



<http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2020-18-3-49-56>

Оригинальная статья
Original paper

УДК 539.18

ЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОВ ABO_3 ($A - Ca, Ce, Y, Na; B - Ti, Nb, Fe, Mn, Ta; O$)^{*}

ПРОСКУРОВА П.А., ГВОЗДОВСКИЙ Д.Ч., БАРАНОВА М.С., СТЕМПИЦКИЙ В.Р.

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

Поступила в редакцию 12 марта 2020

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2020

Аннотация. В работе представлены результаты квантово-механического компьютерного моделирования, проведенного с целью исследования электронных и магнитных свойств двадцати кристаллических структур на основе перовскитов переходных металлов, имеющих общую формулу ABO_3 , где A – ион Ca, Ce, Y, Na ; B – ион Ti, Ta, Nb, Mn, Fe ; O – ион кислорода, для оценки возможности применения данной группы материалов в устройствах современной электроники. Систематизация фундаментальных характеристик позволит в дальнейшем описать физические механизмы, протекающие в структурах. Расчеты фундаментальных свойств кристаллов выполнялись с использованием современных первопринципных методов, основанных на 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. В результате моделирования установлены следующие характеристики перовскитов переходных металлов: элементарные ячейки ABO_3 имеют кубическую сингонию; ряд соединений обладает магнитным моментом (от 0,26 до 4,39 μ_B); анализ зонных диаграмм свидетельствует о наличии соединений с полупроводниковым (запрещенная зона от 1,65 до 2,99 эВ) и металлическим типом проводимости. Среди соединений с полупроводниковым типом проводимости преобладают непрямозонные полупроводники. Прямозонный тип проводимости установлен только у одного соединения – $CeTiO_3$. Полученные результаты количественно и качественно характеризуют электронные и магнитные свойства кристаллических структур на основе перовскитов ABO_3 и могут быть использованы при разработке методов расчетов основных электрофизических параметров перспективных компонентов электроники.

Ключевые слова: *ab initio* моделирование, теория функционала плотности, метод проекционных присоединенных волн, кристалл перовскита, магнитный момент, полупроводник.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Благодарности. Представленные результаты получены в рамках выполнения задач задания 2.81 ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии». Для проведения компьютерного моделирования использовался вычислительный кластер БГУИР.

Для цитирования. Проскурова П.А., Гвоздовский Д.Ч., Баранова М.С., Стемпицкий В.Р. Электронные и магнитные свойства перовскитов ABO_3 ($A - Ca, Ce, Y, Na; B - Ti, Nb, Fe, Mn, Ta; O$). Доклады БГУИР. 2020; 18(3): 49-56.

^{*} Статья рекомендована для опубликования организационным комитетом Белорусско-Китайского конкурса научно-технического творчества студентов (г. Минск, 22 ноября – 27 декабря 2019 г.).

ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF ABO_3 PEROVSKITES (A – Ca, Ce, Y, Na; B – Ti, Nb, Fe, Mn, Ta; O)*

PALINA A. PRASKURAVA, DZMITRY C. HVAZDOUSKY, MARYIA S. BARANAVA,
VIKTOR R. STEMPIISKY

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Republic of Belarus)

Submitted 12 March 2020

© Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2020

Abstract. The article presents the results of quantum-mechanical computer simulation. The purpose of studying the electronic and magnetic properties of twenty crystalline structures based on perovskites of transition metals with the general formula ABO_3 (where A – Ca, Ce, Y, Na; B – Ti, Ta, Nb, Mn, Fe ion; O – oxygen ion) is to assess the possibility of using this group of materials in modern electronic devices. Systematization of fundamental characteristics will allow further describing of the physical mechanisms that occur in structures. Calculations of the fundamental properties of crystals were performed using first-principle methods based on the density functional theory (Density Functional Theory - DFT). The VASP software package (Vienna *Ab initio* Simulation Package) was used as the simulation tool, which is designed to perform quantum-mechanical calculations. As a result of the simulation, the following characteristics of perovskites of transition metals were established: ABO_3 unit cells have cubic syngony; a number of compounds have a magnetic moment (from 0.26 to 4.39 μ_B); an analysis of the band structures shows the presence of compounds with a semiconductor (band gap from 1.65 to 2.99 eV) and metallic type of conductivity. The direct-gap type of conductivity was established for only $CeTiO_3$ compound. The results obtained quantitatively and qualitatively characterize the electronic and magnetic properties of crystalline structures based on ABO_3 perovskites and can be used to develop methods for calculating the basic electrophysical parameters of promising electronic components.

