

Отчёт о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

Тема работы:

Электронные и дырочные поляроны малого радиуса в кристаллах PbX_2 ($X = F, Cl, Br$): расчетное исследование.

Состав коллектива:

Чуклина Надежда Геннадьевна, м.н.с. лаб. №35.1 ИГХ СО РАН

Аннотация:

Расчеты с использованием теории функционала плотности (DFT) из первых принципов были выполнены для автолокализованного электрона (STEL) и автолокализованной дырки (STH) в кристаллах PbX_2 ($X = F, Cl, Br$), широко используемых в качестве исходных материалов для неорганических галогенных перовскитов ($CsPbX_3$) и сцинтилляторов. Предсказаны атомная, электронная структура, спиновое и зарядовое распределения и энергии образования поляронов обоих типов для орторомбического PbF_2 и STEL для кубического PbF_2 . Конфигурация автолокализованной дырки была идентифицирована в спорном случае кристалла $PbCl_2$. Подтвердили и подробно проанализировали экспериментально предложенные конфигурации для других случаев. Показано, как из-за тонкого баланса ионной и ковалентной химической связи локализация дырок изменяется от одиночного катиона во фторидах и хлоридах до димерного аниона в бромиды. Положения энергетических уровней STEL/STH в запрещенной зоне были определены и обсуждены в связи с ролью спин-орбитальных эффектов.

Актуальность:

Определение конфигураций дефектов и динамики процесса преобразования, диффузии и распада электронных возбуждений во фторидных и фторсодержащих кристаллах даст более глубокое понимание процессов дефектообразования, а также позволит расширить область прикладного применения фторидных и фторсодержащих кристаллов.

Цели исследования:

С помощью методов квантовой химии определить равновесные конфигурации автолокализованных электронных возбуждений (STEL и STH) в кристаллах PbX_2 ($X = F, Cl, Br$). На основе полученных данных рассчитать значения энергии локализации и формирования дефекта в кристалле. И определить положение уровня дефекта в запрещенной зоне.

Современное состояние проблемы:

Теоретически предсказанная в 1933 г. Л. Ландау автолокализация носителей (поляроны малого радиуса) в ионных кристаллах продолжает привлекать большое внимание как фундаментальное явление [1,2]. Первое экспериментальное обнаружение автолокализованной дырки (STH) в 1955 г. было выполнено В. Кензигом [3] в галогенидах щелочных металлов (MX). В этих материалах STH локализован в форме молекулярного иона X_2^- (известного как V_k -центр) [4]. В 1968 г. в более ковалентном $AgCl$ наблюдали STH в форме катиона с захваченной дыркой, катиона Ag^{2+} [5]. В свою очередь, автолокализованный электрон (STEL) был впервые обнаружен экспериментально в 1993г., через шестьдесят лет после предсказания, в $PbCl_2$, облученном рентгеновским [6] и γ -

лучами [7]. Явление автолокализации до сих пор наблюдалось в галогенидах щелочных металлов, галогенидов щелочноземельных металлов, галогенидах перовскитов, например, KMgF_3 , CsPbX_3 , органо-неорганических и двумерных гибридных перовскитах, а также другие материалы.

Оптические свойства бинарных галогенидов свинца PbX_2 ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) делают эти материалы подходящими для оптоэлектронных устройств, сцинтилляторов и детекторов излучения [8]. Свойства PbX_2 сильно зависят от наличия в этих материалах автолокализованных носителей. Многочисленные экспериментальные работы предполагают наличие STEL и STN в галогенидах свинца [9] как интерпретацию экспериментальных данных. Удивительно, но существует лишь несколько компьютерных исследований STEL/STN в галогенидах свинца. Исследование STN в $\beta\text{-PbF}$ и PbF_4 [10] было проведено два десятилетия назад. Недавние разработки в области высокопроизводительных вычислений позволили исследователям по-новому взглянуть на малые поляроны в материалах на основе PbX_n , как это было сделано в работах.

- [1] M. I. Klinger, *Soviet Physics Uspekhi*, 1985, 28, 391–413.
- [2] A. M. Stoneham, J. Gavartin, A. L. Shluger, A. v Kimmel, D. M. Ramo, H. M. Rønnow, G. Aeppli and C. Renner, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, 19, 255208.
- [3] W. Känzig, *Physical Review*, 1955, 99, 1890–1891.
- [4] D. Schoemaker, *Physical Review B*, 1973, 7, 786–801.
- [5] M. Höhne and M. Stasiw, *Physica Status Solidi (b)*, 1968, 28, 247–253.
- [6] S. V. Nistor, E. Goovaerts and D. Schoemaker, *Physical Review B*, 1993, 48, 9575–9580.
- [7] T. Hirota, T. Fujita and Y. Kazumata, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1993, 32, 4674–4679.
- [8] V. G. Plekhanov, *Progress in Materials Science*, 2004, 49, 787–886.
- [9] M. Itoh, H. Nakagawa, M. Kitaura, M. Fujita and D. L. Alov, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1999, 11, 3003–3011.
- [10] S. E. Derenzo, M. Klintonberg and M. J. Weber, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1999, 46, 1969–1973.

Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы:

Моделирование полярона проводилось с помощью программного комплекса VASP. Известно, что наиболее широко используемый вычислительный подход, а именно теория функционала плотности (DFT) в локальном или обобщенном градиентном приближении (LDA и GGA), в некоторых случаях не может правильно описать локализацию заряда, из-за присущей этим методам ошибки самодействия. Поэтому мы использовали гибридный обменно-корреляционный функционал PBE0, который корректно рассматривает как автолокализацию, так и делокализованные состояния для исследуемых систем.

Кубическая структура была смоделирована в суперъячейке $2a \times 2a \times 2a$ с 32 атомами PbF_2 , в то время как расширения орторомбической суперъячейки были $2a \times 4b \times 2c$ с 64 атомами PbX_2 . Суперъячейки с такими расширениями предотвращают взаимодействие одиночных дефектов с их периодическими изображениями, а также между двумя поляронами внутри одной суперъячейки. Для всех бездефектных материалов PbX_2 здесь впервые была проведена оптимизация геометрии с точностью до 1 мэВ. Оптимизированные постоянные решетки сравнивались с экспериментальными значениями.

Для систем с STEL/STH оптимизировались только положения атомов, при этом параметры суперячейки оставались фиксированными. Размеров суперячеек было достаточно для проведения расчетов с К-сеткой $1 \times 1 \times 1$. Энергия отсечки базиса плоской волны была установлена равной 400 эВ, 262 эВ и 216 эВ для PbF_2 , PbCl_2 и PbBr_2 соответственно. STEL и STH моделировались путем добавления и удаления электрона, соответственно, в суперячейку. Дополнительный электронно-дырочный заряд компенсировался однородным фоновым зарядом. В бездефектном PbX_2 два электрона отдаются от бр-орбитали катиона Pb^{2+} на р-орбитали двух анионов X^- , что делает соединение диамагнитным. И STEL, и STH требуют, чтобы один электрон был неспаренным. Поэтому общий магнитный момент системы фиксировался соответствующим образом. Энергия автолокализации рассчитывалась как выигрыш энергии при переходе от носителя, делокализованного по всей сверхъячейке, к носителю, локализованному на нескольких ближайших ионах. Чтобы проверить стабильность STEL и STH в заряженных суперячейках, оба дефекта также рассчитывали в одной и той же незаряженной суперячейке. В этом случае полный магнитный момент фиксировался для двух неспаренных электронов в коллинеарных магнитных расчетах. Орбитальная проекционная плотность электронов была нанесена по изоповерхностям одного уровня, что позволило провести прямое сравнение локализации полярона между разными системами.

Полученные результаты:

Наши расчеты показывают, что в PbCl_2 и PbBr_2 STEL локализован на двух катионах Pb, что ясно видно по орбитальной проекции плотности заряда (рис. 1e,g) и согласуется с экспериментальными данными. Мы предсказываем, что в кубическом $\beta\text{-PbF}_2$ STEL также локализуется в виде димера Pb_2^{3+} (рис. 1a), но с меньшей энергией локализации, чем в хлориде и бромиде (табл. 1). Форма орбитальных проекций изоповерхностей димеров Pb_2^{3+} отражает связывающий характер соответствующей ковалентной σ связи бр-молекулярных орбиталей. В свою очередь, в орторомбическом $\alpha\text{-PbF}_2$ STEL имеет более сложную конфигурацию, с перераспределением электрона между тремя ближайшими катионами Pb (рис. 1 c), где две взаимно перпендикулярные связи Pb-Pb укорачиваются по сравнению с совершенным кристаллом. Одна связь Pb-Pb здесь структурно идентична связи для STEL в PbCl_2 и PbBr_2 и параллельна направлению $[010]$ (рис. 1e,g), а другая укороченная связь параллельна направлению $[201]$. В $\alpha\text{-PbF}_2$ других структурно стабильных STEL -конфигураций обнаружено не было.

При рассмотрении автолокализованной дырки (STH) во всех трех материалах PbX_2 исходно предполагалось, что двумя возможными конфигурациями STH являются мономер Pb^{3+} и димер галогенида X_2^- . В зависимости от конфигурации STH один неспаренный электрон на одном катионе Pb или две половины неспаренного электрона на двух катионах X. В пределах применяемого метода, автолокализованная дырка структурно стабильна только в одной из этих двух конфигураций для каждого материала, тогда как альтернативная конфигурация структурно нестабильна.

