

BaTiO₃ 晶体结构及弹性的分子动力学模拟^{*}

陈育祥 谢国锋 马 颖[†] 周益春

(湘潭大学材料与光电物理学院, 低维材料及其应用技术教育部重点实验室, 湘潭 411105)

(2008 年 7 月 6 日收到, 2008 年 11 月 10 日收到修改稿)

有效的势函数是分子动力学模拟的关键. 引入了一种势函数, 该势函数的特点是运用参数 r_{eff} 计算原子间的静电作用. 通过分子动力学方法模拟得到了 BaTiO₃ 晶体立方相、四方相结构的对关联函数和 X 射线衍射谱, 计算得出了它们的晶格常数及弹性常数. 模拟结果与实验结果符合较好. 该势函数可以有效地模拟 BaTiO₃ 晶体的热学和力学性能.

关键词: 分子动力学模拟, 势函数, BaTiO₃ 铁电晶体

PACC: 6150L

1. 引言

由于其优良的铁电、介电、压电、热释电、非线性光学等特性, 钙钛矿(ABO₃)型铁电材料在现代电子技术及光电子技术领域获得了广泛的应用^[1-2]. 钛酸钡(BaTiO₃)作为典型的 ABO₃ 型铁电材料之一, 不论是从理论还是实验上都吸引人们对其进行了广泛的研究. 特别是自 20 世纪 80 年代以来, 由于计算机软硬件及算法的发展, 计算机模拟的方法被广泛用来研究钛酸钡铁电体的结构及性能. 比如, 基于密度泛函理论的第一性原理方法被用于计算钛酸钡的自发极化、表面效应以及阐释铁电相变机制等^[3-5]. 然而, 由于第一性原理方法对计算量的较大需求, 该方法所能模拟的体系在时间和空间尺度上都有较大的限制. 分子动力学方法则能在一定程度上克服第一性原理方法的上述缺点. 目前广泛采用的分子动力学方法基本上是基于壳模型(shell model)或硬球模型(rigid ion model)假设. 在壳模型中, 每个原子(或离子)包括一个带正电荷的核及一个带负电的壳. 二者电荷之和即为该原子(或离子)的总电荷^[6]. 而在硬球模型中, 原子(或离子)则被抽象为一个点电荷. 由于引入了壳的概念, 壳模型可以近似地描述体系中的电子极化效应, 因而被广泛运用于模拟铁电晶

体的极化效应. 运用壳模型分子动力学方法, Sepiarsky 等^[7, 8]模拟了钛酸钡的晶格结构、极化强度以及相变序列等, 模拟得到的相变温度与实验数据符合得很好. 另一方面, 由于在模拟的过程中需要确定壳的瞬时位置, 壳模型的计算量比硬球模型成倍增加. 显然, 这对于进行大规模、大体系的分子动力学模拟是极为不利的.

如果不关心体系的极化效应, 或者极化效应对所模拟的性能影响不大, 采用硬球模型无疑能较大提高分子动力学模拟的效率. Tanaka 等^[9]基于硬球模型势模拟了 BaTiO₃-SrTiO₃-CaTiO₃ 固溶体的结构演化. Thomas 等^[10]则发展了一套势函数用于模拟 SrTiO₃ 等氧化物体系中的辐射效应. 分子动力学模拟的关键在于原子间相互作用势的确定^[11]. 第一性原理计算表明, 在钛酸钡等氧化物体系中的相互作用并非全都表现出离子性, 而是还存在大约 40% 的共价性^[12]. 因此, 在对氧化物体系的模拟中, 原子间相互作用势除了包括库仑势外, 还一般用 Buckingham 势或 Morse 势等来表达共价相互作用. 然而, 上述势函数存在一个严重的缺陷, 亦即在对库仑作用势的处理上往往采用了所谓的点电荷近似. 显然, 点电荷近似无法准确描述体系中电子云之间的库仑相互作用. 为了克服点电荷近似的局限性, 本文利用经验函数的方法构造了适于模拟钛酸钡体

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10702059)、湖南省自然科学基金(批准号: 07JJ4011)、教育部博士点新教师基金(批准号: 20070530009)、湖南省教育厅青年基金(批准号: 07B074)和低维材料及其应用技术教育部重点实验室(批准号: KF0712)资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: yma@xtu.edu.cn

系的势函数,并通过分子动力学的模拟证实了该势函数的有效性.

