

Берлинитийн Харимхайн Тогтмол болон Пьезо-электрик Коэффициентийн Онолын Тооцоолол

Н.Төвжаргал¹, Ж.Даваасамбуу¹, П.Дашдэмбэрэл¹, and Ш.Чадраабал²

¹Монгол Улсын Их Сургууль,
Шинжлэх ухааны сургуулийн физикийн тэнхим,
Улаанбаатар хот 210646, Монгол улс
²ШУА-ийн физик технологийн хүрээлэн

Бид энэхүү ажлаар Берлинитийн харимхайн тогтмолууд, пьезо-электрик коэффициентүүдийг ab-initio квант механикийн аргаар CRYSTAL14 программ ашиглан тооцоолов. Бидний тооцоолсон үр дүнгүүд бусад тооцооны болон туршилтын үр дүнгүүдтэй сайн тохирч байна. Түүнчлэн уг системийн хувьд эзэлхүүн шахалтын модуль B , шилжилтийн модуль G , Юнгийн модуль E , Пуассоны харьцаа ν болон Дебайн температурыг тодорхойлов.

PACS numbers: 77.84.-s, 62.20.de, 77.65.Bn

I. ОРШИЛ

Берлинит буюу AlPO_4 нь пьезо-электрик шинж чанар бүхий материал юм. Пьезо-электрик эффектийг атомын түвшинд анх 1927 онд Meisner $\alpha\text{-SiO}_2$ -ийн жишээн дээр тайлбарласан байдаг [1]. Гэвч энд кварцийн бүтцийг хэт хялбарчилсан, түүнийг ионы холбоостой гэж ойролцоолсон байдаг. Сүүлийн үед хийгдсэн нилээд ажлууд Meisner-ийн загвараар тайлбарлагддаггүй. Кварц нь хүчтэй ковалент холбоостой байдаг учир гадны цахилгаан оронд Si-O хоорондох өөрчлөлт бага харин кварцад явагдаж байгаа гол механизм нь SiO_4 тетраэдрийн эргэлт гэдгийг дифракцийн аргаар тогтоосон байдаг [2]. AlPO_4 -ийн бүтэц нь SiO_2 -ийн бүтэцтэй төсөөтэй бөгөөд Si-ийн оронд Al болон P-ийн атомыг ээлжлэн байрлуулсан тетраэдруудаас тогтоно. Бид өмнө AlPO_4 -ийн зарим физик шинж чанарын онолын тооцоо хийх замаар P-O холбоосын хувьд ковалент, Al-O холбоосын хувьд ионы шинж чанартай болохыг үзүүлсэн [6]. Иймээс энэ систем нь химийн холбоосын хувьд холимог шинж чанартай. Мөн бид синхротрон цацраг болон модуляцийн арга ашиглан AlPO_4 -ийн урвуу пьезо-электрик коэффициентүүдийг тодорхойлсон [6,7]. Бид

энэ ажлаар берлинитийн хувьд ab-initio квант механикийн арга ашиглан харимхайн тогтмолууд болон пьезо-электрик коэффициентуудыг тооцох зорилго тавьсан.

II. ТООЦООНЫ АРГА БОЛОН ОНОЛЫН ҮНДЭС

Бид ab-initio квант механикийн аргаар үндсэн төлвийн энерги, энергийн градиент, электроны долгионы функцуудыг ашиглан кристалл системийн шинж чанаруудыг тооцоолох CRYSTAL14 программ [8] ашиглан AlPO_4 -ийн харимхайн тогтмолууд, пьезо-электрик коэффициентүүдийг тооцоолов. Энэхүү тооцоонд атомын орбиталаар Гауссын функц (GTF) болон V3LYP (Bescke-ийн гурван параметртэй солилцолын функц болон локал биш Lee-Yang-Parr-ийн корреляцийн функц) хамильтониан ашигласан болно. Харимхайн тогтмолуудыг бид гажилт үүсгэх хүчдэлийн функцээс хамаарах системийн энергийн полинаминал тохируулгаас олох болно. Эгэл торын энергиэс харьцангуй деформацийн функцаар цуваанд задлан бичье.

$$E(\eta) = E(0) + \sum_{i=1}^6 \left[\frac{\partial E}{\partial \eta_i} \right]_0 \eta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \left[\frac{\partial^2 E}{\partial \eta_i \partial \eta_j} \right]_0 \eta_i \eta_j \quad (1)$$

Харимхайн тогтмол C_{ij} нь системийн энергиэс харьцангуй деформацаар авсан хоёрдугаар эрэмбийн уламжлалаар дараахи байдлаар

илэрхийлэгдэнэ:

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial \eta_i \partial \eta_j} \right], \quad (2)$$

