возможных высокосимметричных позиций ионов H^+ в элементарной ячейке кристалла, отвечающих моделям а, б и в, было показано, что энергетически выгодными являются позиции, соответствующие модели в. Эта модель подтверждается и в [11, 12], где расчеты проводились методом функционала плотности.

Моделирование локализации ионов H^+ в структуре кристаллов семейства ABO_3 обычно проводится без учета локальных деформаций ближайшего кристаллического окружения [3, 10–13]. Однако возникновение OH^- -группы должно сопровождаться деформацией структуры и приводить к возникновению кластера с ненулевым дипольным электрическим моментом. Предполагается, что подобные кластеры могут отвечать и за смешанный характер высокотемпературного фазового перехода в BaTiO_3 , и за наличие различных аномалий в его окрестности [14], но процесс возникновения таких кластеров до настоящего времени исследован недостаточно. Поэтому основной целью данной работы является анализ локальных искажений кристаллической структуры BaTiO_3 в окрестности изолированной OH^- -группы и оценка дипольного момента возникающего кластера.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛОКАЛИЗАЦИИ ИЗОЛИРОВАННОЙ OH^- - ГРУППЫ

В отличие от [3, 10–13], рассмотренных ранее, для моделирования локализации изолированной OH^- -группы и анализа локальных деформаций, вызванных внедрением иона H^+ в структуру BaTiO_3 , использовался подход, основанный на применении электростатической модели кубической фазы этого кристалла, предложенной в [15].

Присутствие иона H^+ из-за потери кубической симметрии приводит к возникновению отличных от нуля дипольных моментов окружающих ионов, которые существенно меняют картину пространственного распределения внутрикристаллического электрического поля \mathbf{E}_{loc} в ближайшей окрестности сформировавшейся OH^- -группы. Поэтому в предположении, что длина связи $\text{O}-\text{H}$ составляет 0.098 нм [1], для всех вероятных позиций локализации иона H^+ (рис. 1) выполнены самосогласованные расчеты электростатиче-

ского потенциала, проведенные по следующему алгоритму:

- выполняется расчет напряженности электрического поля, вызванного возникновением OH^- -группы на ионах, расположенных на расстоянии менее 1.1 нм от иона кислорода, входящего в OH^- -группу (O_{OH}), и определяются дипольные моменты соответствующих ионов;

- итерационным методом (15 итераций) учитывается взаимное влияние дипольных моментов ионов в выделенной сфере;

- рассчитывается кулоновский потенциал в точке локализации иона H^+ с учетом поля, создаваемого индуцированными дипольными моментами ионов.

Использовался следующий набор электрических характеристик ионов, входящих в состав кристалла: $q_{\text{Ba}} = 1.984|e|$, $\alpha_{\text{Ba}} = 2.269 \times 10^{-24} \text{ см}^3$, $q_{\text{Ti}} = 2.234|e|$, $\alpha_{\text{Ti}} = 0.75 \times 10^{-24} \text{ см}^3$, $q_{\text{O}} = -1.406|e|$, $\alpha_{\text{O}} = 1.90 \times 10^{-24} \text{ см}^3$, где q_{Ba} , q_{Ti} и q_{O} – эффективные заряды соответствующих ионов, α_{Ba} , α_{Ti} и α_{O} – их дипольная электронная поляризуемость, $|e|$ – абсолютное значение заряда электрона [15]. В расчетах учитывалось, что из-за локального перераспределения заряда в пределах OH^- -группы эффективный заряд H^+ составляет величину $+0.4|e|$ [16], а эффективный заряд соответствующего иона кислорода принимался равным $-0.806|e|$. Для обеспечения сходимости результатов расчета потенциала и напряженности внутрикристаллического электрического поля использовался метод переходной области [17].

