$PbZrO_3$(110)极化表面指向合成的理论探索

钟世川†

中国科学院合肥物质科学研究院,合肥,230031

收稿日期:2019-05-28;接收日期:2019-05-31

【摘要】 锆钛酸铅薄膜材料由于其优异的性能被广泛应用于介电和压电材料领域,尽管在材料中有诸多应用,但是目前锆钛酸铅材料的极化表面指向合成技术依然不够成熟.因此本文通过第一性原理方法对 $PbZrO_3$(110)表面开展了理论研究,计算了(110)极化表面的原子结构和电子结构,得到了稳定化相图.计算的结果表明,计量比表面是通过改变电子结构满足极化补偿,非计量比表面则是通过自掺杂满足极化补偿.在铅和氧含量均较低的合成条件下,PbZrO(110)终结面可以稳定合成;在铅和氧含量都很高或者铅含量很低、氧含量较高的条件下,O_2(110)终结面可以稳定合成;在其它条件下,合成的计量比(110)表面容易转化为(001)面,但是可以通过表面自掺杂的方式保证部分条件下(110)表面稳定性.

关键词: 指向合成,第一性原理,(110)极化表面,极化补偿机理

PACS: 77.84.-s, 77.55.hj, 73.20.-r, 73.20.At

DOI: 10.13380/j.ltpl.2019.02.004

First Principle Study on the Synthesis of $PbZrO_3$(110) Polarized Surface

ZHONG Shichuan†

Hefei institutes of physical science, Chinese Academy of sciences, Hefei, 230031

Received date: 2019-05-28; accepted date: 2019-05-31

【Abstract】 $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT) thin films are widely used in dielectric and piezoelectric materials because of their excellent properties. Although there are many applications in different fields, PZT polarization surface pointing synthesis technology is still not mature enough at present. Here, the atomic and electronic structures of the polarized surface of $PbZrO_3$(110) are calculated by first principle method, and the stable phase diagram are obtained. The calculated results show that the stoichiometric surface is satisfied with polarization compensation by changing the electronic structure, while the nonstoichiometric surface is satisfied by self-doping. PbZrO (110) terminal surface could be synthesized stably under the condition of low lead and oxygen content, while the O_2 (110) terminal surface may be synthesized stably under the condition that the lead and oxygen content is very high or the lead content is very low, and the oxygen content is high. Under other conditions, the synthesized (110) surface maybe easily transformed into (001) surface, but the surface stability of (110) can be guaranteed by surface self-doping.

Keywords: Directional synthesis, First principle method, (110) metrological surface, Polarity compensation mechanism

PACS: 77.84.-s, 77.55.hj, 73.20.-r, 73.20.At

DOI: 10.13380/j.ltpl.2019.02.004

Reference method: ZHONG Shichuan, Low. Temp. Phys. Lett. **41**,0103 (2019)

† zschuan@issp.ac.cn

1 引　　言

锆钛酸铅压电陶瓷($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$,PZT)由于其优异的压电和介电性能受到广泛关注,同时许多研究表明,一些特殊的物理化学性能往往出现在PZT材料的表面或者界面处,例如汗等人通过脉冲激光技术,在$SrTiO_3$衬底上生长了一层60 nm厚的$Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$薄膜,首次完成对负电容直接测量;杨等人通过合成PZT(001)表面,制作成能量采集器器件在0.15G加速度下有高达1.2 mW转化效率[7];郑等人通过溶胶凝胶法在氧化铟锡包覆石英上沉积了厚度为300 nm的$Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$薄膜,将最大光电转换效率提高到了0.42%;宋等人发现,聚晶($MAPbI_{(3)}$)薄膜与PZT接枝时,材料的压电系数增加了10倍以上.因此PZT陶瓷表面研究成为目前颇受关注研究热点之一.

但是,研究发现当钙钛矿表面原子沿着(110)和(111)方向堆积时,在垂直表面方向上会形成较大的宏观偶极,导致表面能发散从而使得表面不稳定,这给实验指向合成带来不小阻力[11,12],同时研究发现PZT表面中的Pb-O共价键会降低表面的稳定性,因此要指向合成出稳定的PZT极化表面难上加难.

然而,理论研究发现当极化表面电荷符合某种特殊条件时能够降低其宏观偶极,被称之为极化补偿机理[16].因此本文通过第一性原理方法对立方相$PbZrO_3$(110)极化表面开展了理论研究,计算了极化表面的原子结构和电子结构,得到了极化表面的稳定化相图,结合极化补偿机理解释了其稳定化机理,给实验指向合成$PbZrO_3$(110)极化表面提供了理论指导.

