

ГУЛАЙ А.В., ДУБОВИК А.В.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ КАК ПРЕКУРСОРОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Белорусский национальный технический университет
г. Минск, Республика Беларусь

Выполнено моделирование из первых принципов электронных свойств соединений редкоземельных элементов BaY_2O_4 , $BaGd_2O_4$, $BaLu_2O_4$ как прекурсоров высокотемпературных сверхпроводников. В качестве среды моделирования использован программный пакет VASP, в частности метод присоединенных плоских волн (PAW-метод), который позволяет получить достаточно точные результаты расчета электронной плотности и зонной структуры. Из анализа полученной зонной энергетической структуры следует, что исследуемые оксиды РЗЭ имеют ширину запрещенной зоны $E_g = 3,29-3,84$ эВ, характерную для диэлектрических материалов. Для исследуемых соединений на основе указанных редкоземельных элементов, выбранных из иттриевой (Y, La, Gd–Lu) и цериевой (Ce–Eu) группы, характерно повышение энергии Ферми и снижение ширины запрещенной зоны по мере увеличения атомного номера (Y: 39, Gd: 64, Lu: 71) элемента в периодической таблице. Предложен способ моделирования квантовых слоев изучаемых материалов при имитации ограничения кристаллической структуры по одной из координатных осей. Данное представление приближает модель кристаллической решетки оксидов РЗЭ к ситуации анализа квантового слоя, толщина которого равна размеру кристаллической ячейки вдоль указанной оси. Разрыв атомных связей в кристалле имитируется путем увеличения расстояния между атомными слоями по этой оси до значений, при которых стабилизируется величина свободной энергии. В квантовом слое оксида редкоземельного элемента (при его толщине близкой к 1 нм) формируется более широкая область значений энергии, в которой распределены электроны, чем это наблюдается в континуальном варианте, причем расширение области распределения электронов распространяется на энергетические уровни запрещенной зоны. Это объясняется тем, что геометрическая дискретизация наноразмерных структур обуславливает дискретность квантоворазмерного энергетического спектра.

Ключевые слова: соединения редкоземельных элементов; прекурсоры высокотемпературных сверхпроводников; моделирование из первых принципов; элементарная кристаллическая ячейка; зонная энергетическая диаграмма; плотность электронных состояний

Введение

В последнее время уделяется значительное внимание вопросам изучения физико-химических свойств высокотемпературных сверхпроводников, прежде всего определению зонной энергетической структуры кристаллов. Для моделирования и расчетов электронных свойств оксидные сверхпроводники представляют собой весьма сложные объекты с большим числом различных и неэквивалентных атомов в элементарной ячейке. В процессе исследования физико-химических основ синтеза высокотемпературных сверхпроводников на основе редкоземельных элементов выделяют проблему анализа свойств формирующихся бинарных систем оксидов $BaO-R_2O_3$, где R – редкоземельный элемент (РЗЭ: элемент с атомным номером 21, 39, 57–71 в периодической таблице) [1]. В указанной бинарной системе в процессе синтеза высокотемпературного сверхпроводника образуются соединения BaR_2O_4 , имеющие разную электронную структуру и обладающие разными параметрами в зависимости от свойств использованного редкоземельного элемента [2, 3].

Результаты исследования указанных соединений BaR_2O_4 как прекурсоров высокотемпературных сверхпроводников представляют интерес также при проектировании технологий их получения и прогнозирования параметров сверхпроводимости. Знание указанных характеристик необходимо при анализе и обсуждении перспектив использования материалов, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью, в различных областях техники. В связи с вышеизложенным, задачей данной работы является моделирование электронных свойств соединений BaR_2O_4 , в частности расчет электронной плотности и зонной энергетической диаграммы. Указанные расчеты позволяют определить энергию Ферми и ширину запрещенной зоны моделируемого соединения. В работе выполнена также оценка зависимости данных параметров от атомного номера редкоземельного элемента в периодической таблице Менделеева.

