

## **Аннотация.**

Оборудование ИВЦ НГУ использовалось для проведения квантовохимических расчетов для изучения структурной неупорядоченности и собственных дефектов в пьезоэлектрической керамике цирконата-титаната свинца  $\text{PbZrTi}_x\text{O}_3$  (PZT). Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (использовался пакет для квантовохимических расчетов VASP). Основные результаты: 1. Для составов цирконата-титаната свинца, богатых Zr, обнаружено частичное сохранение дальнего порядка в подрешетке катионов Zr, Ti, а именно: все структуры, входящие в модели для  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  и  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ , имеют выраженную тенденцию обладать одним и тем же расположением В-катионов; 2. Вакансии кислорода в цирконате-титанате свинца могут наблюдаться в различном химическом окружении (цепочки Ti-O-Ti, Zr-O-Zr, и другие конгломераты Zr и Ti); согласно результатам расчетов, не существует химического окружения, априори выгодного (по энергетическим соображениям) для образования и накопления  $V_{\text{O}}$ ; 3. Присутствие  $V_{\text{O}}$  вызывает сильную структурную релаксацию в PZT и может изменить направление вектора спонтанной поляризации  $P$ . Модуль вектора  $P$  при этом меняется на величину до 15 %.

## **Тема работы**

Изучение структурной неупорядоченности и собственных дефектов в пьезоэлектрической керамике цирконата-титаната свинца  $\text{PbZrTi}_x\text{O}_3$ .

## **Состав коллектива.**

Богданов Александр Иванович, научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, к.ф.-м.н., контактный адрес: alex.bogdanov2012@gmail.com

## **Информация о грантах, в рамках которых использовалось оборудование ИВЦ НГУ.**

-

## **Научное содержание работы.**

### **1. Постановка задачи**

Задача данного исследования – установление атомной структуры цирконата-титаната свинца на локальном уровне и исследование влияния собственных дефектов на его пьезоэлектрические свойства.

### **2. Современное состояние проблемы**

Цирконат-титанат свинца ( $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , PZT) и материалы на его основе по массовости применения являются сегодня самыми популярными пьезоэлектрическими материалами. Несмотря на это, два ключевых аспекта их свойств остаются дискуссионными с точки зрения науки, а именно: природа пьезоэффекта и атомная структура на локальном уровне.

Вопрос о том, какую симметрию на локальном уровне имеет цирконат-титанат свинца, исследовался долгое время. Первоначально PZT с высоким содержанием Ti (более 50 %) считался кристаллом исключительно тетрагональной сингонии, а с высоким содержанием Zr – ромбоэдрической. Посередине, при  $x \approx 0.52$ , наблюдался резкий переход от тетрагональной симметрии к ромбоэдрической. Сегодня общепринятой является точка зрения, что на локальном

уровне PZT практически всех составов обладает симметрией сравнительно низкой, отличной от групп тетрагональной или ромбоэдрической сингоний: к примеру, моноклинной. В дифракционных экспериментах структура PZT лучше всего подгоняется многофазными моделями, включающими фазы низкой симметрии наряду с высокой. Так, в «ромбоэдрической» области составов лучшие результаты показывает модель  $R3c + Cm$ , в «тетрагональной» -  $Cm + P4mm$ , в области так называемой морфотропной фазовой границы (при  $x \approx 0.52$ ) лучшие результаты достигаются для модели  $R3c + Cm + P4mm$ . Тем не менее, привлечение большого количества фаз делает расшифровку дифракционных данных неоднозначной, ввиду большого числа подгоночных параметров. Поэтому здесь появляются конкурирующие модели, которые дают схожее согласие с экспериментом. С другой стороны, предположение о том, что на локальном уровне симметрия PZT может быть весьма низкой, выглядит совершенно естественным – причина этого кроется в нарушении порядка в расположении Zr и Ti. Поэтому вопрос о том, какая структура реализуется в конкретных доменах на нанометровых масштабах, по-прежнему остается открытым. Сложность структуры делает расшифровку природы пьезоэлектрических свойств PZT весьма затруднительной, поскольку именно симметрия атомной структуры доменов является определяющим фактором для реализации пьезоэлектрических свойств. Понимание другого аспекта – влияния собственных дефектов (и вакансии кислорода  $V_O$  как наиболее распространенного дефекта в оксидных материалах) на функциональные свойства – так же затруднено из-за неоднозначности структуры.