2 研究方法

2.1 极化表面以及极化补偿机理

根据经典静电学理论,晶体表面的稳定性取决于表面重复结构单元在垂直于表面方向上的电荷分布[12].为了判别表面的稳定性,泡利在1975年提出了一种描述极化表面性质的静电势总和的物理量,定义为Madelung势[17].当亚晶格电荷为q时,在垂直表面距离z处的静电势$V(z)$可以表示为

$$V(z)=(2p/A)qz \tag{1}$$

其中A表示单元胞的平面面积.从上式中我们可以发现,如果将表面视为无限重复结构单元的叠加,那么随着z的增大,表面静电势会逐渐增大,在垂直于重复单元结构的方向上就会存在一个较大的宏观偶极,这就是表面不稳定的缘由[12].

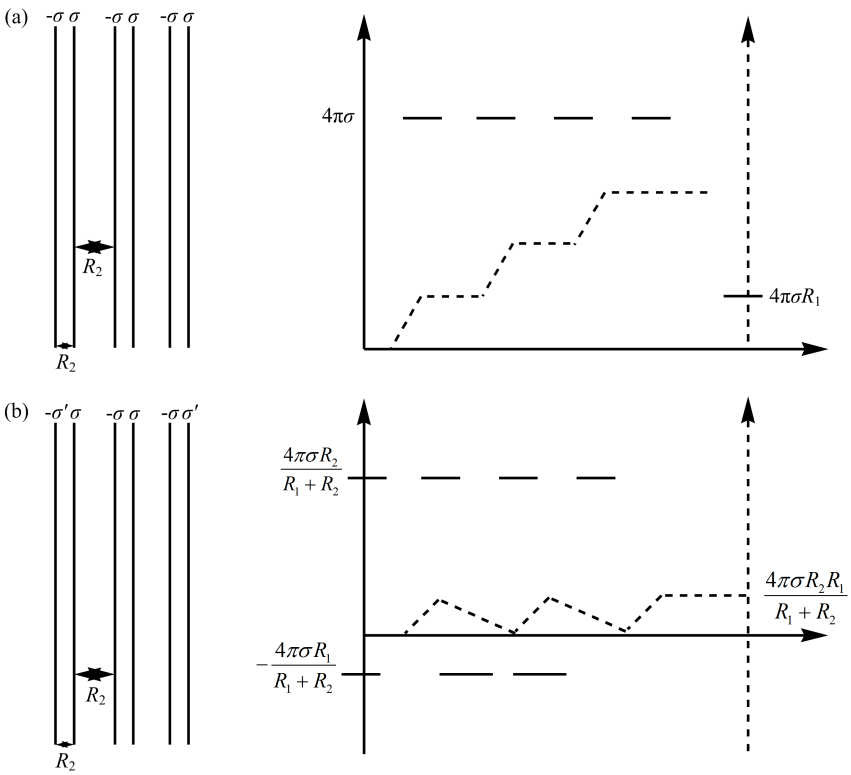


图1　不同条件下表面静电势 (a)正常情况 (b)满足极化补偿条件时

Fig. 1　Electrostatic potential of surface under different conditions (a)normal condition (b)polarization compensation condition

根据静电学理论得到的极化表面的宏观偶极如图 1(a)所示. 重复单元中阴阳离子层所带电荷分别为$\pm\sigma$,其中 R_1 为重复单元内层间距,R_2 为重复单元之间的间距,每个重复单元的偶极矩为

$$M = sR_1 \tag{2}$$

其中,s 代表层电荷中心所带电量.