В качестве среды моделирования использован программный пакет VASP (Vienna Ab-Initio Simulation Package), в котором реализуется *ab-initio* (из первых принципов) подход для квантовомехани-

ческих расчетов в молекулярной динамике [4]. Основная методология, используемая в VASP, состоит в решении уравнения Шредингера для электронно-ядерной подсистемы моделируемой наноструктуры и в определении полной энергии и ряда физико-химических параметров. В данной работе реализован метод присоединенных плоских волн (PAW-метод) VASP-программы, который позволяет корректно рассчитывать характеристики кристаллической решетки, адекватно оценивать спиновую поляризацию и другие физические свойства материалов.

Электронные свойства соединений редкоземельных элементов в континууме

Используемая процедура моделирования включает типичные для программы VASP этапы: релаксации; статического расчета; построения зонной диаграммы. При проведении процедуры релаксации устанавливаются параметры для расчета сил, величины изменения объема и формы кристаллической ячейки. Затем выполняется расчет электронной плотности и построение зонной энергетической диаграммы соединения редкоземельного элемента с учетом параметров, представленных в таблице 1.

Таблица 1

Кристаллографические параметры сложных оксидов РЗЭ

Оксид РЗЭ	Группа симметрии	Параметры кристаллической решетки					
		Постоянная решетки, ангстрем			Угол между гранями, град.		
		a	b	c	α	β	γ
BaY ₂ O ₄	<i>Pnma</i> , номер группы симметрии – 62	10,523	3,489	12,245	90	90	90
BaGd ₂ O ₄		10,601	3,540	12,357			
BaLu ₂ O ₄		10,347	3,396	11,960			

Результаты расчета электронной плотности (плотности вероятности распределения электронов в квантовой системе) приведены

на рисунке 1. При определении электронной плотности установлены значения уровня Ферми оксидов РЗЭ (таблица 2).

Таблица 2

Уровень Ферми и ширина запрещенной зоны оксидов РЗЭ

Оксид РЗЭ	Уровень Ферми, эВ	Ширина запрещенной зоны, эВ	
		Моделирование	Данные научно-технических источников
BaY ₂ O ₄	1,8923	3,84	3,25 (14,3) [6]
BaGd ₂ O ₄	1,9721	3,53	2,80 (26,1) [7]
BaLu ₂ O ₄	2,0310	3,29	3,25 (1,2) [8]

Для расчета зонной энергетической диаграммы определяется первая зона Бриллюэна кристаллической решетки, которая рассматривается как элементарная ячейка обратной решетки, обладающая точечной симметрией. Из этого, в частности, следует, что объем первой зоны Бриллюэна равен объему элементарной ячейки обратной решетки. Построение первой зоны Бриллюэна позволяет определить контур, по которому производятся расчеты зонной энергетической диаграммы (рисунок 2).

Предварительный анализ структуры и физико-химических свойств сложных оксидов редкоземельных элементов показал, что наибольший интерес в процессе моделирования представляет расчет электронной плотности по

контур $Z-T-Y-\Gamma-Z$, в котором k -точки имеют следующие координаты k_x, k_y, k_z : $Z(0, 0, 1/2)$; $T(0, 1/2, 1/2)$; $Y(0, 1/2, 0)$; $\Gamma(0, 0, 0)$. Из анализа полученной зонной энергетической структуры (рис. 3) следует, что рассматриваемые оксиды РЗЭ имеют ширину запрещенной зоны $E_g = 3,29-3,84$ эВ, характерную для диэлектрических материалов.

Полученные значения ширины запрещенной зоны моделируемых кристаллов вполне согласуются с данными научно-технических источников: отличия от известных величин составляют 1,2–26,1 % (таблица 2). Важно отметить, что отличие полученных при моделировании значений уровня Ферми и ширины запрещенной зоны от справочных величин и от значений, представленных в работах других авторов, является характерной особенностью

большинства моделей. В данном случае указанное отличие связано с использованием определенных приближений при решении уравнения Шредингера, которые различны для разных систем и программ моделирования [5].

