

01;05

# *Ab initio* моделирование влияния примесных ионов Zr на атомную и электронную структуру BaTiO<sub>3</sub>

© А.Н. Чибисов

Институт геологии и природопользования ДвО РАН, Лаборатория керамического материаловедения,  
675000 Благовещенск, Россия  
e-mail: andreichibisov@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 25 февраля 2010 г.)

Теоретически исследовано влияние примесных ионов циркония на атомную и электронную структуру кубического титаната бария методом функционала электронной плотности и теории псевдопотенциалов. Показано, что ионы Zr наводят локальные искажения в решетке BaTiO<sub>3</sub>, при этом сами ионы циркония и титана не смещаются из своих идеальных положений и в целом структура соединений BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> остается кубической. Внедрение циркония в количестве до 37.5 at.% приводит к уширению запрещенной зоны на 0.18 eV.

## Введение

В последнее время благодаря своим интересным физическим и технологическим свойствам в оптоэлектронике все большее применение находят структурно-разупорядоченные полупроводники титанатов и цирконатов со структурой перовскита ABO<sub>3</sub> (где B = Ti, A = Ba, Pb, Sr, Zr и т.д.). Оптические свойства разупорядоченных полупроводников характеризуются наличием широкой зоны, отвечающей за их фотолюминесценцию [1]. Соединения BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BTZ) являются твердыми растворами, проявляющими параэлектрические или сегнетоэлектрические свойства в зависимости от их состава (x) и окружающей температуры [2]. При 0.25 ≤ x ≤ 0.5 данные материалы проявляют свойства, подобные типичным сегнетоэлектрикам-релаксаторам [3], характеризующиеся частотно-зависимой аномальностью диэлектрических свойств в широком диапазоне температур [4]. Кристаллическая структура BTZ при 0.25 ≤ x ≤ 0.5 остается кубической (с пространственной группой *Pm-3m*) при любых температурах [5], а при добавлении ионов циркония к титанату бария происходит изовалентное замещение ионов Ti<sup>4+</sup> → Zr<sup>4+</sup>, что должно приводить к наведению так называемых „упругих полей“ [4], которые могут влиять на смещение сегнетоэлектрически активных ионов Ti<sup>4+</sup> [6]. Анализ локальной структуры соединений BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> в окружении примесных атомов Zr методами рентгеновской дифракции и EXAFS-спектроскопии показывает [4], что данные методики дают различную структурную информацию. Согласно EXAFS-спектроскопии (Extended X-ray Absorption Fine Structure — метод протяженной тонкой структуры) расстояние между атомом циркония и его ближайшим соседом — кислородом — не зависит от содержания Zr и равно расстоянию Zr–O, полученному в чистом BaZrO<sub>3</sub>. Однако рентгеновская дифракция указывает на увеличение постоянной ячейки по закону Вегарда, т.е. объем элементарной ячейки линейно уве-

личивается от значения, соответствующего BaTiO<sub>3</sub>, до значения, соответствующего ячейке BaZrO<sub>3</sub> [4].

Одним из перспективных направлений использования пигментов на основе титаната бария является применение их в качестве терморегулирующих и отражающих покрытий, при этом замена легирующих добавок позволяет регулировать отражательную, а соответственно и термостабилизирующую, способность материала. По нашему мнению, все эти вопросы до конца не изучены и требуют более детального исследования. Поэтому данная работа посвящена теоретическому исследованию влияния ионов Zr на атомную и электронную структуру BaTiO<sub>3</sub> в структуре перовскита.

## 1. Метод и детали расчетов

В работе использовался пакет квантово-механических вычислений ABINIT [7], построенный на основе теории функционала электронной плотности и методе псевдопотенциалов. Псевдопотенциалы для атомов Ba, Ti и O конструировались с помощью программы fhi98PP [8], проверялись на отсутствие „ложных состояний“, а также на получение корректных данных для постоянной решетки и объемного модуля упругости для титаната бария.

