

Abstract

Project Code: MRG5280199

Project Title: Crystal structure study of $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ by density functional theory

Investigator: Dr. Malliga Suewattana E-mail Address : smsw@mahidol.ac.th

Department of Physics, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok

Dr. David J Singh E-mail Address : singhdj@ornl.gov

Material Science and Technology division, Oak Ridge National Laboratory,
Oak Ridge, TN USA

Prof. Sukit Limpijumnong E-mail Address : konesarn@gmail.com

School of Physics, Suranaree University of Technology and National
Synchrotron Research center, Nakhon Ratchasima 30000

Project Period: 15 March 2008 to 15 September 2011

Piezoelectrics materials have been in use commercially for several decades, but it has been only in the past decade that many developments and the rapid growth have shown. This is in part connected to large number of modern technological applications such as multilayer capacitors, actuators, motors, micropositioning systems. For a lengthy period of time, Pb-based piezoelectric such as $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) has dominated due to its exceptional piezoelectric response at the composition close to the morphotropic phase boundary (MPB). A large number of applications of PZT yield an every greater amount of Pb into the environment. As a consequence, a large number of efforts have been conducted over a wide area of researchs in search for materials which could be used to replace Pb-based piezoelectric. Among many promising candidates, Bi-based compounds have stimulated great interest due to its various similarities in chemistry as Pb which results in an improvement in piezoelectric properties. Here we focus on a mixed B-site Bi compounds, $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ (BMT) which has been shown as being one of the promising candidates to be lead free ferroelectric materials. BMT has reported as having the same structure as the antiferroelectric PbZrO_3 . However, results from experiment have shown the BMT X-ray

refinement cannot distinguish the structure between Pbam and Pnnm but the octahedral tilting analysis suggested the Pbam being the spacegroup BMT. This stimulated our interest in investigating and verifying the structure of BMT by mean of the theoretical tool, density functional theory.

We used first principles supercell calculations to reexamine the atomic coordinates of crystalline $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ from the X-ray diffraction for Pbam and Pnnm supercells. The calculations show the difference in atomic positions up to 0.5 angstrom in which the most deviation appears in O atom for Pbam supercell and metal cations in Pnnm supercell. The features of the octahedral rotation/tilting agree well with the X-ray results. The calculated structures are further analyzed with pair distribution function showing that the most significant changes are in the local Bi coordinate for Pnnm and O for Pbam. Calculated electric field gradient are also reported. The results are discussed in relation to the structure of PbZrO_3 .

Keywords : ferroelectrics, first principles calculations, bismuth magnesium titanates, lead-free

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG5280199

ชื่อโครงการ: การศึกษาเชิงโครงสร้างของสารประกอบ $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ จาก density functional theory