### 3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

В рамках исследования цирконата-титаната свинца вычислительные ресурсы ИВЦ НГУ использовались для подбора вероятных атомных структур PZT и для исследования характеристик вакансий кислорода в этих структурах. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (пакет для квантовохимических расчетов VASP) с использованием обменно-корреляционного функционала PBEsol. Вероятные для PZT структуры отбирались следующим образом. Сначала в выбранной суперъячейке PZT моделировались всевозможные структуры, отличающиеся взаимным расположением Zr и Ti, направлением вектора поляризации, вариантами наклонов кислородных октаэдров. Для каждой структуры проводилась оптимизация геометрии. Затем для всех насчитывалась парная функция распределения частиц по расстояниям и далее линейная комбинация этих «расчетных» функций подгонялась под экспериментальные кривые PZT состава  $PbZr_{0.7}Ti_{0.3}O_3$ ,  $PbZr_{0.6}Ti_{0.4}O_3$  и  $PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ . Характеристики вакансий кислорода в PZT рассчитывались также для всевозможных неэквивалентных позиций в структурах, входящих в модель для PZT указанных составов со значительным вкладом ( $> 10\%$ ).

### 4. Полученные результаты

Во-первых, модели для керамик  $PbZr_{0.7}Ti_{0.3}O_3$ ,  $PbZr_{0.6}Ti_{0.4}O_3$ ,  $PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  оказались существенно многофазными, что в целом согласуется с экспериментальными результатами. Такое обилие фаз указывает на то, что основным фактором, определяющим локальную структуру PZT, является характер распределения катионов Zr, Ti по позициям В-катионов перовскитной структуры. Основной вклад в структуру керамик  $PbZr_{0.7}Ti_{0.3}O_3$ ,  $PbZr_{0.6}Ti_{0.4}O_3$ ,  $PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  приходится на долю триклинных и моноклинных структур.

Во-вторых, в керамиках  $PbZr_{0.7}Ti_{0.3}O_3$ ,  $PbZr_{0.6}Ti_{0.4}O_3$  были обнаружены указания на существование упорядоченности в расположении В-катионов. Эта упорядоченность проявляется в схожести шаблонов взаимного расположения В-катионов, входящих в структурные модели для PZT (для  $PbZr_{0.7}Ti_{0.3}O_3$  и  $PbZr_{0.6}Ti_{0.4}O_3$  любые два шаблона, представленные в модели, переводятся

один в другой за минимальное число замен Ti на Zr). Таким образом, нарушение дальнего порядка, по нашему мнению, определяется условиями синтеза: конечное время отжига (диффузионные процессы не успевают выровнять концентрации элементов), локальные отклонения термодинамических параметров от средних значений и другое. В керамике морфотропного состава  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  столь выраженной тенденции к упорядоченности в решетке В-катионов не было обнаружено.

В-третьих, атомные конфигурации, входящие в модели для  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ ,  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$  и  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ , сами по себе не являются исключительно хорошими пьезоэлектриками: к примеру, коэффициент  $e_{33}$  в рассчитанных структурах редко превышает значения в  $7 \text{ Кл/м}^2$ , при экспериментальном значении  $11.6 \text{ Кл/м}^2$ , полученном при 4 К. При этом у структуры  $0.25^{\text{II}}_1$ , которая, согласно нашим результатам, составляет около трети модели для  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  и  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ , коэффициент  $e_{33}$  составляет лишь  $6 \text{ Кл/м}^2$ . Мы полагаем, следовательно, что природа пьезоэффекта в цирконате-титанате свинца кроется не в особенностях структуры отдельных доменов, а заключена главным образом во взаимодействии между ними. Мы считаем, что основной вклад здесь может приходиться на долю движения доменных стенок и на пьезоактивность межзеренных границ. В таком случае многофазность моделей может объяснить высокие значения пьезоэлектрических характеристик материала через большое количество междоменных интерфейсов.

Касательно влияния  $V_{\text{O}}$  на функциональные свойства материала, было установлено, что вакансии кислорода в цирконате-титанате свинца могут проявляться в различном химическом окружении (цепочки Ti-O-Ti, Zr-O-Zr, и др), т.е. в рамках вышеупомянутых моделей не было установлено определенного химического окружения, энергетически более выгодного для образования и накопления  $V_{\text{O}}$ . Кроме того, присутствие  $V_{\text{O}}$  вызывает сильную структурную релаксацию в PZT и может привести к изменению направления вектора спонтанной поляризации  $P$ . Изменение магнитуды вектора  $P$  в некоторых структурах может при этом достигать 15 %.