В результате моделирования мы четко различили анионную природу автолокализованной дырки в PbBr_2 и катионную природу в PbF_2 и PbCl_2 (рис.1 b,d,f,h). Проведенные расчеты показали, что STH в PbCl_2 стабилен в виде мономера Pb^{3+} в соответствии с экспериментальным исследованием, тогда как димер Cl_2^- нестабилен, что противоречит

одной из предварительных интерпретаций экспериментальных результатов. Предполагается, что легирование PbCl₂ бромом, по всей видимости, создаст благоприятные условия для контролируемого образования дырочных центров в виде V_k-типа (в виде димера Cl₂⁻).

Для каждого дефекта была рассчитана энергия формирования дефекта ($E_{\text{Formation}}$) и выигрыш в энергии при автолокализации дефекта в кристалле ($E_{\text{self-trapping}}$).

Таблица 1 – Значения энергии формирования дефекта ($E_{\text{Formation}}$) и значения выигрыша в энергии при автолокализации дефекта в кристалле ($E_{\text{self-trapping}}$).

material	$E_{\text{Formation}}^{\text{STEL}} + E_{\text{Formation}}^{\text{STH}}$		$E_{\text{Formation}}^{\text{STH+STEL}}^{****}$	$E_{\text{self-trapping}}^{\text{STEL}}$	$E_{\text{self-trapping}}^{\text{STH}}$
	STH Pb ³⁺ -type	STH X ₂ ⁻ -type			
β -PbF ₂	5.16*	5.44**x	5.07***	-0.09	-0.73
α -PbF ₂	4.80**	5.09**x	4.74*	-0.27	-0.66
PbCl ₂	4.53**	4.66**x	4.49*	-0.43	-0.31
PbBr ₂	4.01**x	3.74**	3.67*	-0.22	-0.50

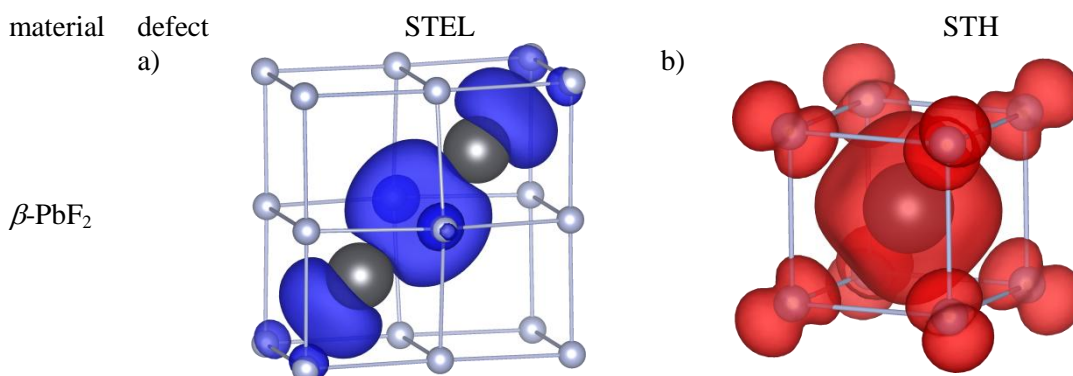
Также для каждого дефекта было определено положения энергетического уровня в запрещенной зоне

