

## Fotoluminiscencia del $\text{PbTiO}_3$ en estado amorfo analizada por métodos *ab-initio* periódicos

S. R. DE LAZARO<sup>A, B</sup>, E. R. LEITE<sup>B</sup>, E. LONGO<sup>B</sup>, A. BELTRÁN<sup>A</sup>

a. Universitat Jaume I – UJI – Dept. Ciències Experimentals – Àrea de Química– Física Castellón – España

b. Universidade Federal de São Carlos – UFSCar – LIEC – Dept. de Química – São Carlos – Brasil

En este trabajo hemos realizado cálculos *ab-initio* para el  $\text{PbTiO}_3$  con grupo espacial  $P4/mmm$ . El formalismo de la Teoría del Funcional de Densidad ha sido empleado con el funcional híbrido B3LYP. El análisis de la estructura de bandas y de la densidad de estados muestra que el gap es indirecto, en el caso de la banda del valencia los orbitales atómicos de los átomos de oxígenos prevalecen, con una pequeña participación del orbitales de los átomos de plomo; mientras los átomos de Ti son predominantes en la banda de conducción. La pérdida de simetría de la celda unidad lleva a una menor organización y la disminución del valor del gap en el titanato de plomo. Esta disminución de la energía necesaria para que un electrón pase de la banda valencia a la banda de conducción, y más importante, la aparición de niveles energéticos próximos en la zona de menor energía de la banda de conducción, explica la fotoluminiscencia observada en este material. El fenómeno de fotoluminiscencia en los titanatos en el estado amorfo, tiene su origen en la organización - distorsión de la red cristalina, influenciada por los modificadores de red.

*Palabras Claves:* fotoluminiscencia, CRYSTAL98, amorfo.

**Photoluminescence of the  $\text{PbTiO}_3$  in amorphous state analyzed by methods *ab-initio* periodicity**

### Abstract

In this work we have carried out *ab-initio* calculations for the  $\text{PbTiO}_3$  with space group  $P4/mmm$ . The formalism of the density functional theory of has been used with the hybrid functional B3LYP. The analysis of the band structure and of the density of states shows that the gap is indirect, in the case of the valence band the atomic orbitals of the oxygen atoms they prevail, with small participation of the orbital ones of the lead orbitals; while those of the atoms of Ti are predominant in the conduction band. The loss of symmetry of the cell unit leads to a smaller organization and a decrease of the value of gap of energy of the lead titanate. This decrease of the necessary energy so that an electron passes from the valence band to the conduction band, and more important, the appearance of next energy levels in the area of smaller energy of the conduction band, explains the photoluminescence observed in this material. The phenomenon of the photoluminescence in titanates in amorphous state, has its origin in the organization - distortion of the crystalline net, influenced by the network modifiers.

*Keywords:* photoluminescence, CRYSTAL98, amorphous.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los óxidos complejos tipo perovskitas poseen la fórmula general  $\text{ABO}_3$ , la suma de las cargas de los cationes A y B debe ser igual a seis. Estos óxidos mixtos presentan un empaquetamiento compacto, y tienen propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas (1). Como consecuencia de la investigación cada vez más intensa en materiales semiconductores con propiedades piezoeléctricas, ferroeléctricas y ferromagnéticas, la importancia de su utilización en dispositivos electrónicos ha sido cada vez mayor (2). Muchos trabajos sobre el comportamiento de los titanatos con diferentes elementos modificadores de red (A) y formadores de red (B), comprueban que sus propiedades, por ejemplo fotoluminiscencia, varían de acuerdo con el tipo y tamaño de los átomos que forman los enlaces químicos (3, 4, 5). Chen et al (6) han estudiado teóricamente la estabilidad de los titanatos utilizando los diversos grupos de simetría posibles, calculando la energía total, las superficies de energía potencial, el dislocamiento atómico, entre otras propiedades. Pizani et al (7) los han estudiado experimentalmente mediante técnicas de ultra-violeta (UV) y fotoluminiscencia Raman.

Uno de los representantes más estudiado de esos materiales es el semiconductor ferroeléctrico titanato de plomo (PTO), cuyas propiedades ferroeléctricas y ópticas hacen que sea utilizado como sensor de

gases, memorias y otros dispositivos electrónicos (2). De este titanato se tienen datos de rayos-X a varias temperaturas, habiéndose estudiando las transiciones de fase y propiedades ópticas, determinándose los grupos puntuales relacionados con las propiedades ferroeléctricas (8). Además de estudios con variación de temperatura, la influencia de la presión ha sido estudiada por Sani et al (9), caracterizando las respectivas ecuaciones de estado. Leite, et al (10) caracterizaron la fase amorfa del PTO, obtenido por el método de molturación, con difracciones de rayos-X, UV-visible, tamaño del cristalito y espectroscopia Raman. Lanciotti Jr. et al (11) estudiaron el proceso de desarrollo de fenómeno de la fotoluminiscencia en el estado amorfo, resultado de la molturación de los cristales, mediante espectroscopia Raman.