2. 模拟模型

本文提出的势函数为

$$E = E^{\text{M-S}} + E^{\text{Wolf}}, \tag{1}$$

$$E^{\text{M-S}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\substack{j \neq i \\ r_{ij} < R_c}} D_0 \{ \exp[K_0 (1 - r_{ij}/R_0)] - 2 \exp[K_0 / \chi (1 - r_{ij}/R_0)] \}, \tag{2}$$

$$E^{\text{Wolf}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\substack{j \neq i \\ r_{ij} \leq R_c}} \left(\frac{q_i q_j}{r_{\text{eff}}} - \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \neq i \\ r_{ij} < R_c}} \left[\frac{q_i q_j f_{\text{err}}(r_{ij}/\beta)}{r_{ij}} - \lim_{r_{ij} \rightarrow R_c} \left(\frac{q_i q_j f_{\text{err}}(r_{ij}/\beta)}{r_{ij}} \right) \right] - \left(\frac{f_{\text{err}}(R_c/\beta)}{2R_c} + \frac{1}{\beta^{\pi/2}} \right) \sum_{i=j}^N q_i^2, \tag{3}$$

式中,

$$r_{\text{eff}} = \left(r^3 + \frac{f_{\text{err}}\left(\frac{r-r'}{r''}\right)}{2} \frac{1}{\xi_{ij}^3} \right), \tag{4}$$

其中 r_{ij} 为 i, j 两原子间的距离; q_i, q_j 分别为 i, j 原子所带的电荷; R_c 为截断半径; β, r', r'', ξ_{ij} 为常数; f_{err} 为互补误差函数; R_0, D_0, K_0 为需拟合的势参数. 第一项为 Morse-stretch 势,用来描述共价相互作用; 第二项为 Wolf 势,用来描述原子间的静电作用,在该势函数中引入参数 r_{eff} 以避免对原子间的静电作用力采用点电荷近似的缺陷. 从(4)式可看出 $1/r_{\text{eff}}$ 在 r 趋于 0 的过程中曲线的变化比 $1/r$ 要缓和得多,而当 r 趋于 0 时原子的静电作用趋于有限值,这更符合量子力学的计算结果^[13].

本文用此势函数进行 BaTiO₃ 的分子动力学模拟,考虑到 BaTiO₃ 体系中化学键的离子性约为 60%^[12],把 Ba, Ti, O 原子所带的电荷分别取为 +1.2, +2.4 与 -1.2. 取截断半径 $R_c = 10 \text{ \AA}$,模拟步长为 1 fs,模拟时间为 30 ps. 表 1 为本文所拟合的势参数.

3. 模拟结果与讨论

3.1. 对 BaTiO₃ 晶体结构的模拟

对 BaTiO₃ 晶体结构的模拟是在微正则系综

(NEV)下进行的,本文分别对 BaTiO₃ 的立方相和四方相进行了模拟.在模拟过程中立方相和四方相系统的能量是守恒的,温度、压力都最终达到稳定.

表 1 势函数的参数

原子对	$R_0/10^{-7} \text{ cm}$	$D_0/10^{-14}$	K_0
O-O	0.290080	2.7668	10.301
Ba-Ba	0.390380	4.2000	10.100
Ti-Ti	0.400060	3.9900	10.000
O-Ba	0.270008	45.000	11.000
O-Ti	0.219400	23.500	10.000
Ba-Ti	0.370000	82.000	9.000

采用的晶格常数为:立方相, $a_0 = 4.012 \text{ \AA}$;四方相, $a = b = 3.991 \text{ \AA}, c = 4.035 \text{ \AA}$.通过模拟计算得到了各原子之间的对关联函数,图 1 为立方相 O-O 的对关联函数 $g(r)$.图中第一个峰的位置大约在 $2.801 \text{ \AA}$,理论上一个氧原子的第一近邻氧原子的位置(立方相晶格结构中两相邻面面心间的距离)约为 $2.837 \text{ \AA}$;第二个峰的位置大约在 $3.996 \text{ \AA}$,理论上一个氧原子的第二近邻氧原子的位置(立方相晶体结构中两平行面面心间的距离)大约为 $4.012 \text{ \AA}$.表 2、表 3 分别为模拟得到的立方相与四方相各原子间最近邻距离值与实验值的比较.四方相由于对称性降低,第一峰的位置发生分裂.表 3 给出了分裂后峰的位置的实验值.在模拟计算中我们发现,由于原子的热运动,峰的位置发生重叠,分裂效应并不是很显著.我们取最大峰强位置作为计算值列于表 3.

