

ЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОВ ABO_3 (A – Ca, Ce, Y, Na; B – Ti, Nb, Fe, Mn, Ta; O)

Проскурова П.А.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
г. Минск, Республика Беларусь

Стемпицкий В.Р. – канд. техн. наук, доцент

Работа посвящена исследованию электрофизических характеристик структур на основе перовскитов, имеющих общую формулу ABO_3 , методом квантово-механического моделирования. Расчеты фундаментальных электронных свойств выполнялись на основе теории функционала плотности (Density Functional Theory – DFT). В качестве среды моделирования использовался программный пакет VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), который предназначен для выполнения квантово-механических расчетов ab initio методом. В результате моделирования установлены основные состояния перовскитов. В ходе проведения моделирования выявлено, что ряд соединений обладает магнитным моментом (от 1,69 до 3,44 μ_B). Анализ зонных диаграмм свидетельствует о наличии соединений с полупроводниковым (запрещенная зона от 0,26 до 2,18 эВ) и металлическим типом проводимости среди исследуемой группы перовскитов.

Материалы со структурой перовскитов привлекают пристальное внимание из-за перспективности использования в солнечных элементах, хотя существенным ограничением практического использования перовскитов является низкая термодинамическая стабильность. Имеет место применение перовскитов в качестве материалов компонентов фотовольтаики [1]. Также перовскиты могут применяться [2] при изготовлении светодиодов для дальнейшего использования в микроэлектронике. Подобные компоненты будут более чувствительны. Практическая значимость исследования перовскитов определяется их энергетической эффективностью. Однако, в литературных источниках недостаточно данных об управлении энергетической эффективностью с сохранением стабильности материала. Таким образом, изучение фундаментальных свойств с целью выявления закономерностей, позволяющих управлять энергетической эффективностью данного класса материалов, является актуальной задачей.

В качестве среды моделирования систем на основе перовскитов использовался программный пакет VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), который предназначен для выполнения квантово-механических расчетов ab initio методом. Расчеты фундаментальных электронных свойств периодических структур выполняются на основании теории функционала плотности (density functional theory – DFT). Для учета электронных волновых функции выбран подход проекционных присоединенных волн (PAW) [9]. Наименьшая разница между рассчитанными и экспериментальными значениями параметров кристаллических решеток перовскитов, соответствует функционалу GGA в сочетании со схемой дисперсионной коррекции Грина [10] и поправками Бекке-Джонсона (PBE-D3(BJ)). В этом случае можно добиться лучшего соотношения между затратами машинного времени (ресурсов) и отклонением результатов моделирования от экспериментальных данных.

Электронные волновые функции учитывались с помощью базисного набора плоских волн с энергией обрезания 700 эВ, выбранной исходя из тестовых расчетов по сходимости. Критерий сходимости считался достигнутым, когда разница между двумя предыдущими шагами не превышала 10^{-6} эВ. Интегрирование в импульсном пространстве осуществлялось по сетке k-точек $5 \times 5 \times 5$, сгенерированной по Гамма-схеме. Для проведения квантово-механического моделирования созданы элементарные ячейки ABO_3 . На рисунке 1 представлена примитивная ячейка ABO_3 , где A – атом Ca, Ce, Y или Na; B – атом Ti, Nb, Fe, Mn или Ta.

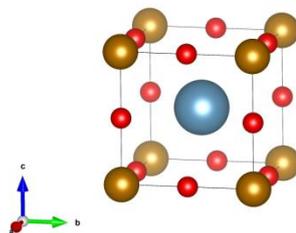


Рисунок 1- Примитивная ячейка кристалла ABO_3

В ходе проведения моделирования с учетом спиновой поляризации установлено, что ряд соединений обладает магнитным моментом. В таблице 1 представлены результаты расчетов полного магнитного момента на структурную единицу (ABO_3 , где «A» и «B» ионы металлов).

Тип проводимости исследуемых перовскитов ABO_3 был установлен с помощью расчетов энергетических зонных диаграмм. В таблице 2 представлены результаты расчетов ширины запрещенной зоны для полупроводников, а также указаны соединения, обладающие металлическим типом проводимости (M).