总的偶极矩为

$$M = NsR_1 \tag{3}$$

静电势能为

$$V = 2pNR_1s^2 \tag{4}$$

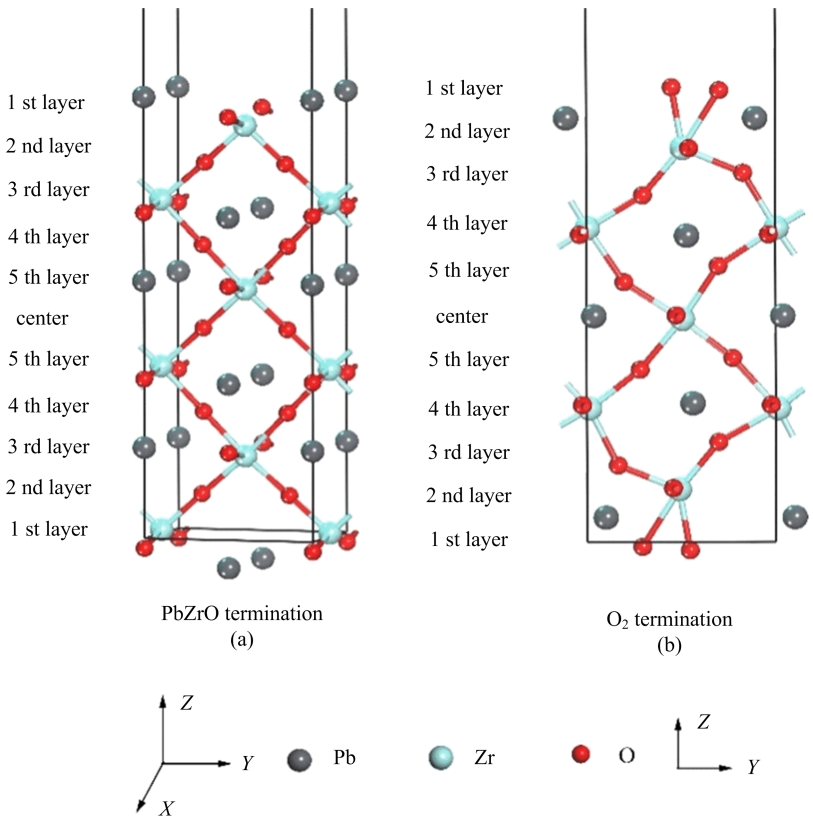
当 N 值(重复单元的层数)逐渐增大时,宏观偶极随之增大,导致表面变得更加不稳定. 极化表面的不稳定性给相关研究带来了不小的阻碍. 然而,在后续的研究中发现,当极化表面的表面层电荷处于某种特殊条件时,可以消除表面的宏观偶极,从而使表面能够稳定存在[16]. 如图 1(b)所示,当特定外层电荷密度值为 $\sigma' = \sigma R_2/(R_1 + R_2)$ 时,总的偶极矩 $M = \sigma R_1R_2/(R_1 + R_2)$,此值将不再与原子层厚度有关,即原本单调递增的静电势因此得到抑制. 当表面上 m 个原子层的电荷密度得到改变,第 $m+1$ 层的电荷密度接近于体相值($|\sigma_j| \neq \sigma$, $|\sigma_{m+1}| = \sigma$, $1 \leqslant j \leqslant m$)时,极化补偿的静电条件可以写为:

$$\sum_{j=1}^{m}\sigma_j = -\frac{\sigma_{m+1}}{2}\left[(-1)^m - \frac{R_2 - R_1}{R_2 + R_1}\right] \tag{5}$$

当表面为立方相时,则 $R_2 = R_1$,那么上式可以简化为 $\sum_{j=1}^{m}\sigma_j = -\frac{\sigma_{m+1}}{2}(-1)^m$,即外层 m 层总电荷等于 $m+1$ 层体相层电荷一半时,即可满足极化补偿条件. 因此,调整极化表面外层电荷是表面稳定化关键途径.