Investigaciones teóricas sobre defectos (12) muestran que para simular el desorden Schottky y Frenkel en el PTO, es más favorable crear vacantes PbO, que su exceso. El PTO muestra una resistencia mayor a la oxidación que a la reducción, mientras que la barrera de energía de migración de oxígeno entre vacantes es estimada en 0.78 eV.

El objetivo de este trabajo fue el de estudiar el proceso de fotoluminiscencia a temperatura ambiente del material  $\text{PbTiO}_3$ , mediante cálculos *ab initio* empleando un tratamiento periódico con el programa CRYSTAL98.

## 2. MÉTODO Y MODELOS

En este trabajo hemos realizado cálculos periódicos *ab-initio* para el titanato de plomo, PbTiO<sub>3</sub>, con estructura perovskita y grupo espacial P4/mmm, con el programa CRYSTAL98 (13, 14). Se ha seguido el formalismo de la teoría de los funcionales de densidad (DFT), utilizando el funcional híbrido B3LYP (15, 16) que ha demostrado su precisión tanto en los parámetros experimentales como en la medición correcta de "band gap" en múltiples estructuras (17). Los conjuntos de funciones de base utilizados han sido (DB)-31G para los átomos de Pb, donde (DB) se refiere los pseudopotenciales de Durand-Barthelat (18) para los electrones del "core", 86411G-(41d) para los átomos de Ti y 6-31G\* para los átomos de O.

Para los modelos utilizados que se representan en la Figura 1 se ha obtenido la estructura de bandas, la densidad de estados (DOS), y las contribuciones de los orbitales atómicos en el punto de mayor energía de la banda de valencia (punto X) y en el punto de menor energía (punto  $\Gamma$ ) de la banda de conducción. Hemos investigado la influencia del alargamiento del enlace TiA\* - OB como punto clave para entender el fenómeno de la fotoluminiscencia del material a temperatura ambiente. Se ha recurrido a la opción ATOMDISP para estudiar el estado amorfo, deformándose el enlace TiA\* - OB 0.5 Å. Para la visualización e interpretación de los datos de la estructura de bandas y DOS se ha utilizado el programa XCRYSDEN (19).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La pérdida de simetría de la celda unidad conduce a un menor estado de organización y a la disminución del valor de gap de energía del PTO. Leite et al comprueban que con la modificación en el enlace TiA\* - OB del material y la consecuente de pérdida de simetría el material adquiere propiedades fotoluminiscentes (5). Existen trabajos publicados que dan cuenta de la fotoluminiscencia en la familia de los titanatos en estado amorfo obtenidos tanto por método químico (sol-gel) (3, 4, 5, 6) como por método mecánico (cerámico, moltura) (10, 11).

En relación a las estructuras de banda para los modelos cristalino y amorfo (Figura 2) se observa que al dislocarse el TiA\* respecto del OB, las bandas de la banda de conducción que en la estructura cristalina están superpuestas, aparecen separadas en el PTO amorfo. Por el contrario, en la banda de valencia, entre los puntos  $\Gamma$  y X, al pasar del PTO cristalino al amorfo ciertas bandas se superponen, en tanto que, en los puntos M y R existe aún un pequeño desdoblamiento, aumentando así la anchura de la banda de valencia entre ellos. El gap del material disminuye de la fase cristalina a la amorfa, en los dos casos este gap es indirecto con transición desde el punto X (banda de valencia) hasta el punto  $\Gamma$  (banda de conducción), pasando su valor de 2.92 eV para el PTO cristalino a 2.78 eV para el estado amorfo.

