

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПЕРОВСКИТНОГО ОРТОАЛЮМИНАТА НЕОДИМА В ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЬНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ ОТКРЫТОГО ОСТОВА

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь

Исследована электронная структура перовскитного ортоалюмината неодима  $\text{NdAlO}_3$  методами из первых принципов в рамках псевдопотенциального приближения открытого остова. Показано, что в материале присутствует запрещенная зона шириной 4,08 эВ, а зазоры между прямыми и непрямыми переходами составляет 10 и 17 мэВ, что позволяет классифицировать данный материал как непрямозонный при низких температурах, переходящий в квазипрямозонный при комнатной температуре.

Среди тройных оксидов состава  $\text{ABO}_3$  в науке и технике находят широкое применение ортотитанаты щелочноземельных металлов и ортоалюминаты элементов подгруппы скандия [1]. Первые представляют собой классические перовскиты со слабо искаженной кубической решеткой, обладающие высоким значением диэлектрической проницаемости, что делает их перспективными для применения в конденсаторных структурах [2]. Наличие сегнетоэлектрического упорядочения обуславливает их широкое применения в различных пьезоэлектрических устройствах [3]. Структура вторых является производной кристаллической структурой классических перовскитов, а потому их называют перовскитными, или материалами со структурой перовскита. Оба класса соединений используются в качестве матриц для легирования ионами лантаноидов для придания им люминесцентных свойств [4]. Также существуют материалы, сочетающие как сегнетоэлектрическое упорядочение, так и магнитное, например  $\text{YFeO}_3$ . Различные типы магнитного порядка в нем разделены небольшим энергетическим зазором (менее 100 мэВ), что делает его перспективным материалом для устройств стрейнтроники [5, 6]. В тоже время свойства перовскитного ортоалюмината неодима  $\text{NdAlO}_3$ , который можно рассматривать как предельный случай легирования  $\text{YAlO}_3$  неодимом, приводящий к формированию вследствие полного замещения иттрия, в литературе освещен недостаточно. В большей степени исследованы лишь люминесцентные свойства нанокристаллов  $\text{NdAlO}_3$ , пока электронная структура данного соединения остается не исследованной [7].

Исследование электронной структуры лантаноидов и их соединений представляет собой сложную задачу, обусловленную частично заполненным  $4f$ -подуровнем ионов лантаноидов, электроны которого даже в соединении демонстрируют атомно-подобный характер – закон дисперсии близок к линейному. Также необходимо учитывать спин-поляризованный характер  $4f$ -состояний и тот факт, что обычно они локализуются вблизи уровня Ферми из-за недооценки корреляционной энергии в локальных или полулокальных приближениях теории функционала плотности – основного метода получения информации об электронном строении вещества. Существуют различные способы решения этой проблемы, и одним из является псевдопотенциальное приближение открытого остова, при котором  $4f$ -электроны включаются в состав остова, при этом генерируется частичный корректирующий заряд остова таким образом, чтобы радиальная часть атомных орбиталей была близка к истинной. В таком приближении затруднительно исследовать магнетизм, т.к. частичный корректирующий заряд остова позволяет скорректировать собственные значения оператора энергии валентных электронов. Учитывая, что многие соединения лантаноидов парамагнитны, а ортоферриты антиферромагнетики, в данной работе мы рассматриваем электронную структуру только антиферромагнитно упорядоченного  $\text{NdAlO}_3$ .

Исследование структурных и электронных свойств проводили в пакете *OpenMX*, реализующего теорию функционала плотности в сочетании с теорией псевдопотенциала [8, 9]. Элементарную ячейку  $\text{NdAlO}_3$  строили исходя из экспериментальной  $\text{YAlO}_3$ , замещая ионы