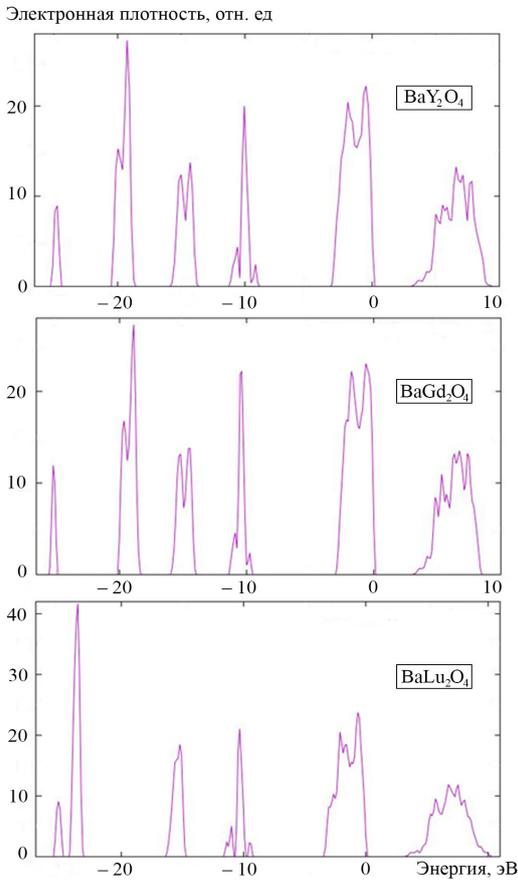


Рисунок 1. Электронная плотность в кристалле BaR_2O_4 (уровень Ферми совмещен с нулевым значением энергии)

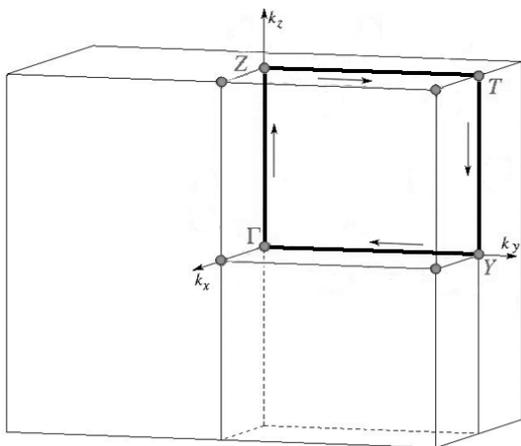


Рисунок 2. Изображение первой зоны Бриллюэна оксидов РЗЭ (стрелками показан контур расчета параметров)

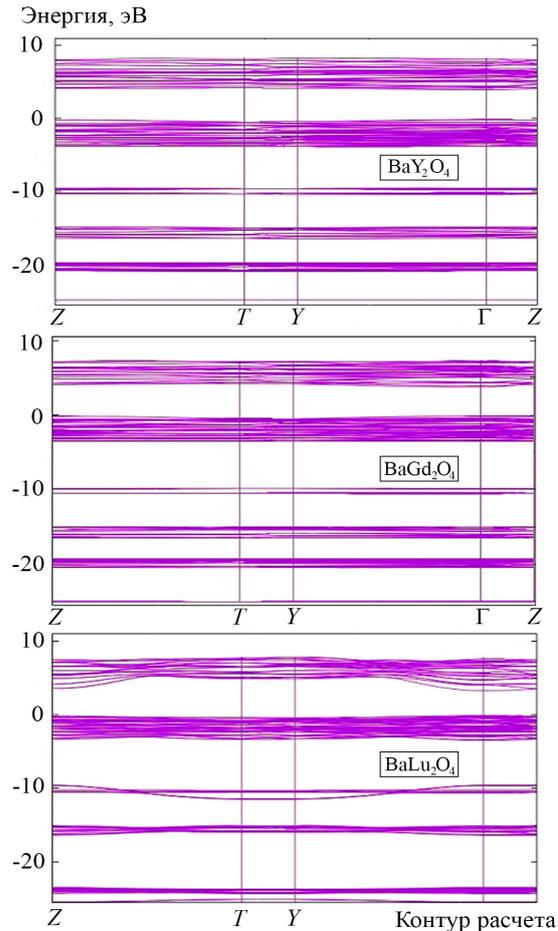


Рисунок 3. Зонная энергетическая диаграмма соединения BaR_2O_4

Для исследуемых соединений на основе указанных редкоземельных элементов, выбранных из иттриевой и цериевой группы, характерно повышение энергии Ферми и снижение ширины запрещенной зоны по мере увеличения атомного номера элемента (Y: 39, Gd: 64, Lu: 71) в периодической таблице Менделеева (рисунок 4).