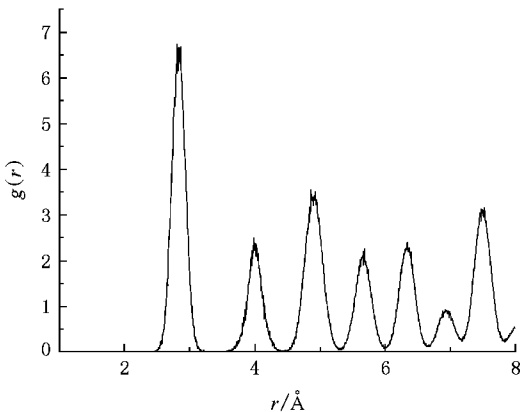


图 1 立方相 O-O 的对关联函数

对以上的图表比较并分析可以看出:通过计算模拟得到的立方相、四方相的对关联函数中峰的位置同理论估计值十分接近.这说明用本文所引入的

表 2 立方相对关联函数第一峰位置计算值与实验值的比较		
原子对	计算值/Å	实验值/Å
O-O	2.801	2.837
O-Ba	2.826	2.837
O-Ti	2.010	2.006
Ba-Ba	4.035	4.012
Ba-Ti	3.436	3.474
Ti-Ti	4.035	4.012

表 3 四方相对关联函数第一峰位置计算值与实验值的比较		
原子对	计算值/Å	实验值/Å
O-O	2.826	2.798 , 2.822 , 2.878
O-Ba	2.826	2.807 , 2.823 , 2.868
O-Ti	2.010	1.829 , 1.999 , 2.206
Ba-Ba	3.996	3.991 , 4.035
Ba-Ti	3.473	3.417 , 3.522
Ti-Ti	3.996	3.991 , 4.035

势函数进行分子动力学模拟 ,可以得到精确的 BaTiO₃ 的晶体结构 ,同时可以反映出所拟合的势参数也是比较合理的.

为了进一步验证分子动力学模拟所得到的 BaTiO₃ 晶体结构的正确性.本文还模拟了 BaTiO₃ X 射线衍射谱.图 2(a)为模拟得出的 BaTiO₃ 立方相的 X 射线衍射谱.图 2(b)为模拟得出的 BaTiO₃ 四方相的 X 射线衍射谱.表 4、表 5 分别为模拟所得的立方相和四方相的 X 射线衍射谱与标准谱的衍射角度比较.从表中可以看到,我们所得的模拟谱与标准谱几乎相差无几,这充分说明了用此势函数对 BaTiO₃ 晶体结构的模拟是十分成功的.

3.2.BaTiO₃ 的晶格常数与弹性常数的计算

为计算出 BaTiO₃ 的晶格常数,本文进行了 NPT 系综下的分子动力学模拟.模拟条件为:立方相温度为 450 K,四方相温度为 300 K,压力为 1 大气压,周