Esta disminución de la energía necesaria para que un electrón pase de la banda de valencia (generando un hueco en la banda de conducción) a la banda de conducción, y más importante si cabe, la aparición de niveles energéticos próximos en la zona de menor energía de la banda de conducción, explica la fotoluminiscencia observada en este material. En un semiconductor cuando un fotón con energía  $h\nu$  iguala o excede su gap de energía, un electrón de la banda de valencia se promociona a la banda de conducción dejando detrás de si un hueco. Los electrones excitados de la banda de conducción pueden perder energía en forma de un fotón de energía adecuada al pasar a un nivel energético cercano o recombinarse con los huecos de la banda de valencia y disipar la energía en forma de calor. Es bien conocido que un gap indirecto ( $X \rightarrow \Gamma$  en nuestro caso) tiende a inhibir la recombi-

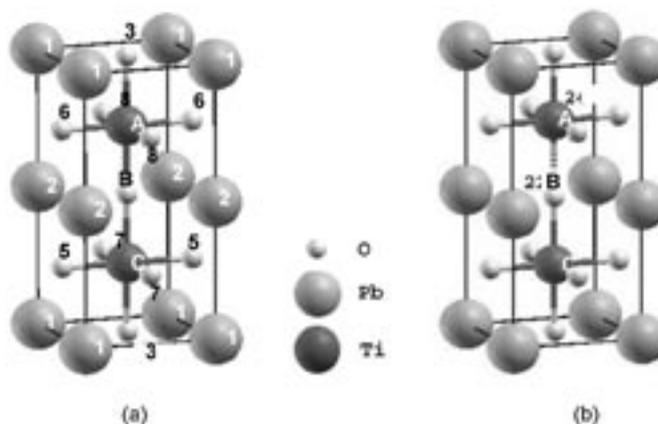


Figura 1: Celdas unidad de los modelos utilizados para el estudio del PbTiO<sub>3</sub> en fase cristalina (a) y fase amorfa (b).

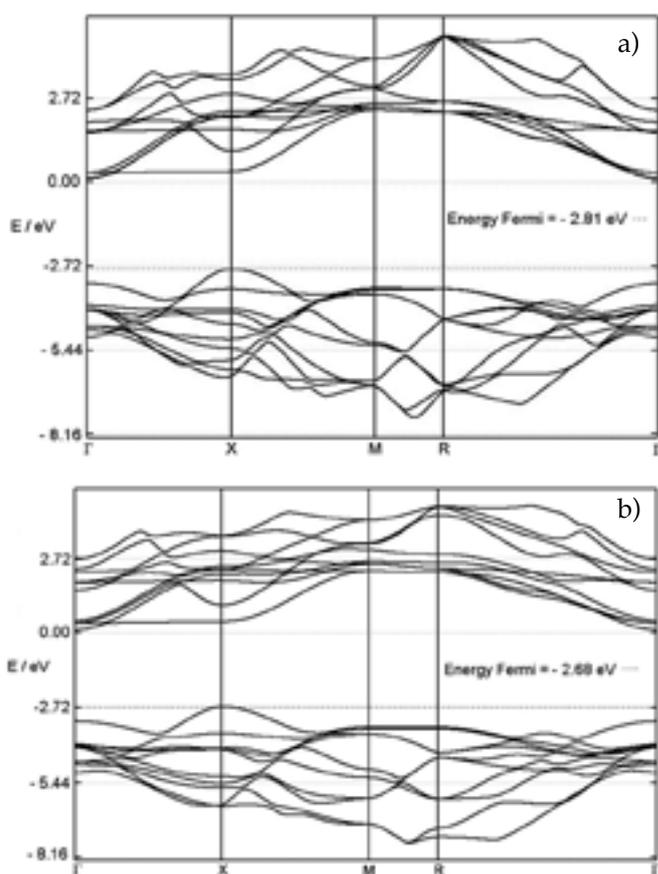


Figura 2: Estructura de bandas del PbTiO<sub>3</sub> para las fases cristalina (a) gap igual a 2.92 eV y para la fase amorfa (b) gap igual a 2.78 eV. Las coordenadas fraccionarias de los puntos de la zona de Brillouin considerados son:  $\Gamma = 0,0,0$ ;  $M = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ ;  $X = 0, \frac{1}{2}, 0$ ;  $R = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ .

nación entre electrones y huecos, ya que las transiciones desde el nivel más bajo de la banda de conducción al más alto de la de valencia son prohibidas (20).