Расчеты электростатического потенциала в позиции ионов H^+ , выполненные при перемещении иона H^+ по поверхности сферы радиусом 0.098 нм с центром, совпадающим с позицией выделенного иона кислорода, показали, что точки, отвечающие позициям ионов H^+ типа в, являются точками минимума кулоновского потенциала и, следовательно, точками предпочтительной локализации ионов H^+ . Этот вывод полностью согласуется с результатами расчетов, выполненных с применением подхода *ab initio* в кубической фазе кристаллов PbTiO_3 [3] и BaZrO_3 [11, 12]. Отметим, что использование других возможных наборов электрических характеристик ионов, рассматриваемых в [15], качественно не влияет на результаты расчетов. Таким образом, именно эти позиции нужно рассматривать как предпочтительные стартовые при исследовании процессов релаксации структуры к равновесному состоянию.

Наборы параметров потенциала БМХ для ВаTiO₃ и результаты расчета равновесной постоянной решетки a_0 и объемного модуля упругости B с использованием формальных зарядов ионов (**ФЗИ**) и значений зарядов, полученных в [15]

Параметры потенциала БМХ							Литература	Результаты расчета			
(Ва–О)		(Ti–О)		(О–О)				ФЗИ		[15]	
A , эВ	ρ , Å	A , эВ	ρ , Å	A , эВ	ρ , Å	C , эВ Å ⁻⁶		a_0 , Å	B , ГПа	a_0 , Å	B , ГПа
1215	0.3522	877.2	0.3809	22764.3	0.1490	27.88	[18]	4.0291	182.6	4.667	64.25
4818.4	0.3067	2549.4	0.2989	9547.9	0.2192	32	[19]	4.0227	265.3	4.476	107.3
16253	0.269	5606.6	0.254	897.41	0.3360	0	[20]	3.9987	333.8	4.359	139.7
29325	0.2401	4569	0.2607	4074	0.2746	0	[21]	3.8723	379.4	4.231	152.4
20000	0.2401	11500	0.220	8547	0.219	0	*			4.007	189
Экспериментальные значения a_0 и B								4.007	180	4.007	180

* Оригинальные данные.

РЕЛАКСАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ВАТlO₃ В ОКРЕСТНОСТИ ОН⁻ ГРУППЫ

В используемой электростатической модели структуры кристалла выражение, описывающее полную энергию k -го иона i -го сорта (W_i) _{k} , без учета тепловых колебаний имеет следующий вид:

$$(W_i)_k = q_i \cdot \varphi_k - \mathbf{p}_k \cdot \mathbf{E}_k + (W_r)_k, \quad (1)$$

где $\mathbf{p}_k = \alpha_i \mathbf{E}_k$ – индуцированный электрический дипольный момент иона; q_i и α_i – соответственно эффективный заряд иона и его дипольная электронная поляризуемость; φ_k и \mathbf{E}_k – потенциал и напряженность внутрикристаллического электрического поля; $(W_r)_k$ – энергия отталкивания.

Энергия межионного отталкивания W_r в кристаллах с ионной или ионно-ковалентной связью обычно описывается потенциалом Борна–Майера–Хаггинса (**БМХ**), который также называют потенциалом Букингема:

$$W_r = A_{ij} \exp(-r/\rho_{ij}) - C_{ij}/r_{ij}^6, \quad (2)$$

где A_{ij} , ρ_{ij} , и C_{ij} – параметры потенциала, r_{ij} – меж-ионное расстояние. Известная информация о параметрах потенциала БМХ для ионов, входящих в состав ВаTiO₃, противоречива и неоднозначна. В таблице представлены некоторые из известных наборов этих параметров.

Для кристаллов с кубической симметрией проверка применимости подобных наборов проводится достаточно просто – путем расчета равновесной постоянной решетки a_0 и модуля всестороннего объемного сжатия B (без учета тепловых колебаний решетки). Результаты расчета этих параметров, полученные при использовании как формальных значений зарядов ионов, так и одного из наборов эффективных зарядов ионов, полученных в [15], также представлены в таблице.

Видно, что ни одна из известных комбинаций параметров потенциала БМХ не отвечает критериям проверки для наиболее вероятного набора эффективных зарядов ионов.