Keywords: *ab initio* simulation, density functional theory, projector-augmented wave method, perovskite crystal, magnetic moment, semiconductor.

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interests.

Gratitude. The presented results were obtained within the framework of Task 2.81 of the GPSR “Physical Materials Science, Novel Materials and Technologies”. The BSUIR computing cluster was used for computer.

For citation. Praskurava P.A., Hvazdousky D.C., Baranova M.S., Stempitsky V.R. Electronic and magnetic properties of ABO_3 perovskites (A – Ca, Ce, Y, Na; B – Ti, Nb, Fe, Mn, Ta; O). *Doklady BGUIR*. 2020; 18(3): 49-56.

Введение

Материалы со структурой перовскитов привлекают пристальное внимание из-за перспективности использования в солнечных элементах. Существенным ограничением практического использования перовскитов является низкая термодинамическая стабильность.

В [1] описано применение перовскитов в качестве материалов компонентов фотовольтаики. Отмечается возможность достижения высокого значения коэффициента полезного действия по сравнению с аналогичными компонентами, основанными на кремниевой технологии. В [2] предложено применение перовскитов при изготовлении светодиодов для дальнейшего использования в микроэлектронике. В [3–5] предложено использовать данные материалы в качестве активного слоя фотоприемников. Отмечается высокая чувствительность подобных компонентов.

Органические перовскиты не могут выдерживать длительные высокие температуры и, таким образом, представляют проблему долговременной стабильности для работающего

*The manuscript has been recommended for publication by the Organizing Committee of the Belarusian-Chinese Competition of Scientific and Technical Creativity of Students (Minsk, November 22 - December 27, 2019).

устройства [6, 7]. В работе [8] показано, что солнечные элементы на основе тонких пленок неорганических перовскитов CsPbBr_3 обладают большим напряжением холостого хода (1,32 эВ). Этот результат указывает на то, что высокая производительность перовскитов заключается не в органической составляющей, что еще раз подтверждает высокую перспективность неорганических перовскитов.

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.

Методика проведения моделирования

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 в программном пакете выполняются на основании теории функционала плотности (density functional theory – DFT). Для учета электронных волновых функций выбран подход проекционных присоединенных волн (PAW) [9]. Наименьшая разница между рассчитанными и экспериментальными значениями параметров кристаллических решеток выбранных 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 Gamma-схеме. Для проведения квантово-механического моделирования созданы элементарные ячейки ABO_3 . На рис. 1 представлена примитивная ячейка ABO_3 , где А – атом Ca, Ce, Y или Na; В – атом Ti, Nb, Fe, Mn или Ta.

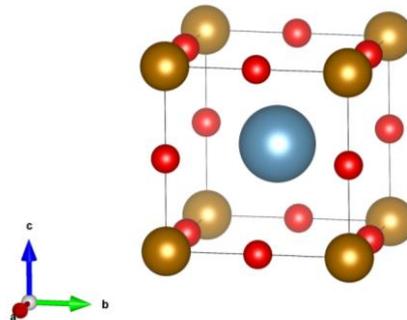


Рис. 1. Примитивная ячейка кристалла ABO_3
Fig. 1. Primitive cell of ABO_3 crystal

Результаты и их обсуждение

По результатам квантово-механической структурной оптимизации установлены свойства кристаллической решетки перовскитов, отвечающие основному энергетическому состоянию. Элементарные ячейки ABO_3 имеют кубическую сингонию. В центре кубической элементарной ячейки расположен ион «А», по углам – ионы «В», а в середине каждой из граней – ион кислорода (рис. 1). В ходе проведения моделирования с учетом спиновой поляризации установлено, что ряд соединений обладают магнитным моментом (от 0,26 до 4,39 μ_B). В табл. 1 представлены результаты расчетов полного магнитного момента μ_B на структурную единицу (ABO_3 , где «А» и «В» – ионы металлов).