Al analizar el DOS proyectado sobre los orbitales atómicos de los átomos del PTO (Figura 3) se constata el predominio de los orbitales atómicos de los oxígenos en la banda de valencia, y el predominio de los orbitales atómicos de los átomos de Ti en la banda de conducción. En relación con las propiedades fotoluminiscentes de este material, el análisis anterior muestra que los átomos de oxígeno son los que pro-

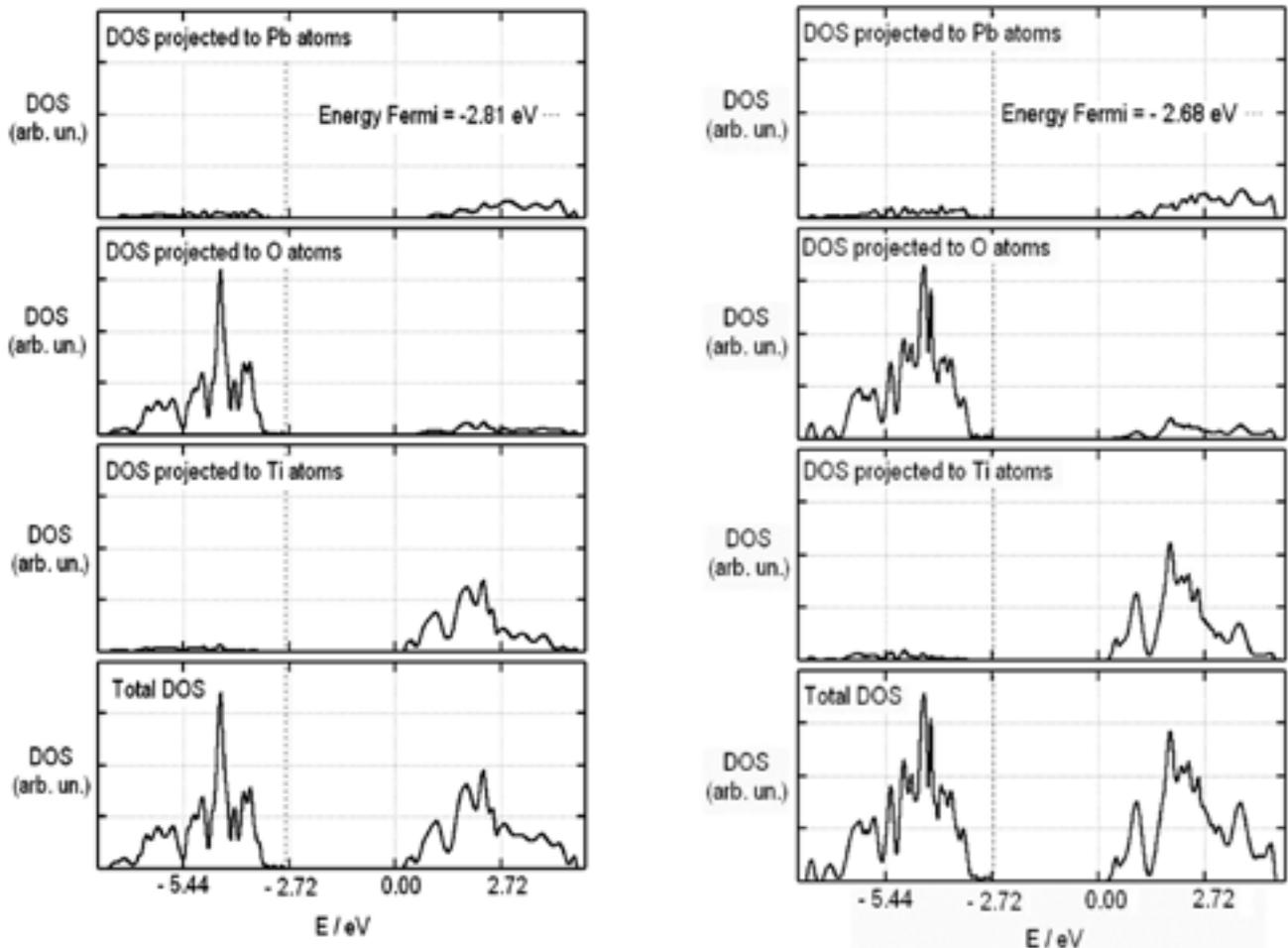


Figura 3: Densidad de estados (DOS) del  $\text{PbTiO}_3$  total y proyectada sobre todos los átomos de Pb, O y Ti ; (a) estado cristalino, (b) estado amorfo.