Элементарная ячейка BaTiO<sub>3</sub> со структурой перовскита имеет кубическую сингонию с пространственной группой *Pm-3m* и количеством формульных единиц Z = 1 (рис. 1). Для моделирования элементарной ячейки использовался специальный набор k-точек (20k-точек) по схеме Монхроста–Пака [9]. Для расчета атомных структур, содержащих примесные атомы Zr, использовалась суперячейка Ba<sub>8</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>24</sub> (т.е. с удвоенным значением постоянной ячейки) с набором из 8 k-точек. Полноэлектронный расчет производился в приближении локальной плотности (LDA) без спиновой релаксации. Применение данного метода оправдано тем, что при внедрении ионов циркония в решетку BaTiO<sub>3</sub> соблюдается электронейтральность атомной системы, что не должно приводить к появлению дефектов в системе.

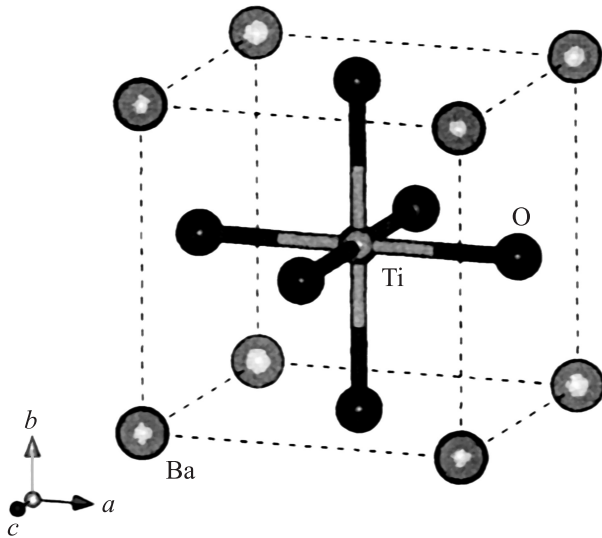


Рис. 1. Элементарная ячейка BaTiO<sub>3</sub>.

Кроме того, метод LDA дает более корректные данные по межатомным расстояниям, а соответственно и постоянным ячейки. Производилась полная релаксация атомной структуры со сходимостью полной энергии порядка  $3 \cdot 10^{-5}$  eV, а межатомные силы не превышали значения 0.008 eV/Å. Энергия обрезания плоских волн составляла 1088 eV.

## 2. Результаты расчетов и обсуждение

### 2.1. Атомная структура

Полноэлектронный расчет на элементарной ячейке титаната бария, в структуре перовскита, приводит к значению постоянной ячейки  $a = 3.965 \text{ \AA}$  с объемным модулем упругости  $B = 210 \text{ GPa}$ . Данные результаты хорошо совпадают с экспериментальными результатами  $a = 3.996 \text{ \AA}$  [10];  $B = 195 \pm 5 \text{ GPa}$  [11]. Анализ распределения электронов по оболочкам в чистом BaTiO<sub>3</sub> показывает, что ширина запрещенной зоны, при расчете элементарной ячейки с набором из 20  $k$ -точек, равна 2.28 eV. Для 40-атомной суперъячейки Ba<sub>8</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>24</sub>, с набором из 8  $k$ -точек, ширина запрещенной зоны  $E_g$  в точке  $\Gamma$  равна 1.91 eV, что хорошо согласуется с теоретическими данными: 1.88 [12] и 1.98 eV [13]. Экспериментальное значение ширины запрещенной зоны составляет 3.20 eV [14], полученное нами теоретическое значение  $E_g$  получается несколько заниженным из-за хорошо известных особенностей теории функционала электронной плотности.

Цирконий как четырехвалентный элемент замещает титан в решетке BaTiO<sub>3</sub>. Значения вводимых концентраций Zr составляли 25 и 37.5 at.%, причем распределение примесных ионов Zr по атомным позициям в суперъячейке Ba<sub>8</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>24</sub> соответствовало эксперимен-