иттрия ионами неодима. Самосоогласованный расчет останавливали, когда электронная энергия между двумя последовательными итерациями становилась менее  $10^{-7}$  эВ/ион. Интегрирование в первой зоне Бриллюэна проводили по  $\Gamma$ -центрированной регулярной сетке  $k$ -точек размером  $4 \times 3 \times 5$ . Сетку для численного интегрирования выбирали размером  $60 \times 80 \times 56$  точек. Псевдопотенциалы включали в качестве валентных:  $4f$ -,  $5s$ -,  $5p$ -,  $6s$ -электроны для неодима;  $3s$ -,  $3p$ -электроны для алюминия;  $2s$ - и  $2p$ - электроны для кислорода. Для неодима использовали два псевдопотенциала: стандартный, включающий  $4f$ -,  $5s$ -,  $5p$ - и  $6s$ -электроны; с открытым остовом –  $5s$ -,  $5p$ - и  $6s$ -электроны. Первый использовали для структурной релаксации элементарной ячейки с изменяемым объемом и позициями ионов, которую проводили до тех пор, пока силы, действующие на ионы и компоненты тензора напряжений, не становились менее  $0,01$  эВ/Å. Второй использовали для расчета зонной структуры и плотности электронных состояний. Численное моделирование проводили с учетом спиновой поляризации в обобщенном градиентном приближении. Базис псевдоатомных орбиталей строили с использованием двух оптимизированных базисных функций для каждого валентного электрона с одной дополнительной поляризационной оптимизированной базисной функцией для учета химической связи в кристалле.

Зонная структура представлена на рисунке 1а. Вдоль точек высокой симметрии мы наблюдаем большое число зон, распадающихся на две различающиеся по числу зон группы, разделенные энергетическим зазором шириной  $4,08$  эВ, что меньше на  $1,5$ – $2$  эВ, чем у  $YAlO_3$ . Отсчет энергии проводим от потолка валентной зоны. Максимум валентной зоны расположен не в центре зоны Бриллюэна, а в точке  $U$ . Помимо глобального экстремума существует еще два, лежащие на  $10$  и  $17$  мэВ ниже. Первый расположен примерно посередине отрезка  $Y$ – $Z$ , а второй расположен в точке  $\Gamma$  (центре зоны Бриллюэна). Учитывая, все зазоры между экстремумами трех зон расположены меньше  $kT$ , а кривизна кривых различна, следует ожидать существования носителей заряда с несколькими значениями эффективной массы. Дно зоны проводимости находится в точке  $Z$ , и, учитывая строение валентной зоны данный материал можно считать квазипрямозонным диэлектриком, переходящим в непрямозонный только при низких температурах.

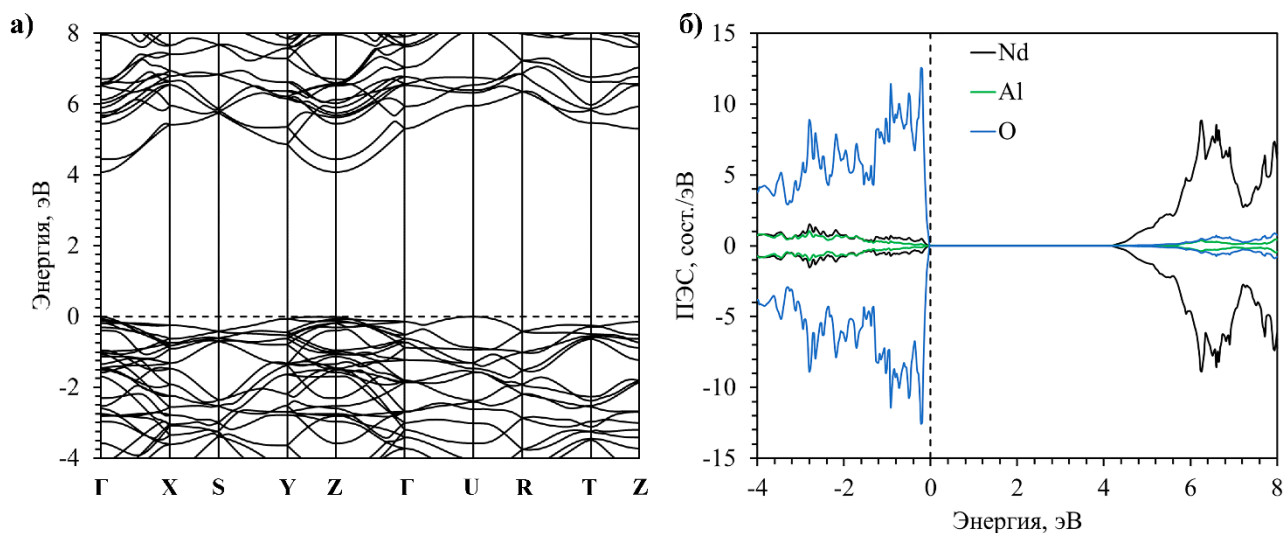


Рисунок 1 – Дисперсия зон вдоль точек высокой симметрии (а); плотность электронных состояний (ПЭС) (б).