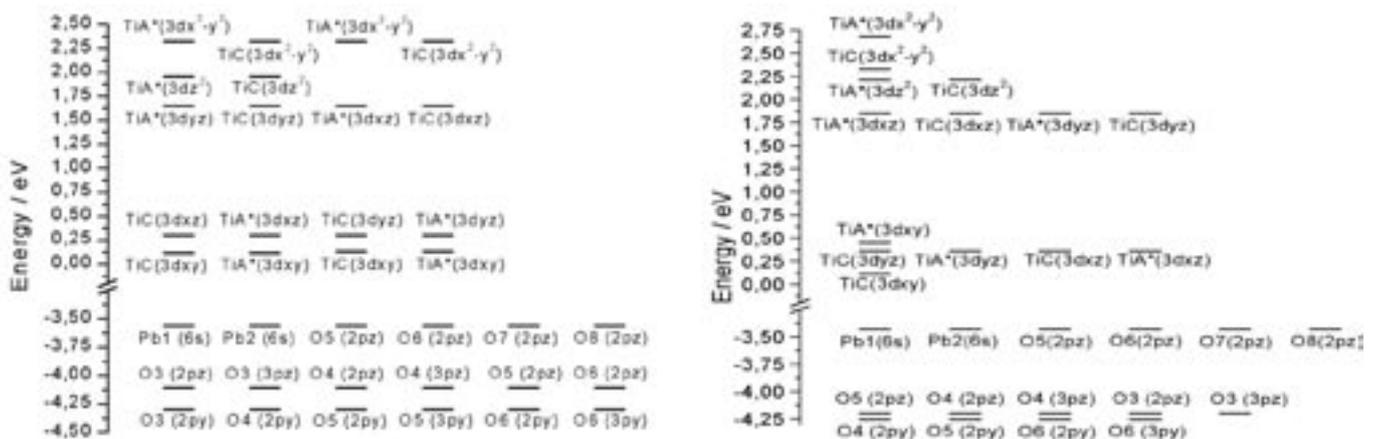


Figura 4: Contribución de los orbitales atómicos de los átomos de O, Pb y Ti para el material  $\text{PbTiO}_3$  en las tres últimas bandas de valencia, punto X  $(0, \frac{1}{2}, 0)$  (parte inferior); en las cuatro primeras y en la sexta, séptima, octava, novena y décima bandas de conducción, punto  $\Gamma$   $(0, 0, 0)$  (parte superior). (a) cristal; (b) amorfo.

porcionan más electrones excitables y los orbitales en los que participan los átomos de Ti son los que mejor pueden recibir esos electrones.

El análisis de la contribución de los orbitales atómicos en las bandas del material cristalino (Figura 4a) muestra una contribución de los orbitales 6s del plomo en la última banda de valencia en el punto X; la contribución de los orbitales atómicos para el modelo amorfo es análoga (Figura 4b). El principal cambio ocurre en la banda de conducción del PTO amorfo, en el que el TiC pasa a tener la mayor contribución en

la primera banda de conducción y el TiA\* tiene la mayor contribución en la cuarta banda de conducción, en el punto  $\Gamma$ . La separación entre las bandas y la reorganización de las contribuciones de los orbitales 3d de TiC y TiA\* en las primeras cuatro bandas de conducción se debe exclusivamente al desplazamiento de los átomos del enlace TiA\* - OB. Las energías de banda del TiC y TiA\* en el estado cristalino son degeneradas y sus contribuciones iguales. En el estado amorfo tiene lugar la separación de energías entre las bandas de conducción y la reorgani-

zación de los orbitales 3dxy de los TiC (primera banda de conducción) y TiA\* (cuarta banda de conducción), contribuyendo exclusivamente un átomo a una sola banda y dando características singulares a cada banda. Los orbitales 3dxz y 3dyz de la segunda y tercera bandas de conducción del estado amorfo permanecen inalterados. La disminución del valor del gap puede ocurrir de tres formas: i) la energía de la banda de valencia aumenta y la energía de la banda de conducción disminuye; ii) la energía de la banda de valencia permanece constante y la energía de la banda de conducción disminuye; y iii) la energía de la banda de valencia aumenta y la energía de la banda de conducción permanece constante. Observando el comportamiento de las bandas en las Figuras 2, 3 y 4, puede considerarse la tercera como la que mejor describe la influencia del desplazamiento de la unión TiA\* - OB.

Debido a la influencia del tamaño de los cationes modificadores de red en la estructura perovskita, ocurre una distorsión en la red de ma-

yor o menor grado. Se puede cuantificar esta distorsión de la estructura cúbica ideal de la perovskita por medio de un factor de tolerancia (t) que toma valores entre  $0.8 \leq t \leq 0.9$  (0.9 para estructuras de perovskitas regulares y  $< 0.8$  para estructuras más estables que la perovskita), pero no se sabe cuál es el tipo de distorsión. Los titanatos con menor distorsión son el BaTiO<sub>3</sub> (t = 0.93) y PTO (t = 0.88) y los de mayor distorsión son el SrTiO<sub>3</sub> (t = 0.86) y el CaTiO<sub>3</sub> (t = 0.81). Este factor también está influenciado por la temperatura (1, 21). La intensidad de la fotoluminiscencia aumenta cuando t disminuye (3, 7), mostrando que la fotoluminiscencia depende del nivel de organización - distorsión de la red causada por los átomos modificadores de red (A).