тальным данным по EXAFS-спектроскопии [4]. Действительно, из [4] известно, что ионы циркония в решетке титаната бария располагаются как ближайшие соседи по отношению друг к другу по позициям Ti в октаэдрах TiO<sub>6</sub>. Поскольку цирконий обладает большим значением ионного радиуса по сравнению с титаном ( $r_{Zr}/r_{Ti} = 1.096$ ), то внедрение примеси Zr приводит к увеличению постоянной решетки, а соответственно и объема элементарной ячейки титаната бария. Введение 25 at.% циркония приводит к увеличению постоянной ячейки с 3.965 до 4.010 Å, а введение 37.5 at.% — до 4.034 Å. При этом в решетке BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> происходит локальное искажение структуры в окружении примесных ионов циркония. В чистом BaTiO<sub>3</sub> объем октаэдра TiO<sub>6</sub> составляет 10.391 Å<sup>3</sup>, а межатомное расстояние Ti–O равно 1.983 Å, что хорошо согласуется с результатами работы [4]. Октаэдры TiO<sub>6</sub> имеют идеальную структуру с равными ребрами. Отметим, что здесь и далее через NN (от *англ.* nearest neighbor) будем обозначать ближайший соседний октаэдр, а через NNN (от *англ.* next nearest neighbor) — следующий ближайший соседний октаэдр к октаэдру ZrO<sub>6</sub>, образуемому примесным атомом Zr (см. рис. 2).

Внедрение 25 at.% циркония (что соответствует наличию двух атомов Zr в суперъячейке Ba<sub>8</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>24</sub>) приводит к увеличению объема ближайшего соседнего октаэдра  $V_{NN}(\text{TiO}_6)$  до 10.435 Å<sup>3</sup>, а  $V_{NNN}(\text{TiO}_6)$  — до 10.621 Å<sup>3</sup> (табл. 1). Среднее значение межатомного расстояния Ti–O в октаэдрах NN составляет  $d = 1.986 \text{ \AA}$ , а в NNN  $d(\text{Ti-O}) = 1.997 \text{ \AA}$ . Степень искажения октаэдров TiO<sub>6</sub> и ZrO<sub>6</sub> при внедрении примесных атомов Zr в матрицу титаната бария можно характеризовать коэффициентом дисторсии  $D$ , который показывает усредненное изменение длины связи в октаэдрах при искажении их идеальной структуры [15]. Значение коэффициента  $D$

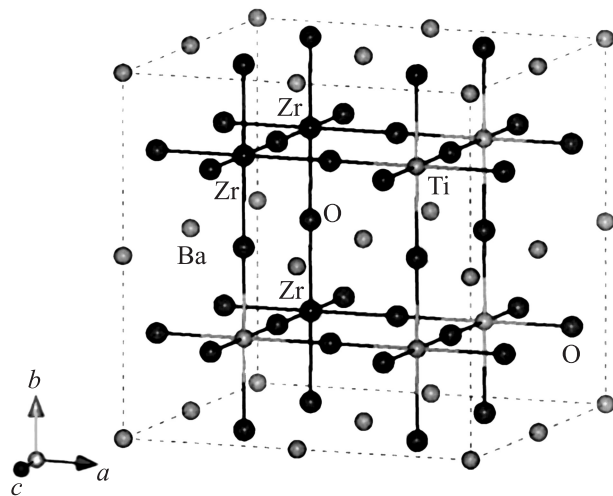


Рис. 2. Расположение NN- и NNN-октаэдров в суперъячейке Ba<sub>8</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>24</sub>.

**Таблица 1.** Параметры локального искажения в  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ :  $V$  — объем октаэдра,  $d$  — межатомное расстояние,  $D$  — коэффициент дисторсии

$\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$	$x = 0$	$x = 0.250$	$x = 0.375$
$V(\text{TiO}_6), \text{Å}^3$			
NN	10.391	10.435	10.486
NNN		10.621	10.733
$d(\text{Ti}-\text{O}), \text{Å}$			
NN	1.983	1.986	1.987
NNN		1.997	2.004
$D_{\text{TiO}_6}$			
NN	0	0.018	0.019
NNN		0.003	0.004
$V(\text{ZrO}_6), \text{Å}^3$			
NN	—	11.543	11.691
NNN		—	—
$d(\text{Zr}-\text{O}), \text{Å}$			
NN	—	2.054	2.062
NNN		—	—
$D_{\text{ZrO}_6}$			
NN	—	0.016	0.017
NNN		—	—

**Таблица 2.** Зависимость параметров элементарной ячейки  $a = b = c$  и объема  $V$  от содержания циркония в  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$

$x$	$a = b = c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
0	3.965	62.335
0.250	4.010	64.481
0.375	4.034	65.646

определяется как

$$D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|l_i - l_{av}|}{l_{av}},$$

где  $n = 6$  для октаэдра,  $l_i$  — расстояние от центрального атома в октаэдре до  $i$ -й вершины, а  $l_{av}$  — среднее значение длины связи в октаэдре. Таким образом, для чистого кубического титаната бария  $D = 0$ , а при внедрении 25 at.% Zr коэффициенты искажения NN- и NNN-октаэдров составляют  $D_{\text{NN}} = 0.018$ , а  $D_{\text{NNN}} = 0.019$ . Объемы октаэдров  $\text{ZrO}_6$  составляют  $11.543 \text{ Å}^3$ , а среднее межатомное расстояние  $\text{Zr}-\text{O}$  в них равно  $2.054 \text{ Å}$ .