Известно, что по крайней мере один из параметров потенциала отталкивания (A) зависит от зарядового состояния взаимодействующих ионов [22–24], поэтому проведен поиск таких комбинаций параметров потенциала БМХ, которые удовлетворяют критериям проверки для второго из наборов зарядов и не противоречат известной информации. Одна из таких комбинаций приведена в таблице. В дальнейших расчетах учитывалось и отталкивание между ионом Н⁺, входящим в ОН⁻ группу (Н_{ОН}), и окружающими ионами кислорода. При этом принималось, что параметры потенциала отталкивания для взаимодействия Н_{ОН}–О составляют $A = 396$ эВ, $\rho = 0.250$ Å [16], а параметр A для взаимодействия О_{ОН} с другими ионами уменьшается в среднем в 1.3 раза.

В рамках используемой модели сила F_i , действующая на выделенный ион в направлении i , может быть представлена в виде:

$$F_i = q_{eff} E_i - \sum_{j=x,y,z} p_j V_{ij} + (\mathbf{F}_r)_i, \quad (3)$$

где q_{eff} – эффективный заряд иона; E_i – i -я компонента внутрикристаллического электрического поля; p_j – j -я компонента электрического дипольного момента иона; V_{ij} – компоненты тензора градиента электрического поля в центре дипольного момента иона; $(\mathbf{F}_r)_i$ – i -я компонента силы меж-ионного отталкивания; $i, j = x, y, z$.

Ограниченные возможности персонального компьютера не дают возможности проводить расчеты искажений структуры на больших расстояниях от дефекта, поэтому учитывалось изменение \mathbf{E}_{loc} на ионах, входящих в сферу радиусом $R_1 = 11$ Å с центром в точке расположения кислорода

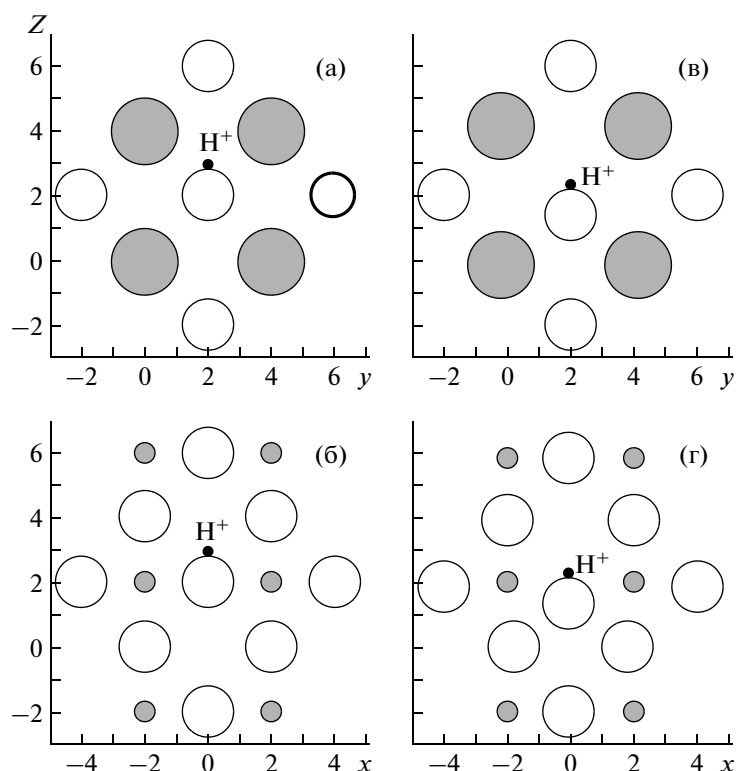


Рис. 2. Две проекции структуры BaTiO_3 в окрестности локализации OH^- -группы: до (а, б) и после (в, г) завершения процесса релаксации. Ионы обозначены, как на рис. 1.