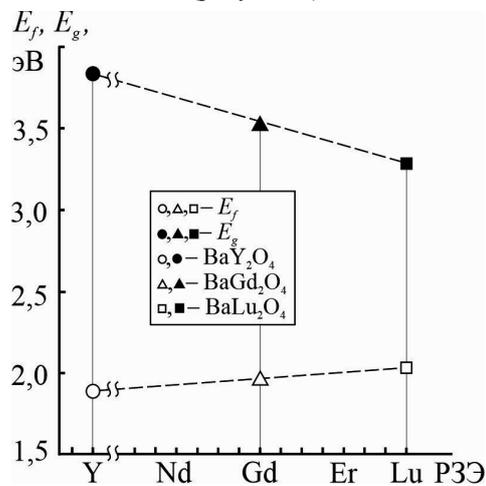


Рисунок 4. Изменение электронных свойств соединения BaR_2O_4 при увеличении атомного номера РЗЭ

Однако данный вывод правомерно распространять только на представленные здесь соединения. Следует особо подчеркнуть, что рост или снижение физико-химических параметров редкоземельных элементов и их соединений не всегда демонстрирует плавное изменение по всему ряду лантаноидов. Для многих величин наблюдаются существенные отклонения от ожидаемых значений, лежащих вблизи параметров соседних элементов указанного ряда.

Моделирование квантовых слоев соединений редкоземельных элементов

Особый интерес при *ab-initio* исследовании соединений РЗЭ вызывает моделирование электронных свойств квантового слоя, толщина которого соизмерима с размером кристаллической ячейки изучаемого материала. В данном случае применяется имитация ограничения кристаллической структуры по одной из координатных осей, например, по оси Z . Для осуществления достоверной реструктуризации квантового слоя задается расстояние между слоями, достаточное для анализа разрыва всех атомных связей вдоль исследуемого направления. Введение данной процедуры условно трактуется как «прерывание волновых функций вдоль исследуемой оси».

Необходимость введения такой операции обусловлена тем, что в используемом программном комплексе VASP не предусмотрена возможность усечения волновых функций (их затухание или ограничение) вдоль отдельных направлений. Достаточным условием для корректного представления разрыва атомных связей является определение минимального расстояния между атомными слоями, при котором стабилизируется значение свободной энергии. Проведенные предварительные исследования показали, что для оксидов РЗЭ оптимальное значение поправки, которую необходимо добавить к межатомному расстоянию, чтобы получить приближение к представлению атомной плоскости, равно 10 ангстрем [5].

Расчет плотности одноэлектронных состояний, например для BaLu_2O_4 , (рисунок 5) позволяет сделать следующие выводы. В квантовом слое оксида редкоземельного элемента формируется более широкая область значений энергии, в которой распределены электроны, чем это наблюдается в случае объемного кристалла. Это объясняется тем, что геометрическая дискретизация наноразмерных структур обуславливает дискретность квантоворазмерного энергетического спектра. В соответствии с принципом неопределенности запертие электрона хотя бы в одном из направлений приводит к увеличению его импульса на величину h/L , где h – постоянная Планка; L – размер наноструктуры, ограничивающий движение электрона. Соответственно увеличива-

ется кинетическая энергия электронов на величину $\Delta E = \hbar^2 k^2 / 2m = (\hbar^2 / 2m)(\pi^2 / L^2)$, где $k = 2\pi/\lambda$; m – масса электрона.

Электронная плотность, отн. ед

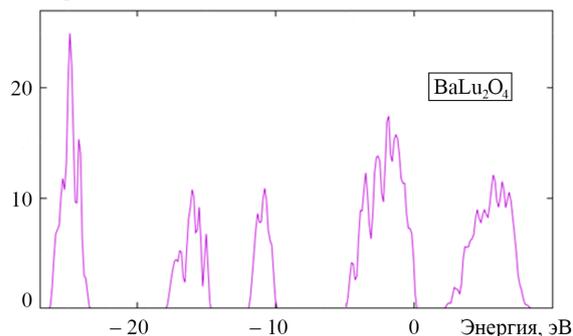


Рисунок 5. Электронная плотность в квантовом слое BaR_2O_4 (уровень Ферми совмещен с нулевым значением энергии)