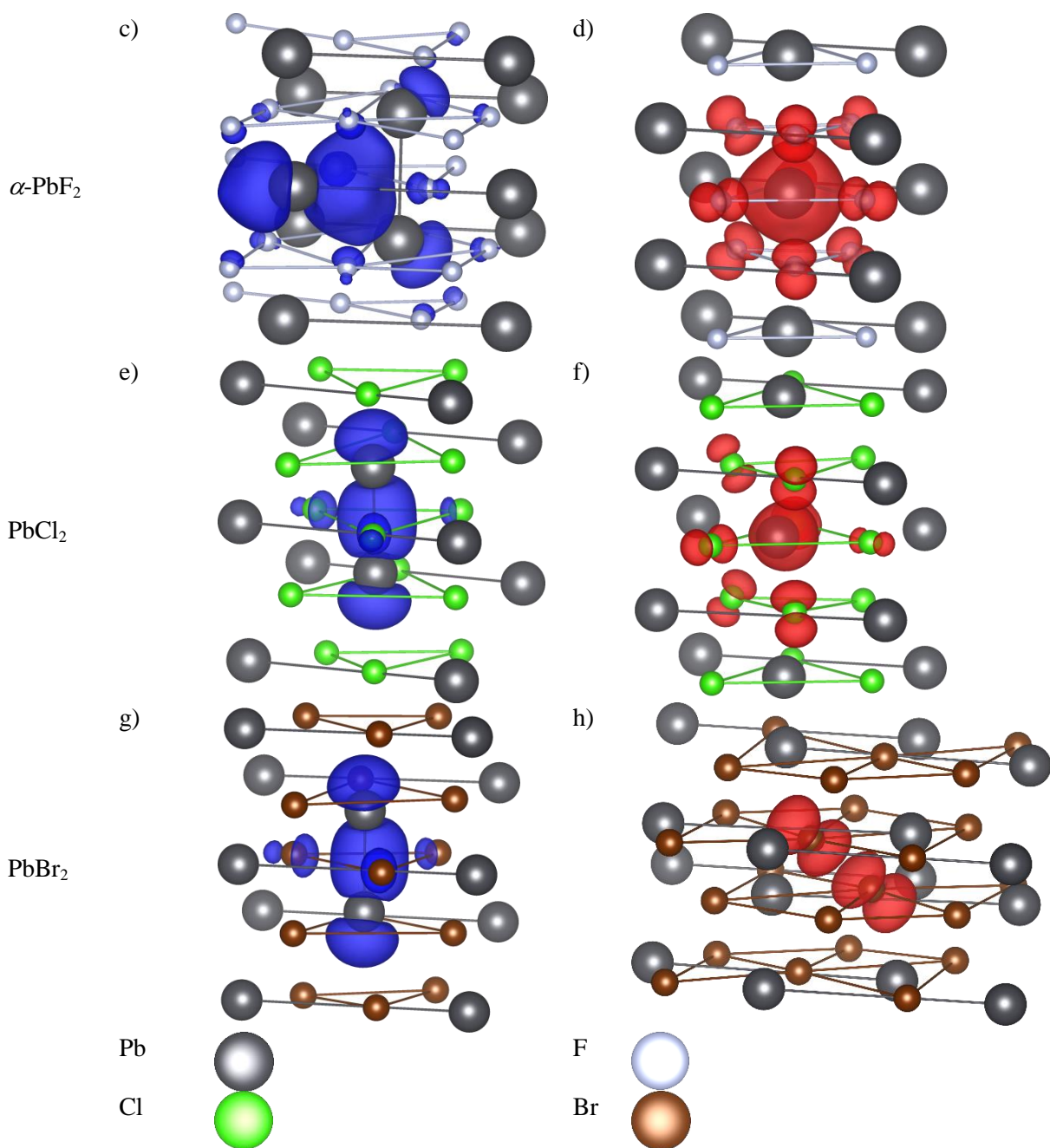
Таблица 2 – Положение энергетического уровня STEL и STH в запрещенной зоне рассматриваемого кристалла. Также приведены расчётные и экспериментальные значения ширины запрещенной зоны рассматриваемых кристаллов.

Crystal	STEL			STH				Band gap, eV			
	energy level, eV		composition	energy level, eV		composition					
	coll.	noncoll.	Pb 6p	coll.	noncoll.	Pb 6s	X p	coll.	noncoll.	Expt.	calculated
β -PbF ₂	-1.59	-1.62	0.47	2.37	2.25	0.39	0.43	6.27	6.01	5.68 [76],	6.65 [74]
α -PbF ₂	-1.89	-1.92	0.50	2.16	2.17	0.40	0.43	6.06	5.82		6.78[74]
PbCl ₂	-2.20	-1.93	0.50	1.27	1.31	0.21	0.47	5.47	4.92	4.86 [76],	5.34 [75]
PbBr ₂	-1.81	-1.76	0.45	2.11	2.11		0.56	4.65	4.14	3.94-3.98 [76]	3.89 [75]

Иллюстрации, визуализация результатов:

Рисунок 1 - Визуализация STEL (а, в, д, ж) и STH (б, г, е, з) через орбитальную проекционную плотность заряда для β -PbF₂ (а, б), α -PbF₂ (в, г), PbCl₂ (д, е) и PbBr₂ (ж, з). Отрицательный/положительный заряд электрона показан синей/красной изоповерхностью.





Эффект от использования кластера в достижении целей работы:

Использование гибридного обменно-корреляционного функционала PBE0 является ресурсозатратным, как по количеству необходимой памяти, так и по времени расчета. Поэтому использование кластера является необходимым для успешного достижения целей работы.

Перечень публикаций, содержащих результаты работы:

1. Mastrikov, Y.A., Chuklina, N.G., Sokolov, M.N., Popov, A.I., Gryaznov, D.V., Kotomin, E.A. and Maier, J. Small radius electron and hole polarons in Pb X_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) crystals: a computational study // *Journal of Materials Chemistry C* – 2022 – V.9(46) – P.16536-16544. DOI: 10.1039/D1TC01731D
2. Диссертационная работа «Исследование механизмов миграции автолокализованной дырки в кристаллах щелочно-земельных фторидов методом молекулярной динамики» - 2021г. – P. 91.