2.2 计算参数

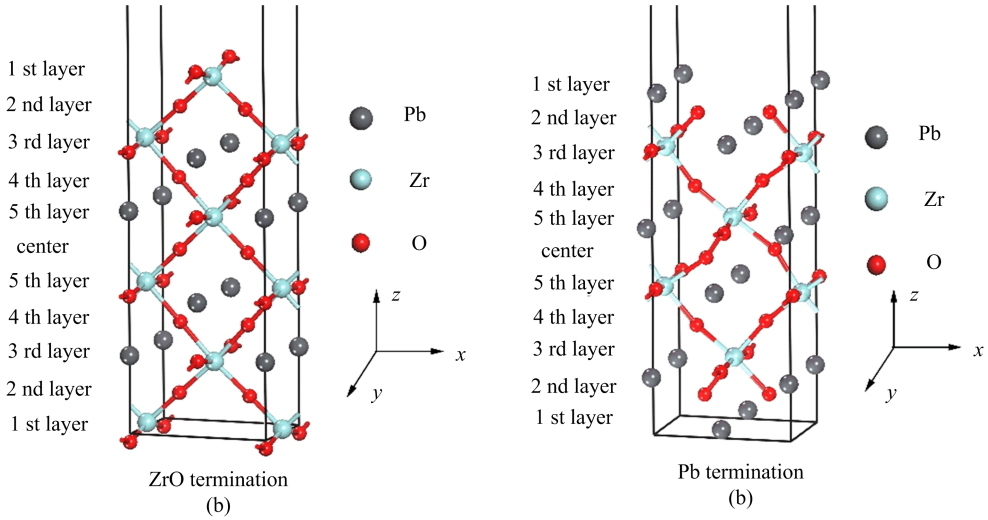
本文主要运用 material studio 软件包中的 CASTEP 模块,采用第一性原理密度泛函计算方法研究了立方相 $PbZrO_3$(110)极化表面原子结构和电子结构,包括原子弛豫,电子能带,态密度等. 其中计算过程采用 GGA-PW91 泛函,计算赝势选择超软赝势 USP,平面波截断能量选择为 380 eV,计算所用 k 点为 6×6×6,计算用表面模型选择 11 层.



(a)PbZrO(110)终结面;(b)O_2(110)终结面

图 2 优化后的 $PbZrO_3$(110)化学计量表面的结构

Fig. 2 Optimizated (110)stoichiometric terminations of $PbZrO_3$



(a)ZrO(110)终结面;(b)Pb(110)终结面

图 3　优化后的 $PbZrO_3$(110)化学非计量表面的结构

Fig. 3　Optimizated (110) nonstoichiometric terminations of $PbZrO_3$

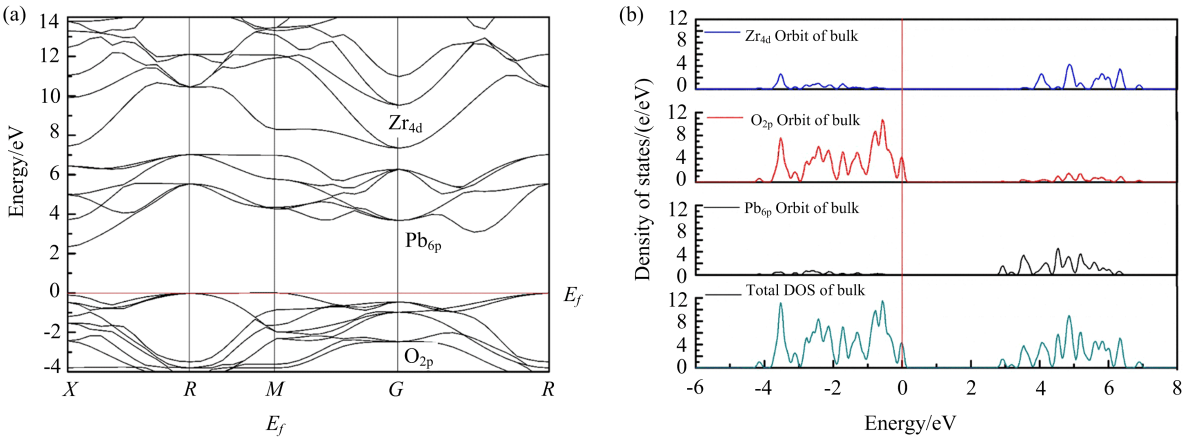


图 4　(a) $PbZrO_3$ 体相能带图;(b) $PbZrO_3$ 体相态密度图

Fig. 4　(a)Band structure of $PbZrO_3$ bulk crystal;(b)Density of state of $PbZrO_3$ bulk crystal

3　研究结果与讨论

3.1　极化表面模型结构

立方相 $PbZrO_3$ 沿(110)方向切割可以得到 PbZrO 和 O_2 两个互补的终结面. 由于切割后表面原子的计量比并没有发生改变,所以我们称之为计量比表面. 此外,我们参照极化补偿机理构建了自掺杂的 Pb、ZrO 终结面,因为它们的表面原子计量比发生了改变,所以我们把它们定义为非计量比表面. 以上两类表面几何优化后的结构图如图 2 和图 3 所示,其中第 6 层视为体相中间层,上下各 5 层为表面层. 从图中可以发现,PbZrO 终结面和 ZrO 终结面的原子弛豫不大,O_2 终结面和 Pb 终结面原子发生较大的弛豫,锆氧八面体出现大幅度旋转,这属于典型的姜—泰勒效应.