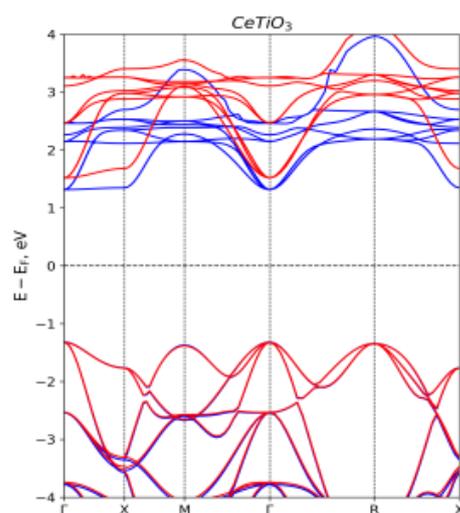
Выявлено, что среди исследуемых материалов только соединение $CeTiO_3$ является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2,63 эВ (рисунок 1).

Таблица 1- Полный магнитный момент (μ_B на структурную единицу ABO_3)

«A» \ «B»	Fe	Mn	Nb	Ti	Ta
Ca	3,31	3,11	0,00	0,00	0,99
Ce	0,26	4,39	1,49	1,39	1,57
Na	3,97	1,69	0,00	0,00	0,00
Y	2,76	3,85	0,00	0,00	0,00

Таблица 2 - Параметры запрещенной зоны для перовскитов ABO_3

«A» \ «B»	Fe	Mn	Nb	Ti	Ta
Ca	M	M	2,51 эВ	1,83 эВ	M
Ce	M	M	2,68 эВ	2,63 эВ	2,99 эВ
Na	M	M	1,65 эВ	2,03 эВ	2,23 эВ
Y	M	M	2,64 эВ	2,67 эВ	2,95 эВ

Рисунок 1 - Зонная диаграмма перовскита $CeTiO_3$

С помощью моделирования из первых принципов электронных и магнитных свойств перовскитов переходных металлов получены следующие результаты:

- $CeVO_3$ (где В – Fe, Mn, Nb, Ti, Ta) обладает магнитным моментом со значением 0,26 - 4,39 μ_B (при $T=0$ K), $CaVO_3$ (где В – Fe, Mn, Ta) обладает магнитным моментом со значением 0,99 - 3,31 μ_B (при $T=0$ K), ABO_3 (В = Fe, Mn, А = Na, Y) обладает магнитным моментом 2,76 - 3,85 μ_B ;
- анализ зонных диаграмм свидетельствует о наличии полупроводников (запрещенная зона от 1,65 до 2,99 эВ) и металлов среди исследуемой группы соединений;
- $CeTiO_3$ единственное соединение, которые является прямозонным среди изучаемых материалов.

Список использованных источников:

1. Jung E.H., Jeon N.J., Park E.Y. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene). *Nature*, 2019;567:511-515. DOI: 10.1038/s41586-019-1036-3.
2. Cho H., Kim Y.-H., Wolf C. Improving the Stability of Metal Halide Perovskite Materials and Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*, 2018;30:1704587. DOI: 10.1002/adma.201704587.
3. Li X., Yu D., Chen J. Constructing Fast Carrier Tracks into Flexible Perovskite Photodetectors To Greatly Improve Responsivity. *ACS Nano*, 2017;11(2):2015-2023. DOI: 10.1021/acsnano.6b08194.
4. Zhangb R., Song X., Liu Y. Monomolecular VB2-doped MOFs for photocatalytic oxidation with enhanced stability, recyclability and selectivity. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019;7:26934. DOI: 10.1039/c9ta09571c.
5. Xu Y.-F., Yang M.-Z., Chen B.-X. A CsPbBr3 Perovskite Quantum Dot/Graphene Oxide Composite for Photocatalytic CO2 Reduction. *Journal of the American Chemical Society*, 2017;139(16):5660-5663. DOI: 10.1021/jacs.7b00489.
6. Brunetti B., Cavallo C., Ciccioli A. On the Thermal and Thermodynamic (In) Stability of Methylammonium Lead Halide Perovskites. *Sci Rep*, 2016;6:31896. DOI: 10.1038/srep31896.
7. Akbulatov A.F., Luchkin S.Y. Probing the Intrinsic Thermal and Photochemical Stability of Hybrid and Inorganic Lead Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017;8(6):1211-1218. DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b03026.
8. Kulbak M., Cahen D., Hodes G. How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells Efficient CsPbBr3 Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015;6(13):2452-2456. DOI: 10.1021/acs.jpclett.5b00968.
9. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1994;50(24):17953-17979. DOI: 10.1103/physrevb.50.17953.
10. Kresse G., Joubert J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method. *Physical Review B*, 1999;59(3):1758-1775. DOI: 10.1103/physrevb.59.1758.