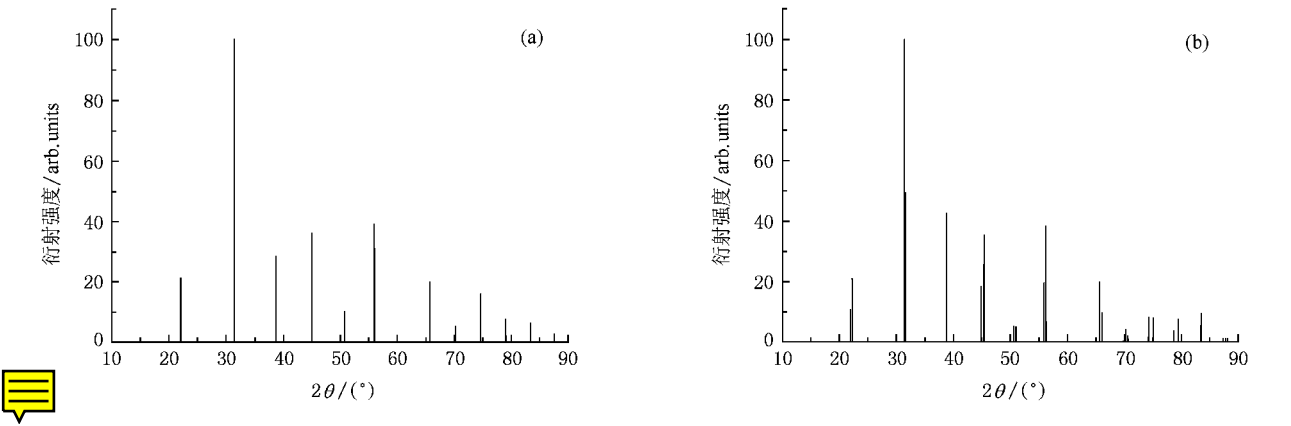


图 2 BaTiO₃ 立方相(a)和四方相(b)的 X 射线衍射谱

表 4 立方相标准谱与模拟谱谱线位置的对照 (单位: °)									
标准谱	22.173	31.559	38.908	45.235	50.931	56.199	65.895	70.460	74.899
模拟谱	21.948	31.558	38.831	45.065	50.714	55.974	65.909	70.394	74.805

表 5 四方相标准谱与模拟谱谱线位置的对照 (单位: °)									
标准谱	22.170	22.170	31.512	31.512	38.868	45.104	45.229	50.810	50.924
模拟谱	21.948	22.337	31.558	31.558	38.831	44.740	45.454	50.714	51.038

期边界条件,体系大小为 6×6×6 个原胞(共 1080 个原子).
模拟得到的立方相的晶格常数如下: $a_{01} = 3.95242 \text{ Å}$, $a_{02} = 3.95249 \text{ Å}$, $a_{03} = 3.95300 \text{ Å}$. 由此,立方相的晶格常数为

$a_{0s} = (a_{01} + a_{02} + a_{03})/3 = 3.95264 \text{ Å}$,
相对误差为
 $(|a_{0s} - a_0|/a_0) \times 100\% = 1.48\%$,
其中 $a_0 = 4.012 \text{ Å}$ 为立方相晶格常数的实验值.
模拟得到的四方相晶格常数为 $a_{01} = 3.95282 \text{ Å}$,

$a_{02} = 3.95249 \text{ \AA}$, $c_{0s} = 3.98575 \text{ \AA}$,故四方相 x, y 方向的晶格常数为

$$a_{0s} = (a_{01} + a_{02})/2 = 3.95266 \text{ \AA} .$$

则 a_{0s}, c_{0s} 的相对误差分别为

$$(|a_{0s} - a_0|/a_0) \times 100\% = 0.96\% ,$$
$$(|c_{0s} - c_0|/c_0) \times 100\% = 1.22\% ,$$

其中 $a_0 = 3.991 \text{ \AA}$, $c_0 = 4.035 \text{ \AA}$,为四方相晶格常数实验值.

可以看出 本文模拟计算出的晶格常数与理论值十分接近 ,相对误差仅在 1% 左右 .另外 ,本文还根据此势函数应用晶格动力学方法计算了 BaTiO_3 立方相与四方相的弹性常数 .表 6 为我们所得的立方相的弹性常数与文献中用其他方法计算所得值及实验结果的比较 ,所有数据均来自文献 [14] .表 7 为我们计算得到的四方相的弹性常数与实验值的比较 ,其中的实验值来自文献 [15] .从表 6 中可以看出 本文的计算值比用别的方法计算的结果更加接近实验值 ,在表 7 中 ,除了 C_{44} 的值与实验值相比过

表 6 立方相的弹性常数 C_{ij} 模拟值
与其他计算方法以及实验值的比较

弹性常数	LDA 方法	PWGGA 方法	PBE 方法	BLYP 方法	P3PW 方法	B3LYP 方法	HF 方法	实验值	本文结果
C_{11}	35.8	30.1	31.0	28.2	31.1	29.8	30.1	20.6—18.7	19.2
C_{12}	11.5	10.4	10.7	10.8	11.9	11.6	13.4	14.0—10.7	9.6
C_{44}	14.9	13.2	14.0	12.2	14.8	14.5	17.3	12.6—11.2	10.5

表 7 四方相的弹性常数模拟值与实验值的比较						
弹性常数	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
模拟结果	1.959	1.036	1.043	1.580	1.144	1.180
实验值	2.751	1.789	1.515	1.648	0.543	1.131

于偏大之外 ,其他值都与实验值接近 .因此 ,本文提出的势函数计算 BaTiO_3 的弹性常数是成功的.