Таким образом, квантовое ограничение сопровождается изменением энергии электронов и формированием дискретного энергетического спектра $E_n = (\hbar^2 \pi^2 / 2mL^2)n^2$, где $n = 1, 2, 3, \dots$. При этом энергетический спектр рассматриваемой кристаллической ячейки характеризуется плотностью состояний $g(E)$, которая представляет собой число возможных физически неэквивалентных энергетических состояний в некотором интервале ΔE : $g(E) = \lim \Delta j(E) / \Delta E$, где Δj – число состояний с энергией в интервале от E до $E + \Delta E$. При моделировании квантового слоя в виде ограничения кристалла по одной из осей это проявляется в увеличении числа уровней в энергетическом спектре не только в валентной зоне и зоне проводимости, но и в его запрещенной зоне.

Заключение

Выполнено моделирование из первых принципов электронных свойств соединений редкоземельных элементов BaY_2O_4 , BaGd_2O_4 , BaLu_2O_4 как прекурсоров высокотемпературных сверхпроводников. В качестве среды моделирования использован программный пакет VASP, в частности метод присоединенных плоских волн (PAW-метод). Показано, что исследуемые соединения РЗЭ имеют ширину запрещенной зоны $E_g = 3,29\text{--}3,84$ эВ, характерную для диэлектрических материалов. Для исследуемых соединений на основе указанных редкоземельных элементов, выбранных из иттриевой и цериевой группы, характерно повышение энергии Ферми и снижение ширины запрещенной зоны по мере увеличения атомного номера элемента в периодической таблице. Проведено моделирование квантовых слоев изучаемых материалов при имитации ограничения кристаллической структуры по одной из координатных осей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Швейкин, Г.П. Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников / Г.П. Швейкин, В.А. Губанов, А.А. Фотиев, Г.В. Базуев, А.А. Евдокимов. – М.: Наука, 1990. – 240 с.
2. Doi, Y. Crystal structures and magnetic properties of magnetically frustrated systems $BaLn_2O_4$ and $Ba_3Ln_4O_9$ (Ln = lanthanide) / Y. Doi, W. Nakamori, Y. Hinatsu // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2006. – P. 18.
3. Lundberg, M. Synthesis and magnetization of $BaLn_2O_4$ (Ln = lanthanide) / M. Lundberg. – Florida: Florida State University Libraries, 2014. – 85 p.
4. Kresse, G. VASP the GUIDE / G. Kresse, M. Marsman, J. Furthmuller. – Vienna: Universität Wien, 2012. – 188 p.
5. Gulay, A.V. Ab-initio simulation of electronic features of hyperfine rare earth oxide films for sensory nanosystems / A.V. Gulay, V.M. Koleshko, et al. // Наука и техника. – 2014. – № 3. – С. 11-17.
6. The Materials Project. BaY_2O_4 . [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://5896materialsproject.org/materials/mp-3952/> Дата доступа: 23.01.2024.
7. The Materials Project. $BaGd_2O_4$. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://materialsproject.org/materials/mp-17143/> Дата доступа: 17.01.2024.
8. The Materials Project. $BaLu_2O_4$. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://materialsproject.org/materials/mp-752442/> Дата доступа: 19.01.2024.
9. Sun, J. First-Principles Calculations of Novel Materials / J. Sun. – Florida: Florida State University Libraries, 2015. – 166 p.