На рисунке 1б приведена атомно-проецированная плотность электронных состояний, получаемая суммированием всех состояний для каждого сорта атомов. Валентная зона образована преимущественно состояниями, связанными с ионами кислорода, тогда как зона проводимости формируется за счет состояний, связанных с ионами неодима, в то время как вклад от состояний, связанных с ионами алюминия мал во всем исследуемом масштабе, а вблизи потолка валентной зоны и особенно дна зона проводимости вообще близок к нулю.

Таким образом, ортоалюминат неодима, как и ортоалюминат иттрия собой диэлектрик. Исходя из строения зоны проводимости можно предположить, что при малых концентрациях ионов неодима в  $YAlO_3$ , они образуют примесные уровни на 1,5–2 эВ ниже дна зоны проводимости, которые сливаются в примесную зону с ростом концентрации неодима, объединяющуюся с дном зоны проводимости в  $NdAlO_3$ . Незначительная роль ионов алюминия в электронном строении позволяет предположить их замещение другими ионами, в частности, магнитными, может привести к появлению магнитных свойств за счет активации механизма косвенного суперобмена, что привлекательно для создания мемристоров и спинтронных устройств, а также элементов энергонезависимой памяти. Уменьшение энергетического зазора также может способствовать нивелированию процессов безызлучательной рекомбинации в люминофорах на основе исследуемого материала. Показано, что использование псевдопотенциального приближения открытого остова позволяет корректно учесть влияние  $4f$ -электронов на остальные валентные электроны без необходимости их непосредственно самосогласованного расчета, что, с свою очередь, дает возможность эффективно исследовать электронную структуру соединений, содержащих ионы лантаноидов, сокращая временные и вычислительные затраты.

Выполнение работы частично поддержано в рамках задания 2.17 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» (ГБЦ 21-3121).

#### Список литературы

1. Pena M. A., Fierro J. L. G. Chemical structures and performances of perovskite oxides // Chem. Rev. – 2001. – Vol. 101, Iss 7. – P. 1981–2017.
2. Huang L., Jia Z., Kymissis I., O'Brien S. High-K Capacitors and OFET Gate Dielectrics from Self-Assembled  $BaTiO_3$  and  $(Ba,Sr)TiO_3$  Nanocrystals in the Superparaelectric Limit // Adv. Func. Mater. – 2010. – V. 20, Iss. 4. – P. 554–560.
3. Gao J, Xue D, Liu W, Zhou C, Ren X. Recent Progress on  $BaTiO_3$ -Based Piezoelectric Ceramics for Actuator Applications // Actuators. – 2017. – Vol. 6, Iss. 3. – P. 24-1–24-20.
4. Podhorodecki A., Gaponenko N. V., Zatoryb G., Molchan I. S., Motyka M., Serafinczuk, Golacki L. W., Khoroshko L. S., Misiewicz J., Thompson G. E. Ion-ion interaction in two-dimensional nanoporous alumina filled with cubic  $YAlO_3:Tb^{3+}$  matrix // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2013. – Vol. 46. – P. 355302-1–355302-12.
5. Хорошко Л. С., Баглов А. В. Магнитные конфигурации в мультиферроике  $YFeO_3$  // Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния. Матер. 6-й междунар. науч.-прак. конф. / г. Минск (май 2021 г.). – Мн., 2021. – С. 251–253.
6. Бухараев А. А., Звездин А. К., Пятаков А. П., Фетисов Ю. К. Стрейнтроника – новое направление микро- и наноэлектроники и науки о материалах // УФН. – 2018. – Т. 188, № 12. – С. 1288–1330.
7. Streck W., Marciniak L., Hreniak D., Lukowiak A. Anti-Stokes bright yellowish emission of  $NdAlO_3$  nanocrystals // J. Appl. Phys. – 2012. – V. 111, Iss. 2. – P. 024305-1–024305-6.
8. Ozaki T. Variationally optimized atomic orbitals for large-scale electronic structures // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 67, Iss. 15. – P. 155108-1–155108-5.
9. Ozaki T., Kino H. Numerical atomic basis orbitals from H to Kr // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69, Iss. 19. – P. 195113-1–195113-19.