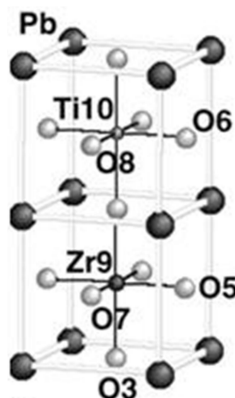


Svina cirkonāta titanāta atomāro un elektronisko īpašību aprēķini no pirmajiem principiem

Aleksejs Gopejenko

PbZrO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 , BaTiO_3 (ABO_3) perovskītu oksīdi, izrāda daudzas atšķirīgas interesantas un sarežģītās kompleksas struktūras nestabilitātes un plaši mainošās elektroniskās īpašības. Tās ietver ferroelektriskos un antiferroelektriskos kropļojumus, un elektroniskās īpašības no metāliskām (un attiecīgā fāzē supervadošām) līdz izolatoriem ar plašu aizliegtu zonu. Svina cirkonāts titanāts (PZT) ir īpaši interesants sakarā ar to pjezoelektriskām īpašībām [1]. Tiem piemīt augsta zinātniskā un tehnoloģiskā interese, to ferroelektrisko un pjezoelektrisko īpašību dēļ, kura ir novērota ļoti plašam materiāla sastāva diapazonam. Lauku-inducēta ferroelektriskā fāžu pāreja ir iespējama PZT plānajās kārtiņās pateicoties nelielai brīvās enerģijas starpībai starp ferroelektriskām un antiferroelektriskām fāzēm. Pateicoties antiferroelektriskai uzvedībai PZT ir daudz tehnoloģiski svarīgu pielietojumu, tai skaitā aktuātori un augstas enerģijas glabāšanas ierīces. Defekti stipri ietekmē kristāla atomāro un elektronisko struktūru (elektroniskā blīvuma sadalījumu, papildus lokālos enerģijas līmeņus aizliegtā zonā, režģa relaksācija ap defektiem, un citi). Modernās zināšanas par defektiem perovskītu materiālos palīdzēja izveidot defektu inženieriju - zinātni kuras mērķis ir ar defektu dabas un koncentrāciju manipulēšanas palīdzību mainīt materiāla īpašības vēlamajā virzienā, un tādējādi iegūt materiāla jaunu uzvedību [2,3].



Att. 1. Svina cirkonāta titanāta ($\text{PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$) modele [4]

PZT vai svina cirkonāta titanāts ($\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{(1-x)}]\text{O}_3$), ir viens no pasaulē visplašāk izmantotiem pjezoelektriskiem keramikas materiāliem. PZT ir perovskītu kristāliskā struktūra, kas sastāv no maziem tetravalentu metāla joniem lielo divvalentu metāla jonu režģī. PZT gadījumā, mazais tetravalenti metāla joni parasti ir titāns vai cirkonijs. Liels divvalents metāla jons parasti ir svins. Saskaņā ar nosacījumiem, kas piešķir tetragonālai vai rhomboedriskai simetrijai, katram PZT kristālam ir dipola moments [5]. PZT materiāliem ir daudz unikālu īpašību. Ja pjezoelektriskie materiāli ir deformēti, elektriskais lādiņš tiek ģenerēts, ko sauc par pjezoelektrisko efektu. Šī parādībai ir arī pretstats: ja elektriskais lauks tiek pievadīts pjezoelektriskiem materiāliem, notiek deformācija, kurā ir zināmā kā apgrieztais pjezoelektriskais efekts. PZT ir metāla oksīda bāzes pjezoelektriskie materiāli, kas bija izstrādātās ap 1952 Tokijas tehnoloģiju institūtā. Salīdzinājumā ar iepriekš atklātiem metāla oksīdiem uz barija titanāta (BaTiO_3) pjezoelektrisko

materiālu bāzes, PZT materiāliem piemīt lielāka jutība, kā arī augstākā darba temperatūra.