энд V_0 нь тэнцвэрт төлөв дэх системийн эзэлхүүн. η нь харьцангуй деформацийн 2-р рангийн симметр тензор бөгөөд Войгтийн тэмдэглэгээ ашиглан бичвэл $ij = 1, \dots, 6$ ($1 = xx, 2 = yy, 3 = zz, 4 = yz, 5 = xz, 6 = xy$) байна. Берлинит нь тригональ кристалл систем $R\bar{3}m$ симметртэй учир үл хамаарах хувьсагчийн тоо цөөрч 6 болно:

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & C_{15} & 0 \\ 0 & C_{11} & C_{13} & 0 & -C_{15} & 0 \\ 0 & 0 & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & C_{15} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}.$$

Энд C_{66} тогтмол нь C_{11} болон C_{12} -аар дараахи байдлаар илэрхийлэгдэнэ.

$$C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2.$$

Түүнчлэн доорхи ойролцоолсон эмпирик тэгшитгэлүүд ашиглан $AlPO_4$ -ийн эзэлхүүн шахалтын (B), шилжилтийн (G), Юнгийн (E) модулиуд, пуассоны харьцаа (ν) болон тодорхой чиглэлд хөндлөн (v_s), тууш (v_p) чиглэлд харимхай долгион тарах хурд зэргийг тооцоолов:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}),$$

$$G = \frac{1}{10}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) + \frac{5}{2}(4(S_{11} - S_{12}) + 3S_{44})^{-1},$$

$$E = \frac{9B \cdot G}{3B + G}; \quad \nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)},$$

$$v_p = \sqrt{\frac{B + 4G/3}{\rho}}, \quad v_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}},$$

энд C_{ij} нь харимхайн тогтмол, S_{ij} нь харимхайн модуль, ρ нь нягт. Харимхай деформацийн мужид шууд e болон урвуу d пьезо-электрик тензорууд нь харьцангуй деформацийн дүнд үүсэх туйлшрал P болон гадны цахилгаан орон E -ээр үүсэх харьцангуй деформаци η -аас дараахи байдлаар хамаарна:

$$P = e \cdot \eta, \quad (3)$$

$$\eta = e^T \cdot E. \quad (4)$$

Туйлшралын компонентууд нь харьцангуй деформацийн тензорын компонентуудаар дараахи байдлаар илэрхийлэгдэнэ:

$$P_i = \sum_v e_{iv} \eta_v. \quad (5)$$

Эндээс пьезо-электрик тензорыг олбол:

$$e_{iv} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial \eta_v} \right)_E, \quad (6)$$

энд $i = 1, \dots, 3$; η нь цэвэр харьцангуй деформацийн тензор. CRYSTAL программын хувьд Ванниерийн функц эсвэл Варри фазын арга ашиглан цахилгаан туйлшралыг тооцоолдог. Пьезо-электрик тогтмолуудыг Варри фаз φ_l -аас харьцангуй деформациар авсан нэгдүгээр эрэмбийн уламжлалаар илэрхийлэн бичвэл

$$e_{iv} = \frac{|e|}{2\pi V} \sum_l a_{li} \frac{\partial \varphi_l}{\partial \eta_v}, \quad (7)$$

болох ба энд a_{li} нь l -р шууд торын векторын i -р компонент.

Шууд болон урвуу пьезо-электрик тензорууд нь хоорондоо дараахи хамааралтай байна.

$$e = d \times C, \quad d = e \times S. \quad (8)$$

Энд C нь системийн энергиэс харьцангуй деформациар авсан хоёрдугаар эрэмбийн уламжлалаар илэрхийлэгдэх дөрөвдүгээр эрэмбийн харимхайн тензор ба $S = C^{-1}$ нь дөрөвдүгээр рангийн харимхайн модулийн тензор.

III. ТООЦООНЫ ҮР ДҮН

Бид энэхүү тооцоог бүрэн чөлөөтэй тохиолдолд хийсэн бөгөөд энэ үед эгэл тор дэх атомууд болон торын параметрууд нь гадны үйлчлэлээс хамааран өөрчлөгдөнө. Ингээд бидний тооцоолсон харимхайн тогтмол C_{ij} (ГПа) болон харимхайн модуль S_{ij} (1/ГПа)-ийг дор үзүүлэв:

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} 84.13 & 22.67 & 25.52 & 0 & 10.28 & 0 \\ 0 & 84.13 & 25.52 & 0 & -10.28 & 0 \\ 0 & 0 & 113.41 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 46.70 & 0 & -10.28 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 46.70 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 30.72 \end{bmatrix},$$

$$S_{ij} = \begin{bmatrix} 14.02 & -3.57 & -2.36 & 0 & -3.86 & 0 \\ 0 & 14.02 & -2.36 & 0 & 3.86 & 0 \\ 0 & 0 & 9.88 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 23.1 & 0 & 7.73 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 23.1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 35.13 \end{bmatrix}.$$

Эндээс бусад харимхайн тогтмолуудыг олбол эзэлхүүн шахалтын модуль $B = 47.18$ ГПа, шилжилтийн модуль $G = 36.835$ ГПа, Юнгийн

