ВЛИЯНИЕ ИСКАЖЕНИЙ НЕОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА НА ЗНАЧЕНИЕ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ В СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ГАЛОГЕНИДАХ СВИНЦА ПО ДАННЫМ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Марченко Е.И., Королев В.В., Фатеев С.А., Еремин Н.Н., Тарасов А.Б.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, marchenko-ekaterina@bk.ru

Слоистые перовскитоподобные органо-неорганические соединения, часто называемые в литературе «слоистые гибридные перовскиты» (поскольку в данных структурах наблюдаются чередующиеся слои из связанных по вершинам октаэдров BX_6 ($B^{2+} = Pb^{2+}$, Sn^{2+}, Ge^{2+}; $X^- = Cl^-$, Br^-, I^-) и органических катионов), являются новым классом материалов, наиболее активно изучающихся учеными на протяжении последних 5 лет. В силу своей беспрецедентной структурной гибкости и разнообразия химического состава, они обладают широким спектром полезных оптоэлектронных свойств, что предопределяет необычайно высокий интерес ученых к этому классу материалов. Однако, хотя на сегодняшний день известно более 600 кристаллических структур материалов данного класса [Marchenko et al., 2020], влияние различных видов искажений их неорганической подструктуры на основные целевые физические свойства, такие как ширина запрещенной зоны, ранее не было определено количественно.

В настоящей работе проведено первое систематическое изучение взаимосвязи между шириной запрещенной зоны (E_g) слоистых гибридных перовскитоподобных соединений и основными структурными дескрипторами, определяющими геометрию неорганического каркаса: расстояниями между соседними слоями из вершинно сочлененных октаэдров (d_{int}); углами, определяющими повороты октаэдров друг относительно друга в плоскости и вне плоскости слоев из BX_6 октаэдров (θ_{in}, θ_{out}); сдвигами соседних слоев BX_6 октаэдров друг относительно друга (коэффициент сдвига слоя – layer shift factor (LSF)) [Marchenko et al., 2021]; аксиальными и экваториальными длинами связей B-X (d_{ax}, d_{eq}). С использованием данного набора дескрипторов, методов теории функционала электронной плотности и машинного обучения была решена теоретическая задача поиска кристаллических структур данного класса соединений с целевыми значениями ширины запрещенной зоны. В результате анализа зависимостей дескриптор – ширина запрещенной зоны для однослойных гибридных перовскитоподобных слоистых соединений сделаны выводы о порядке убывания важности каждого дескриптора для расчета E_g: $d_{int} > \theta_{in} > d_{ax} > LSF_{min} > \theta_{out} > d_{eq} > LSF_{max}$. В результате расчетов также установлены взаимные корреляции для каждой пары структурных дескрипторов и их количественные вклады в изменение E_g. Показано, что структуры с совершенно разными наборами структурных дескрипторов (искажениями неорганического каркаса) могут иметь одинаковую ширину запрещенной зоны, что иллюстрируется рядом как экспериментальных, так и модельных структур [Marchenko et al., 2021].

Таким образом, в результате выполненной работы реализован теоретический подход для рационального поиска слоистых гибридных перовскитоподобных соединений с заданной шириной запрещенной зоны, основанный на методах машинного обучения и теории функционала электронной плотности.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-73-30022).

ЛИТЕРАТУРА

1. Marchenko E.I., Fateev S.A., Petrov A.A., Korolev V.V., Mitrofanov A., Petrov A.V., Goodilin E.A., Tarasov A.B. Database of Two-Dimensional Hybrid Perovskite Materials: Open-Access Collection of Crystal Structures, Band Gaps, and Atomic Partial Charges Predicted by Machine Learning // Chemistry of Materials. 2020. V. 32. No. 17. P. 7383–7388.
2. Marchenko E.I., Korolev V.V., Mitrofanov A., Fateev S.A., Goodilin E.A., Tarasov A.B. Layer Shift Factor in Layered Hybrid Perovskites: Univocal Quantitative Descriptor of Composition–Structure–Property Relationships // Chemistry of Materials. 2021. V. 33. No. 4. P. 1213–1217.
3. Marchenko E.I., Korolev V.V., Fateev S.A., Mitrofanov A., Eremin N.N., Goodilin E.A., Tarasov A.B. Relationships between Distortions of Inorganic Framework and Band Gap of Layered Hybrid Halide Perovskites // arXiv preprint:2105.05078. 2021.