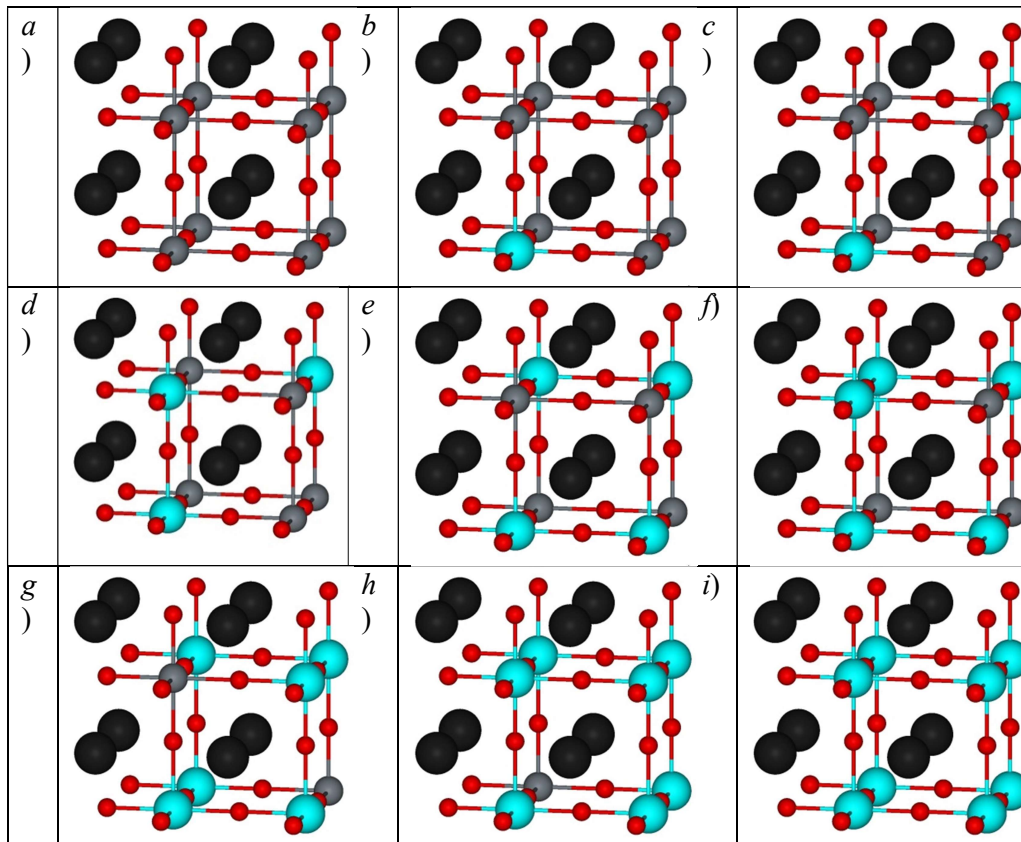
PZT keramikai ir vairāki pielietojumi. Mīkstie (sensori) PZT keramikas pulveri parasti tiek izmantoti gadījumā, kad ir svarīgs augsts savienojuma un/vai augsta lādiņu jutība, piemēram, plūsmas vai līmeņa sensoriem; ultraskaņas nedestruktīvos testēšana/novērtējumu pielikumos; vai precīzu automobiļu, strukturālās vai aviācijas produktu pārbaudē. Materiālu īpašības ietver augsta dielektriskā konstante; augsta savienošana; augstā lādiņu jutība; augsts blīvums ar sīkraudainu konstrukcijām; augstu Kirī punktu; un tīrs, bez trokšņa frekvenču reakciju.

Cietie (lieljaudas) PZT keramikas pulveri ir pielietoti, kad lieljaudas īpašības ir nepieciešamas, piemēram ultraskaņas vai augstsprieguma enerģijas ģenerēšanu ultraskaņas tīrītājos, lokatoru ierīcēs u.c. Svarīgas pulvera īpašības ietver augstu pjezoelektriskie lādiņu konstante; augstāku mehāniskās kvalitātes faktoru, kas samazina mehānisko zaudējumu un samazina darba temperatūra; zemas izkliedes koeficients, kas nodrošina aukstāku, ekonomiskāku darbību; augstākā dielektriska stabilitāte; un zemākie mehāniskie zaudējumi.

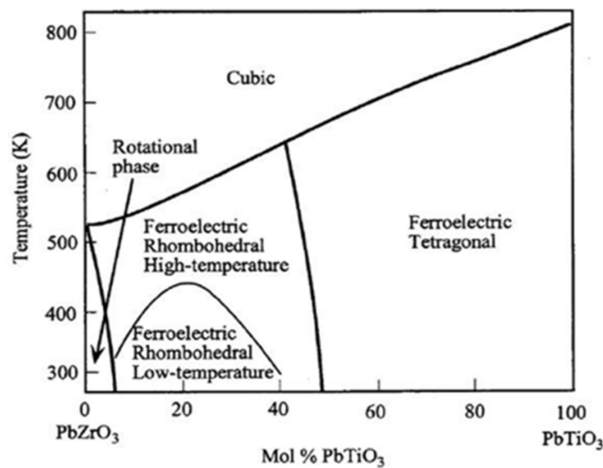
Kā ir redzams PZT materiāliem ir daudz pielietojumu [6], kuri ir ietekmēti ar PZT ekstrordināriem pjezoelektriskās īpašībām, tomēr tie nav pilnīgi izprasti. Tas ir iemesls kāpēc šie materiāli tagad ļoti plaši pētīti.