в составе OH^- -группы (462 иона). При этом рассматривалось смещение как OH^- -группы, так и 74 ионов (включая 12 ионов Ba и 20 ионов Ti), которые локализованы в концентрической сфере радиусом 6.08 \AA . Ионы, расположенные на расстояниях $r > R_1$, рассматривались как точечные заряды с нулевым дипольным моментом. Алгоритм расчета равновесных позиций ионов, окружающих OH^- -группу, сводился к следующему.

– Рассчитываются напряженность электрического поля на ионах и градиент электрического поля в центрах индуцированных дипольных моментов ионов; при помощи (3) определяются результирующая сила, действующая на ионы ближайшего окружения OH^- -группы, и вращающий момент, действующий на OH^- -группу.

– Рассматриваемые ионы, включая O_{OH} , сдвигаются на расстояние, пропорциональное результирующей силе, действующей на ион, и обратно пропорциональное массе иона, а OH^- -группа поворачивается на угол, пропорциональный моменту силы, действующему на OH^- -группу.

– Проводятся перерасчет параметров E_{loc} на смещенных ионах и параметров тензора градиента электрического поля в центрах индуцированных дипольных моментов и повторное определе-

ние результирующей силы, действующей на каждый ион.

– Далее проходит обычная итерационная процедура по смещениям ионов – до тех пор, пока смещающиеся ионы не займут условно равновесные положения (модуль результирующей силы, действующей на любой из выделенных ионов, меньше 2-х % начального значения).

Наиболее показательным является процесс установления равновесной структуры в случае, когда исходная конфигурация системы отвечает модели в. На рис. 2 изображены две проекции структуры кристалла в окрестности OH^- -группы: до и после завершения релаксационного процесса, а сам процесс смещения OH^- -группы является монотонным. На рис. 3 представлена зависимость энергии выделенного фрагмента структуры W_f (462 иона) от количества итераций по смещению (N).

На следующем этапе исследован процесс релаксации структуры кристалла в случаях, когда исходная ориентация OH^- -группы отвечает моделям а или б. Установлено, что при начальной конфигурации системы, отвечающей модели а, равновесная структура принимает вид, представленный на рис. 2, но сам процесс релаксации имеет ряд особенностей. В частности, на начальном этапе процесса происходит быстрая переори-

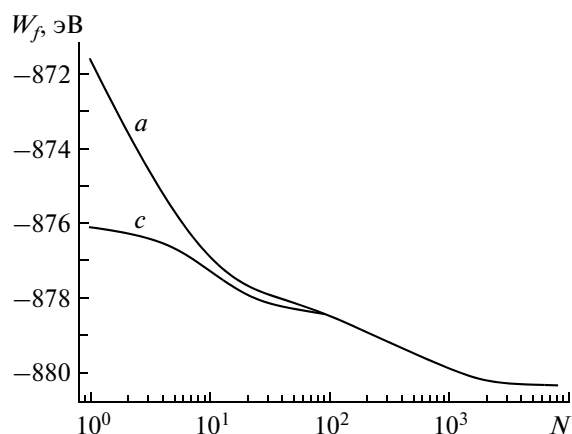


Рис. 3. Зависимость энергии W_f выделенного фрагмента структуры от числа итераций N для исходных позиций H^+ , согласно моделям а и в.

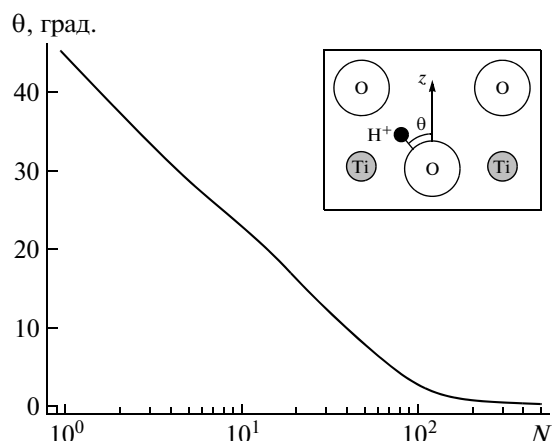


Рис. 4. Зависимость угла между \mathbf{p}_{OH} и осью z (θ) от числа итераций. Исходная позиция H^+ соответствует модели а и иллюстрируется внутренним рисунком.