При внедрении 37.5 at.% циркония (что соответствует наличию трех атомов Zr в суперъячейке  $\text{Ba}_8\text{Ti}_8\text{O}_{24}$ ) объем  $V_{\text{NN}}(\text{TiO}_6) = 10.486 \text{ Å}^3$ , а  $V_{\text{NNN}}(\text{TiO}_6)$  составляет  $10.733 \text{ Å}^3$ . Средние межатомные расстояния  $\text{Ti}-\text{O}$  в октаэдре NN практически равны расстояниям в таких же октаэдрах при  $x = 0.25$ . Таким образом, степень искажения октаэдров NN больше, чем NNN, поскольку октаэдры NN являются своеобразной „границей раздела“ между фазами  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$ . Что касается

октаэдров  $\text{ZrO}_6$ , то при внедрении 37.5 at.% циркония объемы окружающих октаэдров NN больше.

В целом результаты расчетов структурных характеристик системы  $\text{BaTiO}_3-\text{BaZrO}_3$  хорошо согласуются с экспериментальными результатами работы [4]. Авторы также наблюдали локальное искажение октаэдров  $\text{ZrO}_6$  и объясняли это искажение смещением ионов Zr на расстояния порядка  $0.07 \text{ Å}$  от их идеальных положений. Однако, согласно результатам настоящих расчетов, ионы Zr и Ti не смещаются из своих идеальных положений (соответствующих чистому  $\text{BaTiO}_3$ ), а наблюдается дисторсия кислородной подрешетки, причем тем сильнее ее искажения, чем больше концентрация примесных ионов Zr. Наблюдаются также смещения ионов Ba из своих идеальных позиций, причем эти смещения совершаются в плоскости, перпендикулярной линии связи двух соседних октаэдров  $\text{ZrO}_6$ .

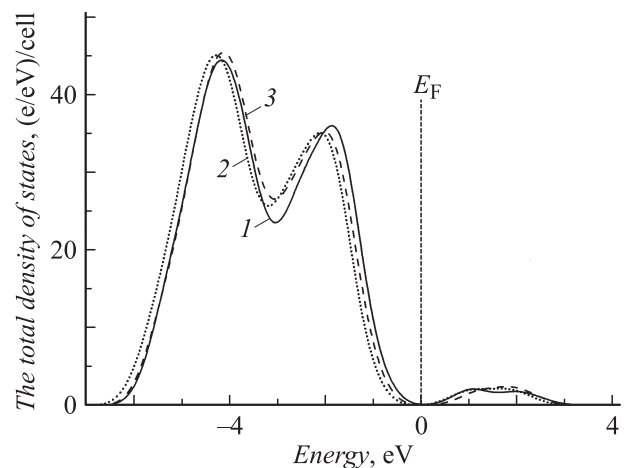
В табл. 2 приведены равновесные значения постоянных решеток и объема элементарной ячейки  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  с концентрацией примеси  $x = 0, 0.250$  и  $0.375$ .

## 2.2. Электронная структура

Внедрение атомов циркония в титанат бария не приводит к изменению количества валентных электронов в системе, что не должно сильно сказываться на изменении электронной структуры  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ .

Как ясно из рис. 3, характеризующего полную плотность электронных состояний для  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ , внедрение примесных атомов циркония приводит только к изменению ширины запрещенной зоны и практически не приводит к изменению распределения электронов по оболочкам в валентной зоне и зоне проводимости.

Таким образом, внедрение 25 at.% циркония приводит к увеличению ширины запрещенной зоны от 1.91 до 2.01 eV, а внедрение 37.5 at.% — увеличивает ширину запрещенной зоны до 2.09 eV. Данные результаты



**Рис. 3.** Полная плотность электронных состояний для  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ : 1 —  $x = 0$ ; 2 — 0.250; 3 — 0.375.  $E_F$  — уровень Ферми.