La densidad electrónica para los estados cristalino y amorfo está representada en la Figura 5. Si hay isolíneas de densidad electrónica que abarcan dos átomos es un indicio del carácter covalente del enlace, mientras que si la densidad electrónica es baja y no hay una cuenca

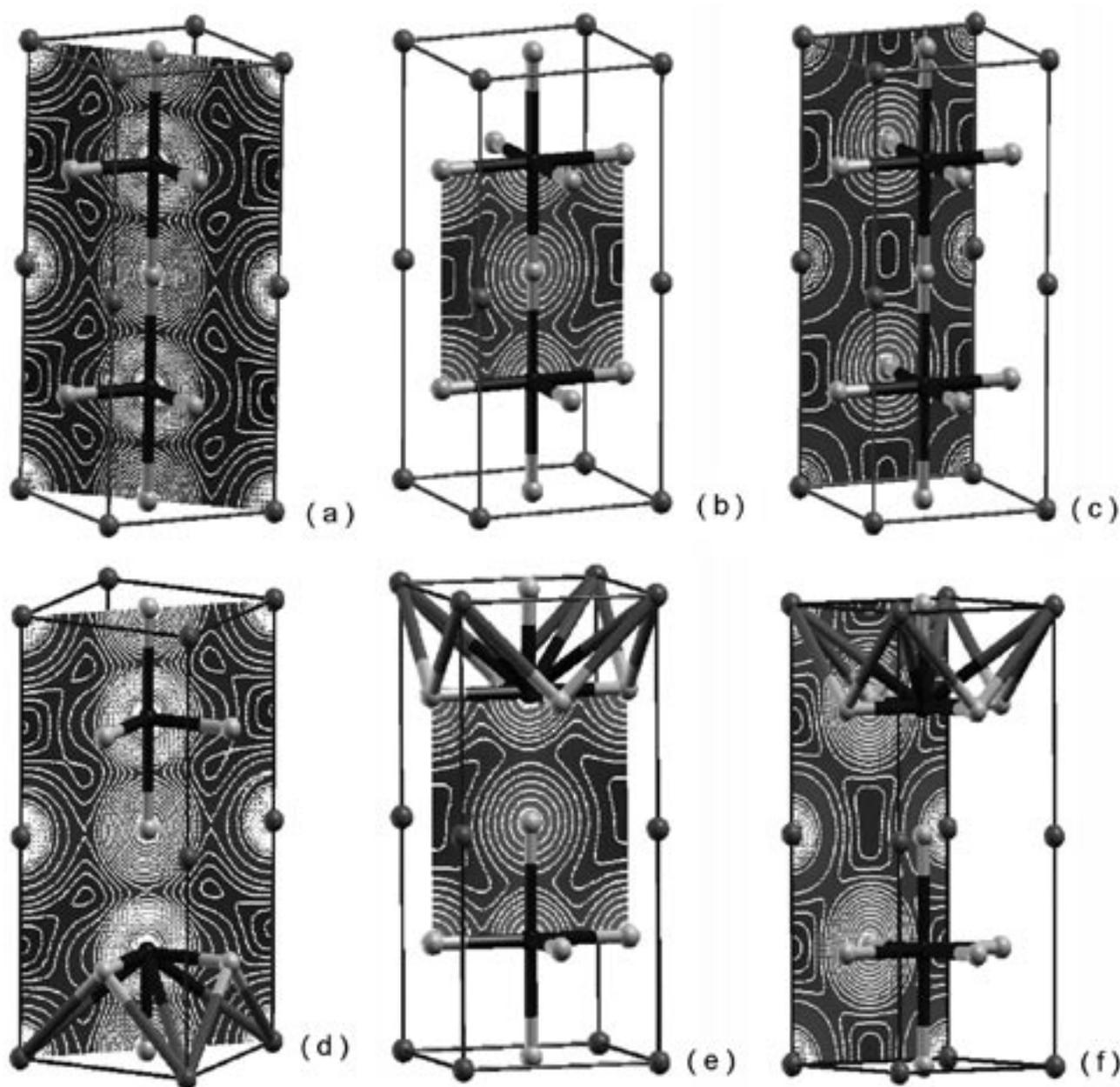


Figura 5: Densidades electrónicas para el PbTiO<sub>3</sub>; estado cristalino: (a) diagonal mayor de la celda unidad, (b) centro de la celda unidad; (c) cara PbO; estado amorfo: (d) diagonal mayor de la celda, (e) centro de la celda; (f) cara PbO.