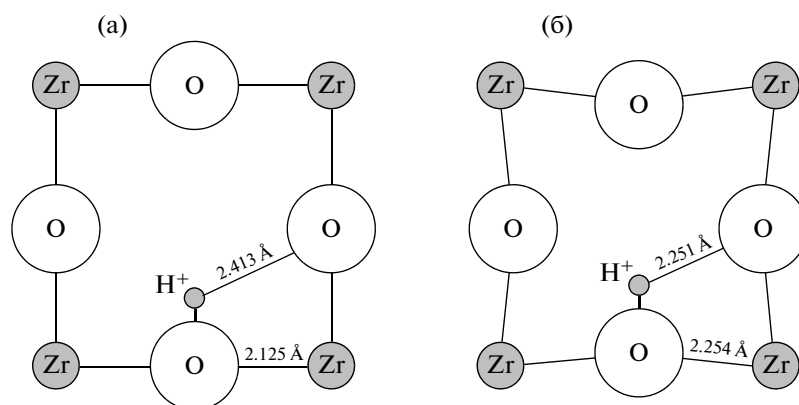


Рис. 5. Локальные искажения структуры кристалла BaZrO_3 OH^- -группой, согласно [12]: а – стартовая конфигурация; б – после завершения процесса релаксации. Указаны некоторые межионные расстояния.

ентация OH^- -группы, что в первую очередь обусловлено асимметрией кулоновского взаимодействия иона H^+ с ближайшими ионами титана. На рис. 3 представлена зависимость энергии выделенного кластера от количества итераций по смещению, а соответствующая зависимость угла θ между \mathbf{p}_{OH} и осью z кристалла – на рис. 4.

К сожалению, не смогли найти сведений о параметрах потенциала БМХ для взаимодействия $\text{H}_{\text{OH}}^+ - \text{Ba}^{2+}$, и это взаимодействие в расчетах не учитывалось. Пренебрежение этим фактором несущественно для анализа динамики структуры по моделям а и в, однако принципиальным образом сказывается на результатах моделирования для исходной конфигурации б. В последнем случае из-за симметрии исходного положения переориентация OH^- -группы на начальном этапе происходит очень медленно, но из-за пренебрежения “центрирующим” взаимодействием $\text{H}_{\text{OH}}^+ - \text{Ba}^{2+}$ при достижении положения с $\theta = 0^\circ$ вращение

продолжается. При дальнейшем увеличении числа итераций наблюдается квазипериодическое вращение \mathbf{p}_{OH} в плоскости yz , сопровождаемое очень медленным уменьшением энергии системы (порядка 0.01 эВ за один оборот OH^- -группы). Наиболее вероятная причина появления такого эффекта – пренебрежение взаимодействиями отталкивания между H^+ и ионами Ba^{2+} , но сведения о параметрах потенциала БМХ для этого взаимодействия в литературе отсутствуют.

Установленная ранее равновесная конфигурация расположения ионов в окрестности OH^- -группы существенно отличается от конфигурации, полученной при моделировании деформации кристаллической решетки кристалла BaZrO_3 изолированной OH^- -группой, выполненного на основании подхода *ab initio* [12]. Согласно [12], OH^- -группа сдвигается в направлении, совпадающем с направлением \mathbf{p}_{OH} (рис. 5), в данном случае наблюдается противоположный эффект

(рис. 2). Есть два аргумента в пользу полученных результатов. Во-первых, сила кулоновского взаимодействия иона H^+ с двумя ближайшими ионами Ba^{2+} по модулю больше, чем с двумя ближайшими ионами кислорода из-за различия в абсолютной величине эффективных зарядов этих ионов. Во-вторых, к сдвигу OH^- -группы “вниз” приводят и взаимодействия отталкивания между ионом H^+ и ближайшими ионами кислорода и бария.