REFERENCES

1. Shveikin, G.P., Gubanov V.A., Fotiev A.A., Bazuev G.V., Evdokimov A.A. Electronic structure and physico-chemical properties of high-temperature superconductors. M.: Nauka, 1990, 240 p. (in Russian).
2. Doi, Y. Crystal structures and magnetic properties of magnetically frustrated systems $BaLn_2O_4$ and $Ba_3Ln_4O_9$ (Ln = lanthanide) / Y. Doi, W. Nakamori, Y. Hinatsu // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2006. – P. 18.
3. Lundberg, M. Synthesis and magnetization of $BaLn_2O_4$ (Ln = lanthanide). Florida: Florida State University Libraries, 2014, 85 p.
4. Kresse, G., Marsman M., Furthmuller J. VASP the GUIDE. Vienna: Universität Wien, 2012, 188 p.
5. Gulay, A.V., Koleshko V.M., et al. Ab-initio simulation of electronic features of hyperfine rare earth oxide films for sensory nanosystems // Nauka i Tehnika = Science & Technique, 2014, no 3, pp. 11-17.
6. The Materials Project. BaY_2O_4 . [Electronic resource]. Available at: <https://5896materialsproject.org/materials/mp-3952/>. – Date of access 23.01.2024.
7. The Materials Project. $BaGd_2O_4$. [Electronic resource]. Available at: <https://materialsproject.org/materials/mp-17143/>. – Date of access 17.01.2024.
8. The Materials Project. $BaLu_2O_4$. [Electronic resource]. Available at: <https://materialsproject.org/materials/mp-752442/>. – Date of access 19.01.2024.
9. Sun, J. First-Principles Calculations of Novel Materials. Florida: Florida State University Libraries, 2015, 166 p.

GULAY A.V., DUBOVIK A.V.

MODELING FROM THE FIRST PRINCIPLES OF THE ELECTRONIC PROPERTIES OF COMPOSITIONS OF REE AS PRECURSORS OF HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS

Belarusian National Technical University
Minsk, Republic of Belarus

Modeling of the first principles of the electronic properties of complex oxides of rare earth elements (BaY₂O₄, BaGd₂O₄, BaLu₂O₄) as precursors of high-temperature superconductors has been performed. The VASP software package was used as a modeling environment, in particular the method of coupled plane waves (PAW method), which allows us to obtain fairly accurate results for calculating the electron density and band structure. From the analysis of the obtained band energy structure, it follows that the studied REE oxides have a band gap width $E_g = 3.29\text{--}3.84\text{ eV}$, which is characteristic for dielectric materials. The studied compounds based on these rare earth elements selected from the yttrium (Y, La, Gd–Lu) and cerium (Ce–Eu) groups are characterized by an increase in Fermi energy and a decrease in the band gap as the atomic number (39, 64, 71) of the element in the periodic table increases. A method for modeling the quantum layers of the studied materials by simulating the restriction of the crystal structure along one of the coordinate axes is proposed. This representation approximates the model of the crystal lattice of REE oxides to the situation of analyzing a quantum layer whose thickness is equal to the size of the crystal cell along the specified axis. The rupture of atomic bonds in a crystal is simulated by increasing the distance between atomic layers along this axis to values at which the value of free energy is stabilized. In the quantum layer of rare earth element oxide (with its thickness close to 1 nm), a wider range of energy values is formed in which electrons are distributed than is observed in the continuous version, and the expansion of the electron distribution area extends to the energy levels of the band gap. This is explained by the fact that the geometric discretization of nanoscale structures determines the discreteness of the quantum-dimensional energy spectrum.

Keywords: compositions of rare earth elements; precursors of high-temperature superconductors; first principles modeling; elementary crystal cell; band energy diagram; density of electronic states



Гулай А.В., кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Интеллектуальные и мехатронные системы» БНТУ. Окончил Минский радиотехнический институт, лауреат Государственной премии в области науки и техники. Область научных интересов: методологические проблемы интеллектуальных технологий; интеллектуальные системы формирования знаний; построение интеллектуальных и сенсорных систем.

Gulay A.V., PhD, associate Professor, head of the Department “Intelligent and mechatronic systems” of BNTU. Graduated from the Minsk Radio Engineering Institute, laureate of the State Prize in Science and Technology. His scientific interests focus on methodological problems of intelligent technologies; intelligent systems of knowledge formation; construction of intelligent and sensor systems.

E-mail: is@bntu.by



Дубовик А.В., старший преподаватель кафедры «Интеллектуальные и мехатронные системы», аспирант БНТУ. Окончила Белорусский национальный технический университет. Область научных интересов: моделирование сенсорных наноматериалов на основе фуллеренов и углеродных нанотрубок.

Dubovik A.V., senior lectures of the Department “Intelligent and mechatronic systems” and PhD student of BNTU. Graduated from the Belarusian National Technical University. Her scientific interests focus on modeling of sensor nanomaterials based on fullerenes and carbon nanotubes.

E-mail: is@bntu.by