## 5. Иллюстрации

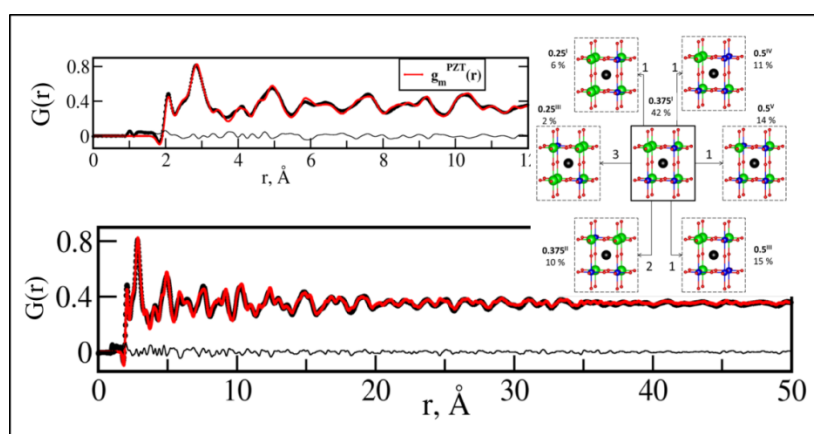


Рис. 1. Результаты подгонки структуры  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$  и частичное сохранение дальнего порядка в подрешетке Zr, Ti.

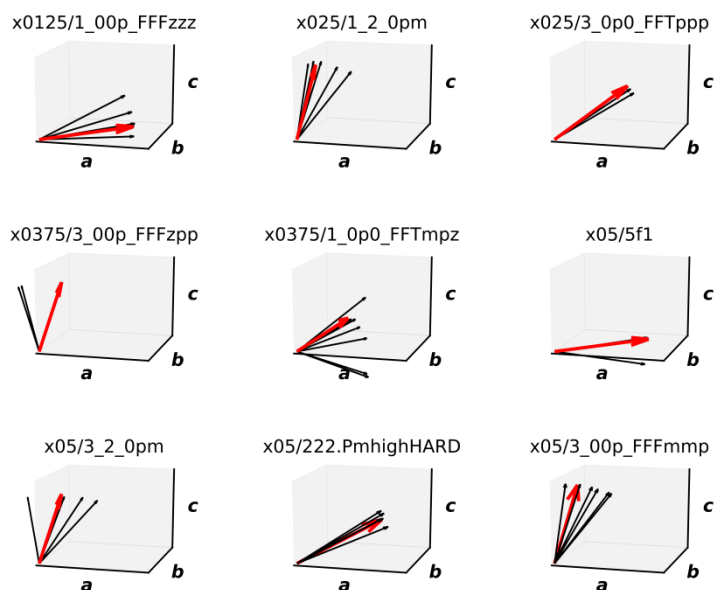


Рис. 2. Влияние вакансии кислорода на релаксацию вектора  $P$ . Красной стрелкой показано направление  $P$  в бездефектных структурах, черными – направление  $P$  в структурах, содержащих  $V_O$ . Каждая черная стрелка соответствует определенному положению  $V_O$  в элементарной ячейке.

#### Эффект от использования кластера в достижении целей работы.

На оборудование кластера была возложена часть исследований, включающая квантовохимические расчеты исследуемых материалов. Подобные расчеты не могут быть произведены на персональных машинах не только за приемлемое время, но и из-за высоких требований к количеству доступной оперативной памяти. Расчеты геометрии кристаллов, параметров электронной структуры проводились совместно на оборудовании ИВЦ НГУ и вычислительном кластере «Академик В.М. Матросов» Иркутского суперкомпьютерного центра СО РАН. Оборудование ИВЦ НГУ использовалось также для обработки полученных в расчетах данных (например, в параллельном режиме производился расчет парных функций распределения и подгонка дифракционных данных).

#### Перечень публикаций.

1. A. Bogdanov, A. Mysovsky, C. Pickard, A. Kimmel. Multiphase modelling of  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  structure. *Ferroelectrics*. – 2017. – V. 520. – P. 1.