модуль $E = 87.68\text{ГПа}$, Пуассоны харьцаа $\nu = 0.19$ байна. Харимхай долгион тарах хурдыг Кристоффелийн тэгшитгэл ашиглан олсоныг хүснэгт.1-т үзүүлэв:

Долгионы вектор	$V_p(\text{км/с})$	$V_{s1}(\text{км/с})$	$V_{s2}(\text{км/с})$
[001]	6.53	4.19	4.19
[010]	5.62	4.41	3.11
[100]	5.71	4.07	3.4
[110]	5.67	4.26	3.23
[101]	6.69	3.71	3.27
[011]	6.46	3.94	3.46
[111]	6.05	3.98	3.73

Дебайн температур T_D нь хатуу биеийн харимхай шинж чанарыг дулаан багтаамж, хайлах температур, энтропийн өөрчлөлт зэрэг термодинамик шинж чанаруудтай холбодог суурь хэмжигдэхүүн юм. T_D -ийг тодорхойлох нэг стандарт арга бол поликристалл материалд харимхай долгион тарах дундаж хурд v_m -ийг ашиглан дараахи тэгшитгэлээр тодорхойлдог [9]:

$$T_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m, \quad (9)$$

энд h Планкийн тогтмол, k_B Больцманы тогтмол, n молекул дэх атомын тоо, N_A Авогадрын тоо, ρ нягт, M молекулын жин. v_m -ийг дараахи илэрхийллээр олох болно:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_p^3} + \frac{1}{v_s^3} \right) \right]^{1/3}. \quad (10)$$

Эндээс AlPO_4 системийн Дебайн температур нь $T_D = 215.5\text{К}$ гарч байна. AlPO_4 -ийн хувьд шууд

e_{ij} болон урвуу d_{ij} пьезо-электрик тензоруудын хувьд системийн симметрээс хамааран зөвхөн хоёр үл хамаарах гишүүнтэй байна:

$$e_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -e_{14} & 0 & e_{21} \\ e_{21} & -e_{21} & 0 & 0 & e_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Үүнээс Варри фазын арга ашиглан тооцоолсон пьезо-электрик коэффициентууд нь $e_{11} = 0.182$ кл/м², $e_{14} = 0.05$ кл/м² болон $d_{11} = 0.3.008$ пм/В, $d_{14} = 0.248$ пм/В байна.

IV. ДҮГНЭЛТ

Бид энэхүү ажлаар Берлинит буюу AlPO_4 -ийн харимхайн тогтмолууд болон пьезо-электрик коэффициентүүдийг ab-initio квант механикийн аргаар CRYSTAL14 программ ашиглан тооцоолов. Түүнчлэн уг системийн хувьд эзэлхүүн шахалтын модуль B , шилжилтийн модуль G , Юнгийн модуль E , Пуассоны харьцаа ν болон Дебайн температур зэргийг тооцоолов. Эдгээр тооцооны үр дүнгүүд нь бусад тооцооны үр дүн болон туршилтын утгуудтай чанарын хувьд тохирч байна. Бид цаашид супер торын ойролцоолол ашиглан нэмэлт тооцоо хийх болон бидний өмнө хийсэн туршилтын үр дүнгүүдийг ашиглан AlPO_4 -ийн хувьд пьезо-электрик эффектийг атомын түвшинд тайлбарлах зорилт тавьж байна. AlPO_4 -ийн харимхай шинж чанар болон пьезо-электрик эффектийг бүрэн гүйцэд таньж мэдсэнээр түүний хэрэглээний боломжуудыг нэмэгдүүлэх боломжтой.

-
- [1] A. Meissner. Z. techn. Phys. **2**, 74 (1927).
 [2] J.Davaasambuu, A.Pucher, V.Kochin and U.Pietsch . Europhys. Lett. **62(6)**, 834-840 (2003).
 [3] G.V. Gibbs K.M, Rosso, Teter D.M, Jr.M.B. Boisen and M.S.T.Bukowinski J. Mol. Struct. **13**, 485-486 (1999).
 [4] R.A. Young and B. Post, Acta Cryst. **15**, 337 (1962).
 [5] H. D'Amour, W. Denner and H. Schultz, Acta Cryst. **B35**, 550 (1979).
 [6] N.Tuvjargal, J.Davaasambuu, et, al Master Research Papers, National University of Mongolia, (2005).
 [7] J. Davaasambuu, N.Tuvjargal, B.Burmaa and U.Pietsch, Physics Journal, National University of Mongolia 251 PHYSICS (**13**), 78-83 (2005).
 [8] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell, M. Causa and Y. Noel, CRYSTAL14 User's Manual,

- University of Torino, Torino, (2014)
 [9] O. L. Anderson, J. Phys. Chem. Solid. **24**, 909 (1963).