Таблица 1. Полный магнитный момент μ_B на структурную единицу ABO_3
Table 1. Total magnetic moment μ_B per ABO_3 structural unit

«B» \ «A»	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

Получены зонные диаграммы исследуемых перовскитов ABO_3 , по которым установлен тип проводимости. На рис. 2 представлены зонные диаграммы перовскитов ABO_3 с металлическим типом проводимости. Уровень Ферми в этом случае пересекает зоны проводимости.

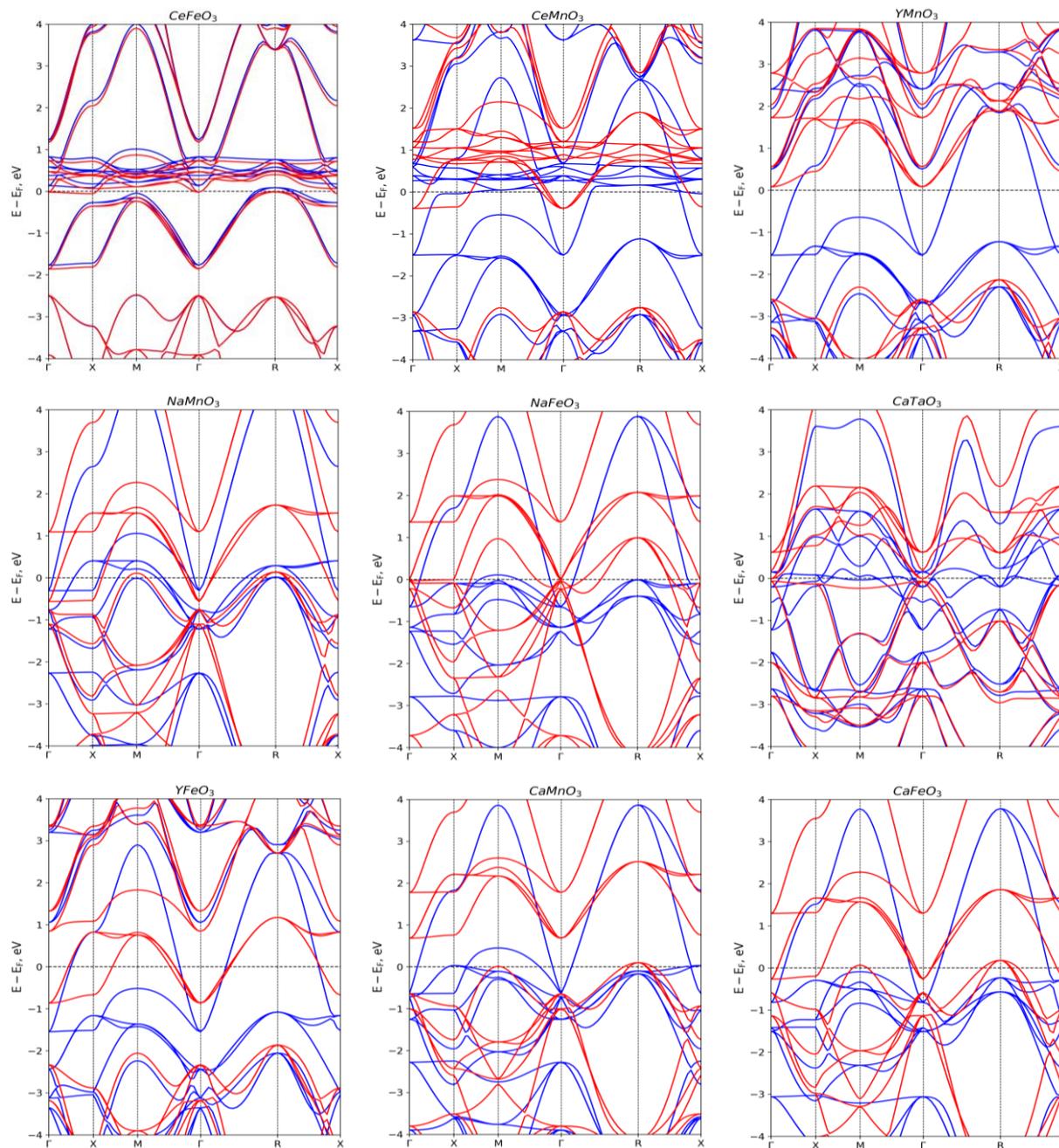


Рис. 2. Зонные диаграммы перовскитов ABO_3 с металлическим типом проводимости
Fig. 2. Band structures of ABO_3 perovskites with metallic conductivity

На рис. 3 представлены зонные диаграммы перовскитов ABO_3 , которые обладают полупроводниковым типом проводимости. Данные полупроводники являются непрямозонными, поскольку потолок валентной зоны находится в R точке, а дно зоны проводимости – в Γ точке обратного энергетического пространства.