ชื่อนักวิจัย ดร. มัลลิกา ชี้อ้วนนะ E-mail Address : smsw@mahidol.ac.th

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล กรุงเทพฯ

Dr. David J Singh E-mail Address : singhdj@ornl.gov

Material Science and Technology division, Oak Ridge National Laboratory,

Oak Ridge, TN USA

ศาสตราจารย์ ชูกิจ ลิมปิจำนงค์ E-mail Address : konesarn@gmail.com

สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

นครราชสีมา 30000

ระยะเวลาโครงการ: 15 March 2008 to 15 September 2011

สารประกอบฟิโซอิเล็กทริกได้มีการประยุกต์ใช้มาเป็นเวลาหลายทศวรรษ แต่มีแค่ในช่วงเวลาสิบปีที่ผ่านมาเท่านั้นที่การพัฒนาทั้งในด้านการวิจัยและการนำไปใช้ได้เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เหตุผลอย่างหนึ่งก็คือมีการใช้สารประกอบเหล่านี้ในอุตสาหกรรมมากขึ้น ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่ต้องผลิตสารประกอบฟิโซอิเล็กทริกให้มีประสิทธิภาพมากขึ้นเช่นกัน โดยทั่วไปสำหรับการใช้สารประกอบฟิโซอิเล็กทริก สารประกอบที่มีส่วนผสมของตะกั่ว โดยเฉพาะ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) จะมีการใช้อย่างแพร่หลายเนื่องจากสารประกอบชนิดนี้มีคุณสมบัติทางฟิโซอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีกว่าสารตัวอื่นๆมาก โดยเฉพาะที่สัดส่วนของ Zr และ Ti อยู่ตำแหน่งที่เรียกว่า morphotropic phase boundary (MPB) ซึ่งเป็นอัตราส่วนประมาณ $x=0.48$ โดยคุณสมบัติทางฟิโซอิเล็กทริก จะมีค่ามากที่สุด การนำเอาสารประกอบ PZT ไปใช้ในอุตสาหกรรมทำให้มีการปล่อยสารตะกั่วลงสู่สิ่งแวดล้อมเป็นจำนวนมากซึ่งเป็นปัญหาทางมลพิษ ดังนั้นจึงมีความร่วมมือจากกลุ่มวิจัยหลายกลุ่มเพื่อจะหาสารประกอบไร้ตะกั่วที่มีคุณสมบัติใกล้เคียง PZT หนึ่งในสารประกอบเหล่านั้นคือสารประกอบที่มี Bi ปนอยู่ เนื่องจาก Bi และ Pb มีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนวงนอกคล้ายๆกัน ทำให้ สารประกอบของ Bi มีแนวโน้มที่จะมีคุณสมบัติทางฟิโซอิเล็กทริกใกล้เคียง PZT

สารประกอบที่เราสนใจคือ $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ (BMT) ซึ่งเป็นสารประกอบ perovskite ที่มี B-cations ประกอบด้วยอะตอมสองชนิดคือ Mg และ Ti และเป็นตัวเลือกที่น่าสนใจสำหรับสารประกอบเฟอร์โรอิเล็กตริกไร้สารตะกั่ว ในผลของการทดลองทางปฏิบัติพบว่า BMT มีโครงสร้างใกล้เคียงกับสารประกอบ แอนติเฟอร์โรอิเล็กตริก PbZrO_3 เนื่องจากผลของ X-ray refinement ไม่สามารถแยกโครงสร้างของ BMT ได้ว่าเป็น Pbam หรือ Pnnm โดยที่ Pnnm เป็นโครงสร้างของ PbZrO_3 ดังนั้นทางกลุ่มวิจัยต้องการศึกษาและชี้เฉพาะโครงสร้างของ BMT โดยใช้ density functional theory

การวิจัยนี้ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบ $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ โดยใช้การคำนวณแบบ first principles supercells ซึ่งเน้นโครงสร้างที่ได้จากการวิจัยเชิงปฏิบัติสองชนิดคือ Pbam และ Pnnms supercells ผลการวิจัยพบว่า ตำแหน่งอะตอมของแคทไอออนระหว่างผลการวิจัยทางปฏิบัติและการคำนวณบิดเบือนแตกต่างกันประมาณ 0.5 อังสตรอม โดยที่การเปลี่ยนแปลงพบมากที่สุดคืออะตอมของออกซิเจนใน Pbam supercell และ แคทไอออนของ Pnnm supercell สำหรับการหมุนและการบิดเบี้ยวของกรงออกซิเจนแปดเหลี่ยมของทั้งสองโครงสร้างสอดคล้องกับผลของการวิจัยเชิงปฏิบัติ นอกจากนี้ผลของโครงสร้างที่ได้ยังได้ถูกนำไปวิเคราะห์โดยใช้ pair distribution function ปรากฏว่าการบิดเบือนของโครงสร้างโดยรวมแล้วพบอยู่ที่อะตอมของ Bi ของ Pnnm ซึ่งเป็นอะตอมที่รับผิดชอบต่อการเป็นเฟอร์โรอิเล็กตริกของสารประกอบนี้ และออกซิเจนของ Pbam นอกเหนือจากการวิเคราะห์ทางโครงสร้างแล้วมีการรายงานค่าของ electric field gradient ซึ่งเป็นปัจจัยชี้บอกของการบิดเบี้ยวของตำแหน่งนิวเคลียร์ของสารประกอบ ผลการวิจัยทั้งหมดถูกวิเคราะห์และเปรียบเทียบกับคุณสมบัติของสารประกอบ PbZrO_3 ที่มีคุณสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กตริก แต่เชื่อว่ามีโครงสร้างเดียวกันสารประกอบที่สนใจ

คำหลัก: เฟอร์โรอิเล็กตริก, first principles calculations, บิสแมกแมกนีเซียมไททาเนต, สารประกอบไร้ตะกั่ว