3.2　极化表面电子结构

根据极化补偿机理,表面满足外层总电荷等于体相电荷一半即可消除偶极,因此我们计算了以上终结面的 Mulliken 电荷如表 1 和表 2 所示. 从表中我们发现 4 个终结面电荷均满足极化补偿条件(分别为 0.80e、−0.82e、0.85e、0.82e,体相层电荷为 1.66e),每个终结面的第一层电荷均发生了较大的变化,为了进一步研究各个终结面的极化补偿机理,我们计算了体相和极化表面的能带和态密度图,结

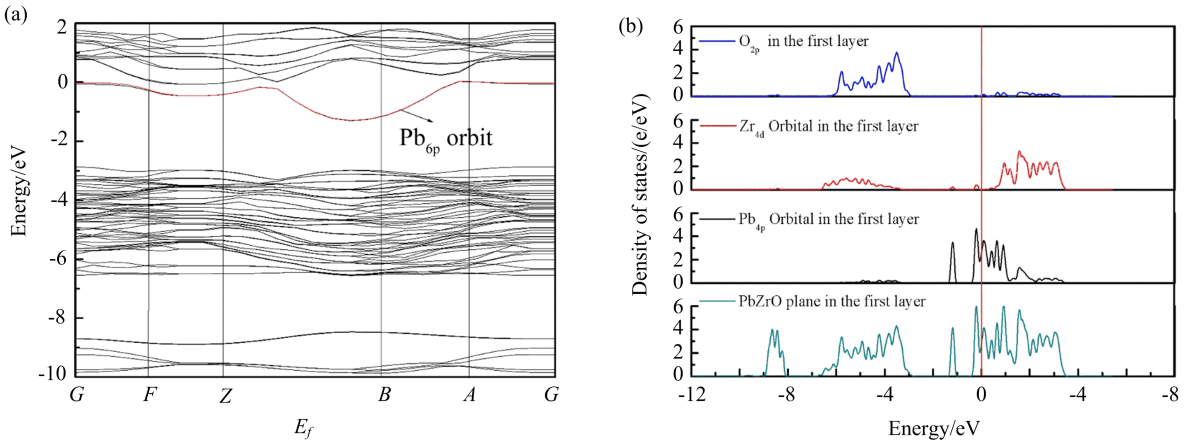


图 5 (a)PbZrO(110)表面的能带图;(b) PbZrO(110)表面的态密度图

Fig. 5 (a) Band structure of PbZrO(110) termination;(b) Density of state of PbZrO(110) termination

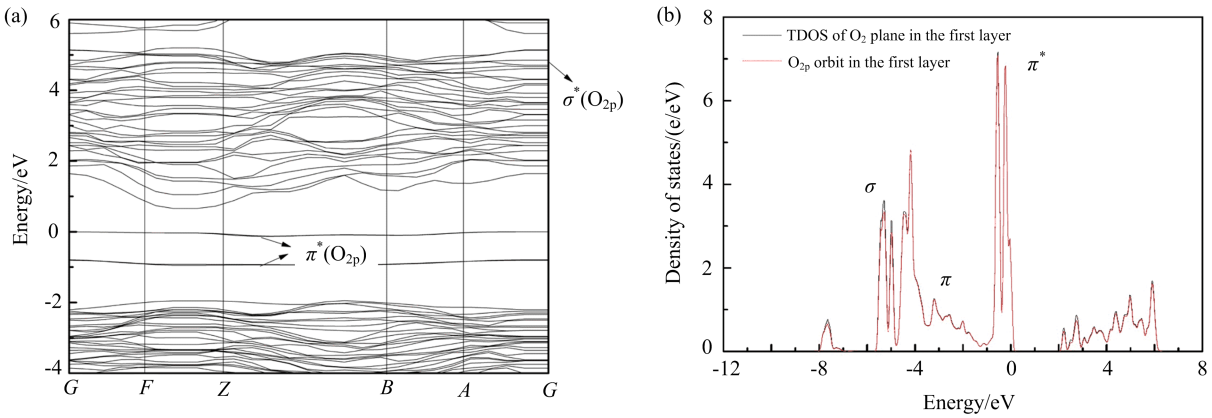


图 6 (a)O_2(110)表面的能带图;(b) O_2(110)表面的态密度图

Fig. 6 (a) Band structure of O_2(110) termination;(b) Density of state of O_2(110) termination

合 Mulliken 电荷分析各个终结面的补偿机理.