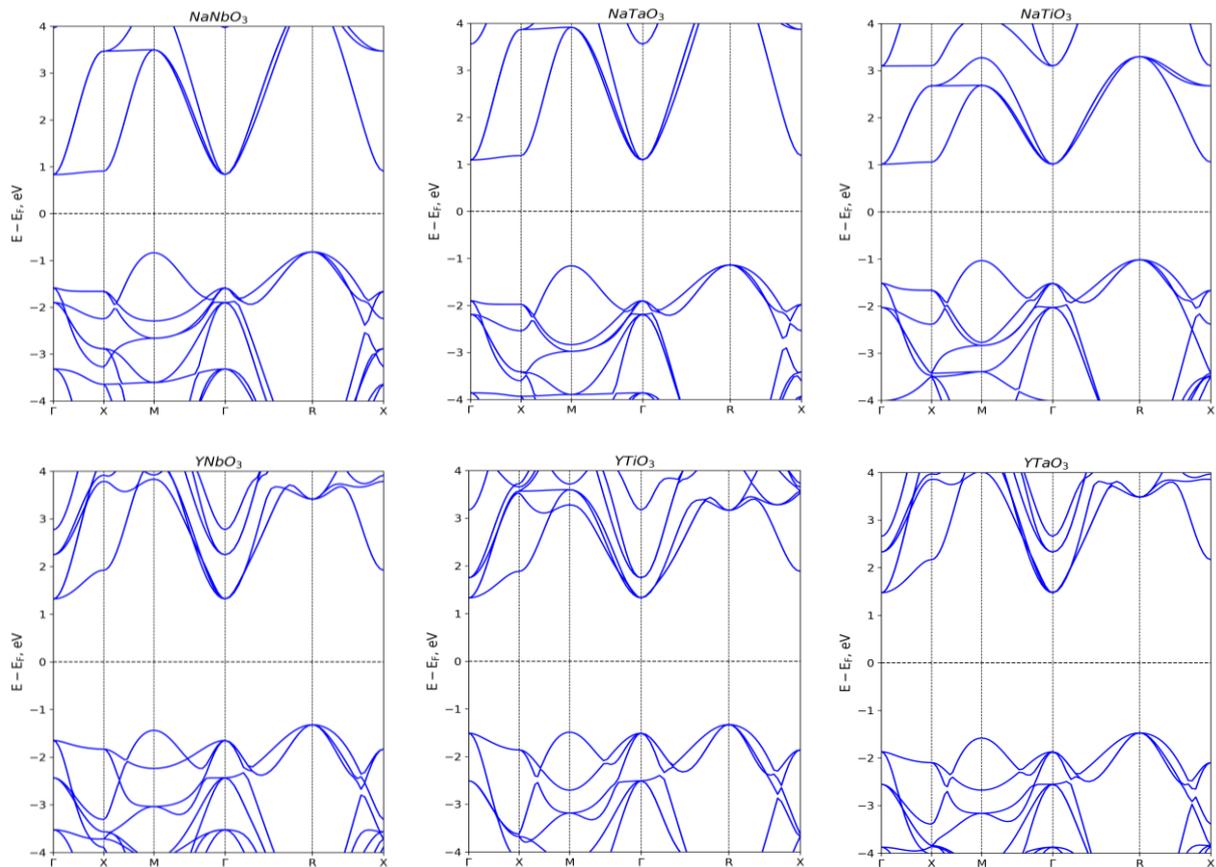


Рис. 3. Зонные диаграммы непрямозонных полупроводниковых перовскитов ABO_3 (R- Γ переход)
Fig. 3. Band structures of semiconductor ABO_3 perovskites with indirect band gap (R- Γ junction)

Соединение $CeTiO_3$, исходя из полученной зонной диаграммы (рис. 4), является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2,63 эВ.

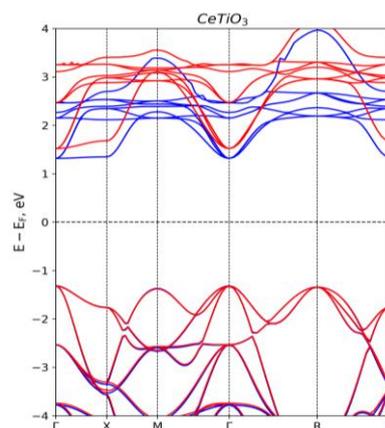


Рис. 4. Зонная диаграмма перовскита $CeTiO_3$