PZT ir plaši pētīts pasaulē, kaut gan LU Cietvielu Fizikas Institutā bija veikti daudz PLZT ($\text{Pb}_x\text{La}_{1-x}\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$) pētījumus [7,8], tomēr Latvijā neviens nav veicis PZT vai PLZT aprēķinus no pirmajiem principiem. Mums jau ir liela pieredze veicot gan aprēķinus no pirmajiem principiem, gan svina cirkonāta aprēķinos veikšana [9]. Svina cirkonātu var uzskatīt kā pirmo nepieciešamu soli pirms PZT aprēķinu veikšanas. Pēc veiksmīgiem PZT izpētījumiem no pirmajiem principiem jau var saplānot nākamo soli – PLZT aprēķinus.

Tika veikti lielmēroga aprēķini no pirmajiem principiem lai izpētīt PZT cieta šķīduma stehiometrijas īpašības kubiskā fāzē mainot Zr (Ti) koncentrācijas (visi aprēķinātie modeli ir parādīti 2. attēlā), kā arī tika veikti ideālo PbTiO_3 (tetragonālas un kubiskās fāzes) un PbZrO_3 (ortorombiskās un kubiskās fāzes) kristālu aprēķini. Aprēķini tika veikti paraelektriskā kubiskā fāzē sakarā ar to kā šai fāzei piemīt vienmērīga klātbūtne gar visu PZT fāžu diagrammas intervālu $0 \leq x \leq 1$ temperatūrai augstākai par Kiri temperatūru T_C (3. attēls), ņemot vērā ka zemās temperatūras fāzē (PZT ir gan tetragonāls, gan romboedrīks segnetoelektriķis, kā arī ortorombisks anti-segnetoelektriķis) ir enerģētiski izdevīgākie pie istabas temperatūrām.



Att. 2 (a-i). Aprēķināti modeļi kubiskai $2 \times 2 \times 2$ PZT superšūnai: a) $x = 0$, b) $x = 0.125$, c) $x = 0.25$, d) $x = 0.375$, e) $x = 0.5$, f) $x = 0.625$, g) $x = 0.75$, h) $x = 0.875$, i) $x = 1.0$. O, Pb, Ti un Zr atomi ir parādīti kā sarkanie, melnie, pelēkie un ciāni bumbiņas, attiecīgi.



Att. 3. PbZrO_3 - PbTiO_3 cieta šķīduma fāžu diagramma, kurā tika parādīta paraelektriskā kubiskā fāzē, kura eksistē pie temperatūrām augstāk par Kiri temperatūru, segnetoelektriskas tetragonāla un romboedriska fāzes, ka arī anti-segnetoelektriska ortorombiska fāze <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/piezoelectrics/pzt.ph>.

Aprēķinātās PZT režģu konstantes ir labā saskaņojumā ar eksperimentāliem datiem, kā arī ar atbilstošiem rezultātiem, kas iegūti, izmantojot citas teorētiskās metodes. Režģa konstantes (Tabula 1), atomu lādiņi (Tabula 2), saites apdzīvotības Tabula 3)

un zonu struktūras (Tabula 4), palielinās ar Zr koncentrācijas palielināšanu. Tas var būt saistāms ar faktu, ka Zr atoma rādiuss ir lielāks nekā Ti atoma rādiuss.

Tabula 1. Aprēķinātas režģa konstantes PZT kubiskā fāzē dažādiem Zr (Ti) koncentrācijām.

Koncentrācija	0.0	0.125	0.25	0.375	0.5	0.625	0.75	0.875	1.0
a_0 , Å	3.931	3.963	3.992	4.044	4.088	4.102	4.116	4.147	4.176

Tabula 2. Atomu lādiņi (q , e) PZT kubiskā fāzē dažādiem Zr (Ti) koncentrācijām.