PbZrO(110)终结面的能带和态密度图如图 5 所示,与体相能带结构(图 4)相比,PbZrO 终结面电子结构发生了很大变化,费米能级附近有表面态填充,能带整体下移,整个终结面呈金属性,根据 PDOS 图中可以指认表面态为 Pb 的 6p 轨道,说明 Pb 的 6p 轨道有电子填充,这与 Mulliken 电荷数据相吻合(第一层 Pb 原子电荷由体相的 1.42e 减小到 0.18e),正是这种表面态电荷填充使得 PbZrO 终结面的表面总电荷减小,从而满足了极化补偿条件.

而与 PbZrO 互为互补终结面的 O_2 终结面,根据电荷守恒定律,O_2 终结面应当失去一部分电子,能带整体上移,整个终结面也呈金属性. 出于意料的是,O_2 终结面尽管失去部分电子但依然保持半导体性质,能带和态密度如图 6 所示. 与体相的能带结构相比,O_2 终结面在费米能级附近有两处定域性非常强的轨道,根据 PDOS 指认为 O 的 2p 轨道,从图 2 中 O_2 终结面结构图中我们可以发现,O_2 终结面第一层两个 O 原子距离非常近(1.51 Å),同时这两个氧原子电荷也非常接近(由体相 −0.83e 减小为 −0.44e 和 −0.52e),这说明这两个氧原子形成了 O_2^{2-} 过氧键,这类结构在之前 $PbTiO_3$(110)等极化表面文章中也有报道. 因此,O_2 终结面极化补偿是通过形成过氧键来实现的.

图 7 为非计量比表面 ZrO 和 Pb 终结面的态密度图,与体相相比虽然两个终结面的第一层电荷有较大变化,但是非计量比表面电子结构没有太大变化,均为半导体性,这只是由于改变表面计量比导致的电荷变化,因此我们认为非计量比表面极化补偿是通过本身自掺杂来实现的.

表 1　$PbZrO_3$(110)计量比终结面的 Mulliken 原子电荷(e)和层电荷差(Δe)

Table 1　Mulliken charges (e)[a] and layer excess charges (Δe) for $PbZrO_3$ stoichiometric termination

Layers	PbZrO termination				O_2 termination				
	Pb	Zr	O	Δe[a]	Pb	Zr	O		Δe
1	0.18	1.07	−0.80	−1.21	—	—	−0.44	−0.52	0.70
2	—	—	−0.74	0.18	0.99	1.45	−0.83	—	−0.05
3	1.34	1.31	−0.83	0.16	—	—	−0.81	—	0.04
4	—	—	−0.85	−0.04	1.30	1.27	−0.82	—	0.09
5	1.35	1.19	−0.83	0.05	—	—	−0.85	—	−0.04
6	—	—	−0.80	0.06	1.37	1.24	−0.84	—	0.11
Bulk	1.42	1.07	−0.83	1.66	1.42	1.07	−0.83	—	1.66
Sum[b]	0.80	—	—	—	−0.82	—	—	—	—

[a] Δe: layer excess charge relative to bulk plane ($e_{layer}-e_{bulk\text{-}plane}$); [b] Sum is the total charge of five outer layers.