4. 结 论

本文提出了一个用于 BaTiO_3 分子动力学模拟的更合理的势函数 ,该势函数的优点是在计算原子间的静电作用中引入参数 r_{eff} ,并充分考虑到 BaTiO_3 晶体中的共价性 .用此势函数对 BaTiO_3 立方相与四方相的晶体结构及 BaTiO_3 的 X 射线衍射谱进行了模拟 ,发现我们的模拟所得各相的对关联函数、X 射线衍射谱、晶格常数与实验结果十分的接近 ,弹性常数与实验值比较接近 .这充分说明本文提出的新势函数在模拟 BaTiO_3 上是成功的 ,有望在 BaTiO_3 的热稳定性、力学性能以及辐射模拟等方面得到广泛的应用 .并且该势函数成功地引入参数 r_{eff} 对于结构相似的其他钙钛矿结构铁电体的分子动力学模拟也具有一定的普遍意义 .其关键在于参考第一性原理计算的结果确定体系中化学键的共价性 ,进而确定各离子电荷 ,并在此基础上进行参数拟合 .从原则上说 ,只要离子电荷选取得当 ,参数拟合合理 ,就有可能较好地对钙钛矿铁电体进行分子动力学模拟 .

[1] Lines M E , Glass A M 1977 *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford : Clarendon Press)

[2] Zhong W L 2000 *Physics of Ferroelectrics* (Beijing : Science Press) (in Chinese) [钟维烈 2000 铁电物理学 (北京 : 科学出版社)]

[3] Cohen R E 1992 *Nature* **358** 136

[4] Dawber M , Rabe K M , Scott J F 2005 *Rev. Mod. Phys.* **77** 1083

[5] Zhang Q , Cagin T , Goddard W A 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci. US* **103** 14695

[6] Feng S X , Li B H , Jin Q H , Guo Z Y , Ding D T 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2433 (in Chinese) [冯少新、李宝会、金庆华、郭振亚、丁大同 2000 物理学报 **49** 2433]

[7] Tinte S , Stachiotti M G , Phillpot S R , Sepiarsky M , Wolf D , Migoni R L 2004 *J. Phys. Condens. Matter.* **16** 3495

[8] Sepiarsky M , Asthagiri A , Phillpot S R , Stachiotti M G , Migoni R L 2005 *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **9** 107

[9] Tanaka H , Tabata H , Ota K , Kawai T 1996 *Phys. Rev. B* **53** 14112

[10] Thomas B S , Marks N A , Begg B D 2005 *Nucl. Instr. Meth. B* **228** 288

[11] Frenkel D , Smit B 2002 *Understanding Molecular Simulation : from Algorithms to Applications* (New York : Academic Press)

[12] Posternak M , Resta R , Baldereschi A 1994 *Phys. Rev. B* **50** 8911

[13] Rappe A K , Goddard W A 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 3358

[14] Piskunov S , Heifets E , Eglitis R I , Borstel G 2004 *Computational Materials Science* **29** 165

[15] Freire J D , Katiyar R S 1988 *Phys. Rev. B* **37** 2047

Molecular-dynamics simulation of the structure and elastic constants of barium titanium^{*}

Chen Yu-Xiang Xie Guo-Feng Ma Ying[†] Zhou Yi-Chun

(Faculty of Materials , Optoelectronics and Physics , Key Laboratory of Low Dimensional Materials & Application Technology
of Ministry of Education , Xiangtan University , Xiangtan 411105 , China)

(Received 6 July 2008 ; revised manuscript received 10 November 2008)

Abstract

An effective interatomic potential is crucial for molecular dynamics simulations. A more effective potential is proposed. One of the characteristics of this potential is the introduction of the parameter r_{eff} to calculate the electrostatic interactions among atoms. The pair-correlation functions and X-ray diffraction patterns of cubic and tetragonal Barium Titanium are derived from molecular-dynamics simulations with the use of the new potential function. Lattice constants and elastic constants are also calculated. The calculated results agree well with the experimental data, which suggests that this potential is promising in describing the thermodynamic or mechanic properties of Barium Titanium.

Keywords : molecular-dynamics (MD), potential energy function , Barium Titanium ferroelectric crystal

PACC : 6150L

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10702059), the Natural Science Foundation of Hunan Province , China (Grant No. 07JJ4011), the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20070530009), the Scientific Research Fund of Hunan Provincial Department of Education , China (Grant No. 07B074), and the Open Project Program of Low Dimensional Materials & Application Technology (Xiangtan University), Ministry of Education , China (Grant No. KF0712).

[†] Corresponding author. E-mail : yma@xtu.edu.cn