Atomi	0.0	0.125	0.25	0.375	0.5	0.625	0.75	0.875	1.0
Pb	1.345	1.339	1.332	1.327	1.321	1.317	1.312	1.308	1.304
Zr	–	2.347	2.339	2.330	2.338	2.344	2.342	2.348	2.071
Ti	2.34	2.111	2.113	2.097	2.009	2.109	2.008	2.065	–
O	-1.228	-1.232	-1.173	-1.174	-1.175	-1.182	-1.187	-1.123	-1.125

Tabula 3. Saītes apdzīvotības (p , me) PZT kubiskā fāzē dažādiem Zr (Ti) koncentrācijām.

Saite	0.0	0.125	0.25	0.375	0.5	0.625	0.75	0.875	1.0
Pb – O	16	16	18	22	26	32	34	34	36
Ti – O	96	118	110	106	110	104	108	106	–
Zr – O	–	78	80	92	88	98	94	102	100
O – O	-50	-46	-46	-42	-40	-36	-34	-22	-20

Tabula 4. Aizliegtas zonas platums (eV) dažādiem Zr (Ti) koncentrācijām PZT cietā šķīdumā kubiskā fāzē.

0.0	0.125	0.25	0.375	0.5	0.625	0.75	0.875	1.0
2.85	3.00	3.33	3.37	3.60	3.66	3.70	3.75	3.79

Visos gadījumos, aizliegtas zonas platums kubiskā PZT cietā šķīdumā palielinās ar Zr koncentrācijas palielināšanu. DOS analīze ļāva mums izveidot PZT atomu orbitālus ieguldījumus uz valences un vadāmības zonām. Dominējošo ieguldījumu valences zonas augstajai daļai dot O ($2p$) stāvokļi (kā arī Pb ($6s$) pleci kuri atrodas valences zonas apakšā, kā arī salīdzinoši vāji un plaši Ti ($3d$) un Zr ($4d$) zonas). No otras puses, ieguldījums vadāmības zonas apakšējai daļai ir atkarīgs no Zr koncentrācijās: ieguldījumi no Ti ($3d$) stāvokļiem dominē intervālā $0 \leq x \leq 0.5$, no Zr ($4d$) - intervālā $0.5 < x \leq 0.875$ un beidzot no Pb ($6s$) - intervālā $0.875 < x \leq 1$.

Pateicības

Pētījums ir finansiāli atbalstīts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta Studentu un Jauno zinātnieku projekta Nr. SJZ2015/11 ietvaros.

Literātūra

- [1] R Bujakiewicz-Koronska, Ab initio calculations for the tetragonal $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$, *Computational Materials Science* 2013 **77** 399–402
- [2] A. Gopeyenko, S. Piskunov, and Yu.N. Shunin, The atomic and electronic structure of pure and defective PbZrO_3 *Computer Modelling and New Technologies* 2006 **10**(4) 7-16
- [3] S. Piskunov, A. Gopeyenko, E.A. Kotomin, Yu.F. Zhukovskii, and D.E. Ellis, Atomic and electronic structure of perfect and defective PbZrO_3 perovskite: hybrid DFT calculations of cubic and orthorhombic phases *Comput. Mater. Sci.* 2007 **41** p 195-201
- [4] <http://electronicstructure.wikidot.com/electronic-structures-of-pzt>
- [5] Balazs Kocsis, J. M. Perez-Mato, E. S. Tasci, G. de la Flor, M. I. Aroyo, A survey of the structural models proposed for $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ using mode analysis *J. Appl. Cryst.* 2014 **47** 1165–1179
- [6] R. Kagimura, D. J. Singh, *Ab initio* study of Pb antisite defects in PbZrO_3 and $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, *Physical Review B* 2008 **78** 174105
- [7] D. Millers, V. Dimza, L. Grigorjeva, M. Antonova, K. Smits, M. Livins, The electron beam induced short lived absorption in PLZT optical ceramics, *Optical Materials* **35**(5) 2013 1090–1094
- [8] A. Sternberg, L. Shebanovs, E. Birks, M. Tyunina, V. Zauls, Influence of Structure Ordering, Defects and External Conditions on Properties of Ferroelectric Perovskites *Defects and Surface-Induced Effects in Advanced Perovskites NATO Science Series* **77** 2000 341-353
- [9] Aleksejs Gopejenko, Ideāla un defektīva svina cirkonāta atomāra un elektroniskā struktūra: aprēķini no pirmajiem principiem, Maģistra darbs, 2007