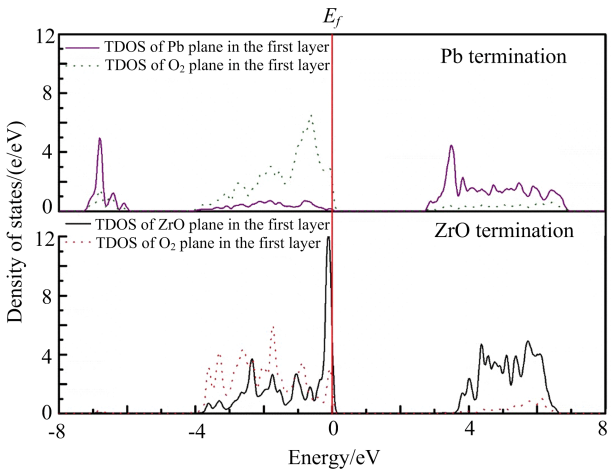


图 7　非计量比表面态密度图

Fig. 7　Density of state of nonstoichiometric termination

3.3　稳定化相图

为了分析 $PbZrO_3$(110)极化表面在合成过程中的稳定性,我们计算了相关稳定化相图如图 8 所示,相图中包含 6 个相,分别是 PbZrO(110)、O_2(110)、Pb(110)、ZrO(110)、PbO(001)、ZrO_2(001)六个终结面,横坐标为 Pb 的化学势 Δu_{pb},纵坐标为 O 的化学势 Δu_o,根据 ABO_3 钙钛矿生成能和凝聚相要求,Δu_{pb} 的取值范围在(−14.45 eV, 0 eV),Δu_o 的取值范围在(−4.82 eV, 0 eV).从图 8 中我们可以发现,O_2(110)终结面的相图区域总共三块,分别是 $\Delta u_o+\Delta u_{pb}\in$(−1.16 eV, 0 eV)、$\Delta u_o\in$(−0.15 eV,0 eV),$\Delta u_{pb}\in$(−3.15 eV,−3.35 eV)和整个相图左侧最大一部分面积;PbZrO(110)终结面的相图区域在相图底部天蓝色区域;Pb(110)终结面的相图区域分别是 $\Delta u_o+\Delta u_{pb}\in$(−3.3 eV,−2.38 eV)和天蓝色和紫色之间蓝色区域;ZrO(110)终结面的相图区域为 $\Delta u_o+\Delta u_{pb}\in$(−4.35 eV,−3.7 eV);$ZrO_2$(001)终结面的相图分别在 $\Delta u_o+\Delta u_{pb}\in$(−3.7 eV,−3.3 eV)和 $\Delta u_o+\Delta u_{pb}\in$(−4.61 eV,−4.35 eV)区域;PbO(001)终结面的相图区域为 $\Delta u_o+\Delta u_{pb}\in$(−2.38 eV,−1.16 eV).

根据以上分析,我们可以得出:O_2(110)终结面在铅和氧含量均很高的条件下可稳定合成,同时在铅含量很低,氧含量较高的条件下亦可稳定合成;PbZrO(110)终结面在铅和氧含量均较低的条件下可以稳定合成;在其它合成条件下,合成的(110)终结面容易向(001)终结面转变,但是在一定条件下可以通过化学自掺杂的方式来使其稳定.

表 2　$PbZrO_3$(110)非计量比终结面的 Mulliken 原子电荷(e)和层电荷差(Δe)

Table 2　Mulliken charges (e)[a] and layer excess charges (Δe) for $PbZrO_3$ nonstoichiometric termination

Layers	Pb termination				ZrO termination				
	Pb	Zr	O	Δe	Pb	Zr	O		Δe
1	0.84			−0.82	—	1.30	−0.83	—	−1.19
2	—	—	−0.86	−0.06	—	—	−0.75	−0.75	0.16
3	0.93	1.44	−0.83	−0.12	1.28	1.35	−0.83	—	0.14
4	—	—	−0.83	0.03	—	—	−0.85	−0.85	−0.04
5	1.34	1.31	−0.83	0.16	1.35	1.23	−0.83	—	0.09
6	—	—	−0.85	−0.04	—	—	−0.80	−0.80	0.06
Bulk	1.42	1.07	−0.83	1.66	1.42	1.07	−0.83	—	1.66
Sum	0.85	—	—	—	0.82	—	—	—	—