Fig. 4. Band structure of $CeTiO_3$ perovskite

На рис. 5 представлены зонные диаграммы перовскитов ABO_3 , которые являются непрямозонными полупроводниками, но с экстремумами в точках M и Γ для валентной зоны и зоны проводимости соответственно.

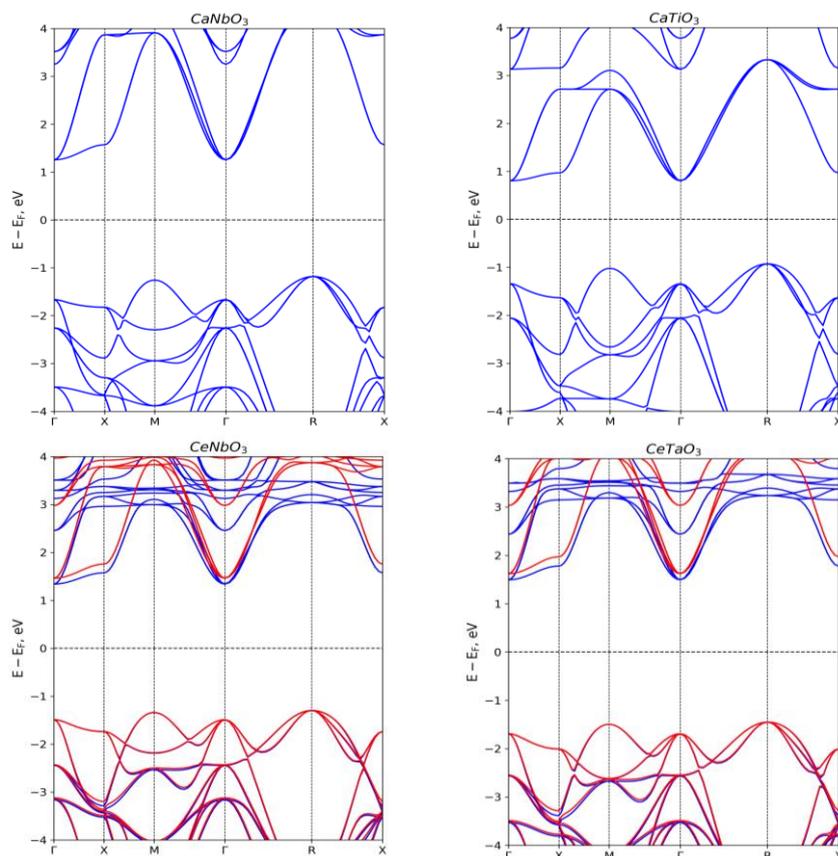


Рис. 5. Зонные диаграммы полупроводниковых перовскитов ABO_3 (М-Г переход)
Fig. 5. Band structures of semiconductor ABO_3 perovskites (M-G junction)