хорошо согласуются с экспериментальными данными работы [16], где авторы также наблюдали увеличение ширины запрещенной зоны при внедрении примесных ионов Zr.

При внедрении атомов циркония ковалентная связь, характерная для связи Ti–O, становится более ионной для Zr–O, что приводит к увеличению расстояний Zr–O по сравнению с расстояниями Ti–O. Из-за разности размеров ионов циркония и титана в позициях Zr локализуется больший электронный заряд, чем в позициях Ti (для чистого BaTiO<sub>3</sub>). Следовательно, для сохранения электронейтральности в решетке, заряды на атомах перераспределяются таким образом, что структура соединений BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (с  $0.25 \leq x \leq 0.5$ ) остается кубической, с пространственной группой *Pm-3m*, при любых температурах [5], несмотря на искажение локальной структуры октаэдров ZrO<sub>6</sub> и TiO<sub>6</sub>. В дальнейших наших работах будет показано, что данное разупорядочение, возникающее при внедрении ионов Zr, практически не приводит к изменению механических свойств соединений BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( $0.25 \leq x \leq 0.5$ ), в данной работе показано, как данная дисторсия решетки отражается на электронной структуре соединений BTZ.

## Заключение

Методом функционала электронной плотности и теории псевдопотенциалов проведено компьютерное моделирование влияния примесных ионов Zr на атомную и электронную структуру титаната бария в фазе перовскита. Показано, что ионы циркония наводят локальные искажения в решетке BaTiO<sub>3</sub>, приводят к дисторсии кислородных подрешеток в октаэдрах ZrO<sub>6</sub> и TiO<sub>6</sub> и смещению ионов кислорода и бария из своих идеальных положений (по сравнению с чистым BaTiO<sub>3</sub>). Однако при этом ионы циркония и титана не смещаются из своих идеальных положений и в целом структура соединений BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> остается кубической несмотря на локальные искажения в решетке.

Анализ плотности электронных состояний показывает, что внедрение примеси Zr в количестве до 37.5 at.% приводит к уширению запрещенной зоны на 0.18 eV.

Автор выражает благодарность руководству Вычислительного центра Дальневосточного отделения РАН за предоставленный доступ к вычислительному кластеру.

## Список литературы

- [1] *Moreira M.L., Gurgel M.F.C., Mambrini G.P.* et al. // J. Phys. Chem. A. 2008. Vol. 112. P. 8938.
- [2] *Anicete-Santos M., Cavalcante L.S., Orhan E.* et al. // Chem. Phys. 2005. Vol. 316. P. 260.
- [3] *Горев С., Бондарев В.С., Флеров И.Н.* // ФТТ. 2005. Т. 47. С. 2212.
- [4] *Laulhé C., Hippert F., Kreisel J.* et al. // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 74. P. 014106.
- [5] *Sciau P., Calvarin G., Ravez J.* // Solid State Commun. 2000. Vol. 113. P. 77.
- [6] *Farhi R., Marssi M., Simon A., Ravez J.* // Eur. Phys. J. B. 2000. Vol. 18. P. 605.
- [7] <<http://www.abinit.org/>>
- [8] *Fuchs M., Scheffler M.* // Comp. Phys. Commun. 1999. Vol. 119. P. 67.
- [9] *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13. P. 5188.
- [10] *Milsui T., Nomura S.* Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. NY: Landolt-Bornstein III, 1981. Vol. 16.
- [11] *Fischer G.J., Wang Z., Karato S.* et al. // Phys. Chem. Miner. 1993. Vol. 20. P. 97.
- [12] *Khenata R., Sahnoun M., Baltache H.* et al. // Solid State Commun. 2005. Vol. 136. P. 120.
- [13] *Piskunov S., Heifets E., Eglitis R.I.* et al. // Compt. Mater. Sci. 2004. Vol. 29. P. 165.
- [14] *Wemple S.H., Didomenico M., Camlibel I.* // J. Phys. Chem. Solids. 1968. Vol. 29. P. 1797.
- [15] *Baur W.H.* // Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci. 1974. Vol. B30. P. 1195.
- [16] *Wu D., Sciau Ph., Schamm S.* et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. Vol. 40. P. 4701.