común, el enlace tiene carácter predominantemente iónico (22). Los análisis de las caras y diagonales mayores son equivalentes a sus simétricas. En el caso del plano diagonal mayor de las celdas unidad (Figuras 5a y 5d) que existen isolíneas que abarcan los átomos de oxígeno y los de titanio y entre los átomos de oxígeno y los de plomo. Este carácter covalente de la interacción entre los átomos de oxígeno y los átomos de plomo es diferente de las interacciones de estos mismos átomos en las caras de las celdas unidad (Figuras 5c e 5f). Existen interacciones covalentes en la región de deformación de la celda tanto en el caso cristalino como en el amorfo (Figuras 5b y 5e), y no se observan alteraciones significativas.

#### 4. CONCLUSIONES

El presente estudio periódico proporciona una mejor comprensión de la estructura de bandas encontrándose que el gap es indirecto para el  $\text{PbTiO}_3$ .

El análisis del DOS ha mostrado los orbitales atómicos predominantes en cada banda, en el caso de la banda de valencia son los de los átomos de oxígeno, con pequeña participación de los orbitales de los átomos de plomo; mientras que los de los átomos de Ti son predominantes en la banda de conducción. Los átomos que tienen electrones excitables en la banda de valencia, son los oxígenos, y los que reciben estos electrones son los titanios que están en la banda de conducción. El análisis de la contribución de los orbitales atómicos en las bandas de valencia y de conducción ha permitido estudiar las modificaciones con respecto al estiramiento del enlace  $\text{TiA}^* - \text{OB}$  más importantes para la fotoluminiscencia. En este caso, los orbitales atómicos del Ti se separan al estirarse el enlace  $\text{TiA}^* - \text{OB}$ . Se encuentra una reducción del gap indirecto, causada por el aumento de la energía de la banda de valencia, manteniéndose constante la de la banda de conducción. Los orbitales de los átomos de plomo, modificador de la red, contribuyen a la banda de valencia, cosa que no ocurre con modificadores de red calcio, estroncio y bario.

Se observa que la interacción entre los átomos de oxígeno y los de plomo se modifica según el plano de los átomos de interés: planos en las caras tienen interacciones más iónicas que los planos en el interior de la celda unitaria, planos de las diagonales de la celda. Esto se deduce porque las isolíneas de densidad electrónica presentan topologías diferentes para cada plano citado. En las caras las isolíneas representan interacciones iónicas y en las diagonales de la celda las isolíneas representan interacciones covalentes.

El fenómeno de la fotoluminiscencia en titanatos en estado amorfo, tiene su origen en la organización – distorsión de la red cristalina, influenciada por los modificadores de red.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores trabajo agradecen al apoyo financiero del Cnpq y Bancaixa (proyecto n° P1-1A2002-05).