Для установленной равновесной конфигурации расположения ионов в окрестности OH^- -группы несложно рассчитать электрический дипольный момент сформированного кластера. Согласно расчетам, абсолютное значение p_{OH} составляет 5×10^{-29} Кл м, что существенно больше дипольного момента изолированной OH^- -группы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хорошо известно, что значение объемной концентрации OH^- -групп n в сегнетоэлектриках семейства ABO_3 (не подвергавшихся специальной обработке) невелико: $n \cong 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [1]. Поэтому даже при условии полного упорядочения подсистемы кластеров рассмотренного типа остаточная спонтанная поляризация $BaTiO_3$ в кубической фазе мала и не превысит значения 5×10^{-4} Кл/м², а размеры самих кластеров существенно меньше ожидаемой величины [25]. Однако при моделировании искажений структуры OH^- -группой обычно не рассматривается такой принципиальный момент, как выполнение условия локальной электронейтральности кристалла. Один из вариантов компенсации по заряду – возникновение полярона Ti^{3+} непосредственно рядом с OH^- -группой. Очевидно, что локальные искажения структуры при этом будут принципиально другими. По предварительной оценке размеры такого дефектного кластера и его дипольный момент должны быть существенно больше, и, вероятно, подобные комплексы могут являться зародышами полярной фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wöhlecke M., Kovács L.* // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2001. V. 25. P. 1.
2. *Buse K.* // Appl. Phys. B. 1997. V. 64. P. 391.
3. *Park C.H., Chadi D.J.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 4717.
4. *Weber G., Kapphann S., Wöhlecke M.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 8406.
5. *Yi G.-C., Block B., Wessels B.* // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. P. 327.
6. *Matsuo S., Yugami H., Ishigame M.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 024302.
7. *Sata S., Hiramoto K., Ishigame M. et al.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 15795.
8. *Jandl S., Houde D., Lépine Y., Brebner J.* // Ferroelectrics. 1981. V. 38. P. 805.
9. *Houde D., Lépine Y., Pépin C. et al.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 4948.
10. *Brebner J., Jandl S., Lépine Y.* // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. P. 3816.
11. *Björketun M., Sundell P., Wahnström G.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 05307.
12. *Sundell P., Björketun M., Wahnström G.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 094301.
13. *Stashans A., Chimborazo J.* // Phil. Mag. B. 2002. V. 82. P. 1145.
14. *Takagi M., Ishidate T.* // Solid State Commun. 2000. V. 113. P. 423.
15. *Яценко А.А., Яценко А.В.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 532.
16. *De Leeuw N.H., Parker S.C., Catlow C.R.A., Price G.D.* // Phys. Chem. Minerals. 2000. V. 27. P. 332.
17. *Яценко А.В.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 1. С. 139.
18. *Levis G.V., Catlow C.R.A.* // J. Phys. Chem. Solids. 1986. V. 47. P. 89.
19. *Pirovano C., Islam M., Vannier R. et al.* // Solid State Ionics. 2001. V. 140. P. 115.
20. *Kunz M., Armbruster T.* // Acta Cryst. B. 1992. V. 48. P. 609.
21. *Post J., Burnham C.* // Am. Mineral. 1986. V. 71. P. 142.
22. *Bosenick A., Dove M.T., Geiger C.A.* // Phys. Chem. Minerals. 2000. V. 27. P. 398.
23. *De Leeuw N.H., Parker S.C., Catlow C.R.A., Price G.D.* // Phys. Chem. Minerals. 2000. V. 27. P. 332.
24. *Fukushima K., Okamoto Y., Iwadate Y.* // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 312. P. 428.
25. *Bak W., Kajtoch C., Starzyk F., Zmija J.* // Arch. Mater. Sci. Eng. 2008. V. 33 P. 79.