В табл. 2 представлены результаты расчетов ширины запрещенной зоны, а также указан тип полупроводника для исследуемых соединений. Полученные результаты могут отличаться от экспериментальных в сторону недооценки запрещенной зоны из-за известных затруднений, возникающих в рамках теории функционала плотности.

Таблица 2. Параметры запрещенной зоны для перовскитов ABO_3
Table 2. Band gap parameters for ABO_3 perovskites

«B» \ «A»	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

Анализ зонных диаграмм свидетельствует о наличии полупроводников (запрещенная зона от 1,65 до 2,99 эВ) и проводников среди исследуемой группы соединений перовскитов.

Полученные результаты количественно и качественно характеризуют структурные, электронные и магнитные свойства кристаллических структур на основе перовскитов ABO_3 и могут быть использованы при разработке методов расчета основных электрофизических параметров перспективных приборов наноэлектроники и спинтроники на основе перовскитов по результатам *ab initio* моделирования без привлечения дорогостоящих экспериментов.

Заключение

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

– $ACeO_3$ (где A – Fe, Mn, Nb, Ti, Ta) обладает магнитным моментом со значением от 0,26 до 4,39 μ_B (при $T=0$ K), $ACaO_3$ (где A – Fe, Mn, Ta) обладает магнитным моментом

со значением от 0,99 до 3,31 $\mu\text{Б}$ (при $T=0\text{ К}$), ABO_3 ($A = \text{Fe, Mn, B} = \text{Na, Y}$) обладает магнитным моментом от 2,76 до 3,85 $\mu\text{Б}$;

- анализ зонных диаграмм свидетельствует о наличии полупроводников (запрещенная зона от 1,65 до 2,99 эВ) и металлов среди исследуемой группы соединений;
- прямозонный тип запрещенной зоны обнаружен только у соединения CeTiO_3 .

Список литературы / References

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. Zhang R., Song X., Liu Y. Monomolecular VB_2 -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 CsPbBr_3 Perovskite Quantum Dot/Graphene Oxide Composite for Photocatalytic CO_2 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.jpcclett.6b03026.
8. Kulbak M., Cahen D., Hodes G. How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells Efficient CsPbBr_3 Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2015;6(13):2452-2456. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.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.

Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли вклад в написание статьи.

Authors' contribution

All authors have equally contributed to writing the article.

Сведения об авторах

Проскурова П.А., студентка кафедры микро- и наноэлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Гвоздовский Д.Ч., аспирант, младший научный сотрудник НИЛ 4.4 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Баранова М.С., младший научный сотрудник НИЛ 4.4 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Стемпичский В.Р., к.т.н., доцент кафедры микро- и наноэлектроники БГУИР, ведущий научный сотрудник НИЛ 4.4 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Information about the authors

Praskurava P.A., student of Micro- and Nanoelectronics Department of Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Hvazdousky D.C., Postgraduate student, Junior Researcher of SRL 4.4 SRP of Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Baranova M.S., Junior Researcher of SRL 4.4 SRP of Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Stempitsky V.R., PhD (Engineering), Assistant Professor of Micro- and Nanoelectronics Department, Leading Researcher of SRL 4.4 SRP of Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки, 6,
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
тел. +375-17-293-84-09;
e-mail: gvozдовsky@bsuir.by
Гвоздовский Дмитрий Чеславович

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovka str., 6,
Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics
tel. +375-17-293-84-09;
e-mail: gvozдовsky@bsuir.by
Hvazdousky Dzmitry Chaslavavich