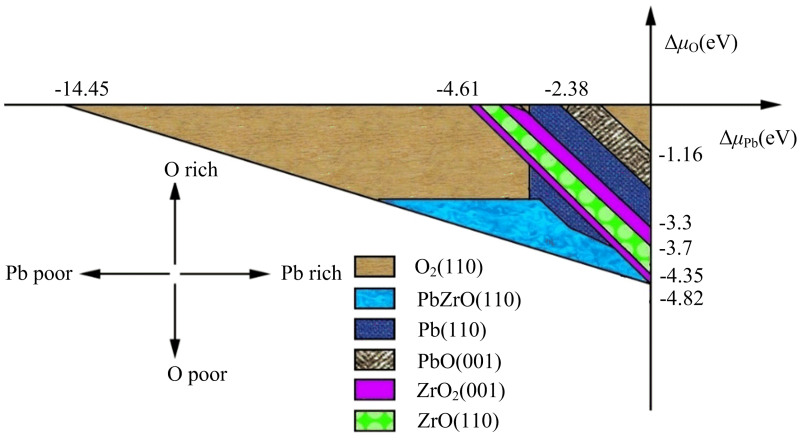


图 8　$PbZrO_3$(110)和(001)表面稳定区域示意图

Fig. 8　Stability area diagram of $PbZrO_3$(110) and (001) surfaces

4　结　　论

本文计算了 $PbZrO_3$(110) 4 个极化表面的电子结构和包括 2 个(001)表面在内的稳定化相图,分析极化表面的稳定化机理,给实验合成极化表面提供了理论指导. 从计算结果中我们可以得出结论:PbZrO(110)表面是通过表面态填充满足极化补偿,O_2(110)表面则是形成了 O_2^{2-} 过氧键,非计量比表面是通过本身自掺杂来满足极化补偿条件. 在合成条件方面,选择铅和氧含量均很高或者铅含量很低、氧含量较高的条件下即可稳定合成 O_2(110)极化表面;PbZrO(110)极化表面的稳定合成条件则是铅和氧含量均较低的条件下;在其它条件下,极化表面容易向(001)相转变,可以选择自掺杂的方式使其在部分条件下稳定.

参　考　文　献

[1] K. I. Park, J. H. Son, G. T. Hwang, C. K. Jeong, J. Ryu, M. Koo, I. Choi, S. H. Lee, M. Byun, Z. L. Wang, K. J. Lee, *Adv Mater*, **26** (2014), 2514.

[2] A. I. Khan, K. Chatterjee, B. Wang, S. Drapcho, L. You,

C. Serrao, S. R. Bakaul, R. Ramesh, S. *Salahuddin*, *Nat Mater*, **14** (2015), 182.

[3] Y. J. Ko, D. Y. Kim, S. S. Won, C. W. Ahn, I. W. Kim, A. I. Kingon, S. H. Kim, J. H. Ko, J. H. Jung, *Acs Applied Materials & Interfaces*, **8** (2016), 6504.

[4] T. D. Zhang, W. L. Li, W. P. Cao, Y. F. Hou, Y. Yu, W. D. Fei, *Applied Physics Letters*, **108** (2016), 5.

[5] G. H. Feng, W. M. Tseng, *Ieee Sensors Journal*, **18** (2018), 9736.

[6] Y. Song, L. W. Li, Y. Q. Chen, F. Z. Li, W. W. Qu, H. M. Wu, A. S. Yerramilli, T. L. Alford, H. W. Zheng, *Journal of Sol — Gel Science and Technology*, **87** (2018), 285.

[7] H. G. Yeo, T. Xue, S. Roundy, X. Ma, C. Rahn, S. Trolier —McKinstry, *Advanced Functional Materials*, **28** (2018),

[8] T. D. Zhang, W. L. Li, Y. Yu, M. Wang, J. He, W. D. Fei, *Journal of Alloys and Compounds*, **731** (2018), 489.

[9] F. G. Zheng, P. Zhang, X. F. Wang, W. Huang, J. X. Zhang, M. R. Shen, W. Dong, L. Fang, Y. B. Bai, X. Q. Shen, H. Sun, J. H. Hao, *Nanoscale*, **6** (2014), 2915.

[10] J. F. Song, Z. Y. Xiao, B. Chen, S. Prockish, X. G. Chen, A. Rajapitamahuni, L. Zhang, J. S. Huang, X. Hong, *Acs Applied Materials & Interfaces*, **10** (2018), 19218.

[11] C. Noguera, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **12** (2000), R367.

[12] P. W. Tasker, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **12** (1979), 4977.

[13] Y. X. Wang, *Physica status solidi (b)*, **244** (2007), 602.

[14] Y. X. Wang, M. Arai, T. Sasaki, C. L. Wang, W. L. Zhong, *Surface Science*, **585** (2005), 75.

[15] G. X. Zhang, Y. Xie, H. T. Yu, H. G. Fu, *Journal of Computational Chemistry*, **30** (2009), 1785.

[16] A. Cardin, B. Wessler, C. Schuh, T. Steinkopff, W. F. Maier, *Journal of Electroceramics*, **19** (2007), 267.

[17] D. E. Parry, *Surface Science*, **49** (1975), 433.

[18] Y. Xie, H. T. Yu, G. X. Zhang, H. G. Fu, J. Z. Sun, *The Journal of Physical Chemistry C*, **111** (2007), 6343.

[19] F. Bottin, F. Finocchi, C. Noguera, *Physical Review B*, **68** (2003), 035418.