#### REFERENCIAS

1. J. L. Amoros; A. Barba; V. Beltran. "Estructuras Cristalinas de los óxidos mixtos", pp. 173-178 en *Estructuras Cristalinas de los Silicatos Y Óxidos de las Materias Primas Cerámicas*. Instituto de Tecnología Cerámica – Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas, Castellón (España) 1994. ISBN: 84-604-8819-5.
2. D. Damjanovic. Piezoelectric "Properties of Perovskite Ferroelectrics: Unsolved Problems and Future Research". *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **26** 99-106 (2001).
3. F. M. Pontes; C. D. Pinheiro; E. Longo; E. R. Leite; S. R. de Lazaro; J. A. Varela; P. S. Pizani; T. M. Boschi; F. Lanciotti. "The Role of Network Modifiers in the Creation of Photoluminescence in  $\text{CaTiO}_3$ ". *Mat. Chem. and Physics*, **78** 227-233 (2002).
4. F. M. Pontes; E. Longo; E. R. Leite; E. J. H. Lee; J. A. Varela; P. S. Pizani; C. E. M. Campos; F. Lanciotti; V. Mastellaro; C. D. Pinheiro. "Photoluminescence at Room Temperature in Amorphous  $\text{SrTiO}_3$  thin Films obtained by Chemical Solution Deposition". *Mat. Chem. and Phys.*, **77** 598-602 (2002).
5. E. R. Leite; E. C. Paris; F. M. Pontes; C. A. Paskocimas; E. Longo; F. Sensato; C. D. Pinheiro; J. A. Varela; P. S. Pizani; C. E. M. Campos; F. Lanciotti. "The Origin of Photoluminescence in Amorphous Lead Titanate". *Journal of Mat. Science*, **38** [6] 1175-1178 (2003).
6. Zhao-Xu Chen; Y. Chen; Y. Jiang. "Comparative Study of  $\text{ABO}_3$  Perovskite Compounds. 1.  $\text{ATiO}_3$  (A = Ca, Sr, Ba, and Pb) Perovskites". *J. Phys. Chem. B*, **106** 9986-9992 (2002).
7. P. S. Pizani; E. R. Leite; F. M. Pontes; E. C. Paris; J. H. Rangel; E. J. H. Lee; E. Longo; P. Delega; J. A. Varela. "Photoluminescence of Disordered  $\text{ABO}_3$  Perovskites". *Appl. Phys. Letters* **77** [6] 824-826 (2000).
8. J. Kobayashi; Y. Uesu; Y. Sakemi. X-ray and Optical Studies on Phase Transition of  $\text{PbTiO}_3$  at Low Temperatures. *Physical Review B* **28** [7] 3866-3872 (1983).
9. A. Sani; M. Hanfland; D. Levy. "The Equation of State of  $\text{PbTiO}_3$  up to 37 GPa: a Synchrotron X-ray Powder Diffraction Study". *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 10601-10604 (2002).
10. R. E. Leite; L. P. S. Santos; N. L. V. Carreño; E. Longo; C. A. Paskocimas; J. A. Varela; F. Lanciotti Jr; C. E. M. Campos; P. S. Pizani. "Photoluminescence of Nanostructured  $\text{PbTiO}_3$  Processed by High – Energy Mechanical Milling". *Appl. Phys. Letters* **78** [15] 2148-2150 (2001).
11. F. Lanciotti Jr; P. S. Pizani; C. E. M. Campos; E. R. Leite; L. P. S. Santos; N. L. V. Carreño; E. Longo. "Amorphization and Grain Size Effect on Milled  $\text{PbTiO}_3$  Studied by Raman Scattering and Visible Photoluminescence Emission". *Appl. Phys. A-Materials Science & Processing* **74** [6] 787-789 (2002).
12. A. Y. Man; X. Q. Feng. "A Computer Simulation Study of Defects in  $\text{PbTiO}_3$  Crystals". *Solid State Comm.* **123** 333-337 (2002).
13. C. Pisani, et al. "A theoretical investigation of electronic structure and some thermodynamical properties of  $\text{PbF}_2$ ". *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** 5351 (1988).
14. V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causa, N. M. Harrison, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, *CRYSTAL98 User's Manual* University of Torino, Torino, 1998.
15. A. D. Becke. "Density-Functional Thermochemistry.3. The Role of Exact Exchange" *J. Chem. Phys.* **98** 5648-5652 (1993).
16. C. Lee, R. G. Yang, R. G. Parr. "Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron-Density" *Phys. Rev. B* **37** 785-789 (1988).
17. J. Muscat, A. Wander, et al. "On the Prediction of band gaps from hybrid functional Theory". *Chemical Physics Letters* **342** [3-4] 397-401 (2001)
18. P. Durand, J. C. Barthelat. "Theoretical Method to Determine Atomic Pseudopotentials for Electronic-Structure Calculations of Molecules and Solids" *Theoret. Chim. Acta* **37** 283-302 (1975).
19. A. Kojalj. "XCrySDen - a new program for displaying crystalline structures and electron densities". *J. Mol. Graph. Model.* **17** 176-179 (1999).
20. P. A. Cox. "Elementary Band Theory", pp. 79-132 en *The electronic structure and chemistry of solids*. Oxford University Press, Oxford (UK), 1998. ISBN: 0-19-855204-1.
21. F. G. Galasso. "Structure of Perovskite-type compounds", pp. 3-17 en *Perovskites and High Tc Superconductors*. Gordon and Breach Science Publishers, Connecticut (USA) 1990. ISBN: 2-88124-391-6.
22. E. Heifets; R. I. Eglitis; E. A. Kotomin; J. Maier; G. Borstel. "Ab initio Modelling of Surface Structure for  $\text{SrTiO}_3$  Perovskite Crystals". *Phys. Rev. B*, **64**, 235-417 (2001).