

УДК 621.315:004.94

Математическое моделирование кристаллической структуры перовскита и двойного перовскита

© 2021 г. П. А. Сеченых^{1,2,✉}

¹ *Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление»
Российской академии наук,
ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Россия*

² *Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Россия*

✉ Автор для переписки: p-sechenyh@mail.ru

Аннотация. В работе рассмотрено моделирование материалов с кристаллической структурой перовскита и двойного перовскита. Из-за высокой сложности получения объектов микро- и наноразмеров данные о структуре и свойствах таких материалов особенно важны. Это делает актуальным применение компьютерного моделирования для прогнозирования требуемых характеристик материалов. Электронные, магнитные, механические и другие свойства кристаллических веществ обусловлены особенностью их строения — периодичностью и симметрией решетки. В работе рассматриваются соединения с общими химическими формулами ABO_3 и $A_2BB'O_6$ и кристаллической решеткой кубического типа симметрии — структурные типы перовскит (*Perovskite*) и двойной перовскит (*Double Perovskite*). Использована модель ионно-атомных радиусов, широко распространенная при моделировании различных кристаллических структур. Показано применение алгоритма имитации отжига для вычисления метрических параметров рассматриваемых соединений. Используемая в работе программная реализация алгоритма позволяет по заданной химической формуле и пространственной группе симметрии вычислить координаты атомов, входящих в элементарную ячейку кристаллической решетки, постоянную решетки и плотность упаковки атомов в ячейке кристалла. Перечисленные структурные характеристики могут быть использованы для последующего определения электронных, магнитных, тепловых свойств перовскитоподобных соединений. В статье приведено сравнение значений постоянных решетки, полученных в результате численного моделирования, с опубликованными в открытых источниках данными.

Ключевые слова: структура перовскита, структура двойного перовскита, алгоритм имитации отжига, плотная упаковка

Для цитирования: Сеченых П.А. Математическое моделирование кристаллической структуры перовскита и двойного перовскита. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(4): 255—259. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-4-255-259>

Краткое сообщение подготовлено по материалам доклада, представленного на III-й международной конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов», Москва, 25–27 октября 2021 г.

© 2021 National University of Science and Technology MISiS.

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

Mathematical modeling of the perovskite and double perovskite crystal structures

P. A. Sechenykh^{1,2,✉}

¹ *Federal Research Center “Computer Science and Control” of the Russian Academy of Sciences, 44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russia*

² *Moscow Aviation Institute (National Research University), 4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russia*

✉ Corresponding author: p-sechenyh@mail.ru

Abstract. The paper considers the problem of modeling materials with the crystal structure of perovskite and double perovskite. Due to the high complexity of obtaining micro- and nanoscale objects, data on the structure and properties of such materials are especially important. This makes it relevant to use computer modeling to predict the required characteristics of materials. Electronic, magnetic, mechanical and other properties of crystalline substances are determined by the specificity of their structure – the periodicity and symmetry of the lattice. The paper considers compounds with the common chemical formulas ABO_3 and $A_2BB'O_6$ and the crystal lattice of cubic symmetry type are the structural types Perovskite and Double Perovskite. The model of ion-atomic radii, widely used in modeling various crystal structures, is applied. The application of the annealing simulation algorithm to calculate the metric parameters of the compounds under consideration is shown. The software implementation of the algorithm used in the work makes it possible to calculate the coordinates of the atoms included in the elementary cell of the crystal lattice, the lattice constant and the packing density of atoms in the crystal cell according to the given chemical formula and the spatial symmetry group. The listed structural characteristics can be used for the subsequent determination of the electronic, magnetic, and thermal properties of perovskite-like compounds. The article presents a comparison of the values of the lattice constants obtained as a result of numerical modeling with the data published in open sources.

Keywords: perovskite structure, double perovskite structure, annealing simulation algorithm, close packing

For citation: Sechenykh P.A. Mathematical modeling of the perovskite and double perovskite crystal structures. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2021; 24(4): 255–259. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-4-255-259>

Введение

Материалы с перовскитоподобной структурой широко востребованы в микроэлектронике, в частности, при разработке солнечных батарей, оптоэлектронных приборов и фотоэлементов. Высокая сложность получения таких материалов обуславливает необходимость применять методы математического моделирования для прогнозирования их свойств.

В работе исследовались соединения с кубической кристаллической решеткой, реализуемые в следующих структурных типах:

– перовскит (рис. 1; пространственная группа симметрии $Pm\bar{3}m$, общая химическая формула ABO_3),

– двойной перовскит (рис. 2; пространственная группа симметрии $Fm\bar{3}m$, общая химическая формула $A_2BB'O_6$),

здесь A, B, B' — катионы с различным химическим составом, в качестве аниона рассматривался кислород.

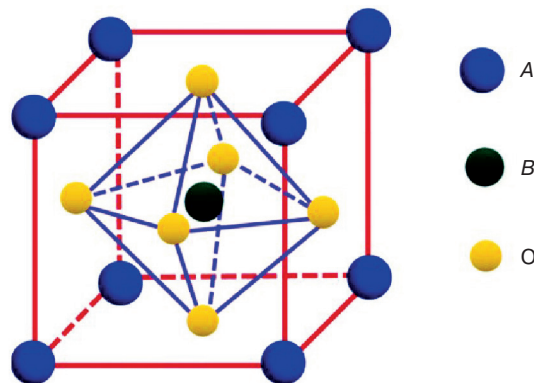


Рис. 1. Структура перовскита
Fig. 1. Perovskite structure

Данная статья посвящена численному моделированию метрических характеристик соединений с кристаллической решеткой перовскита и двойного перовскита.

Расчет метрических параметров

К метрическим параметрам кристаллических соединений, в частности, относятся постоянные решетки и координаты атомов, входящих в элементарную ячейку.

Для решения поставленной задачи была применена модель ионно-атомных радиусов, подробно описанная в работах [1, 2].

Согласно данной модели, атомы химических элементов представляют собой твердые шары с заданными радиусами. Плотность упаковки определяется как отношение суммарного объема атомов, входящих в элементарную ячейку, к ее объему.

Необходимо найти конфигурацию атомов элементарной ячейки, при которой будет достигнуто минимальное значение объема ячейки, так как оно будет соответствовать максимальному значению плотности упаковки. Если значение плотности упаковки попадает в интервал $[0,47, 0,74]$, то кристаллохимическое соединение считается устойчивым в рамках данной модели [1, 2].

Для расчета метрических параметров и плотности упаковки соединений, реализуемых в рассматриваемых структурных типах, использовалась собственная программная реализация алгоритма имитации отжига на языке программирования C# [2—4]. Входными параметрами этой реализации служат химическая формула соединения, пространственная группа симметрии, радиусы атомов химических элементов и справочная кристаллографическая информация (в частности, операции симметрии и позиции Уайкова, допустимые в выбранной пространственной группе [5—7]).

Таблица 1

Рассматриваемые соединения Compounds under consideration

Группа симметрии	Атом	Позиция Уайкова	Катионы
$Pm\bar{3}m$	A	1a	$\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{La}^{3+}, \text{Sr}^{2+}$
	B	1b	$\text{Ti}^{4+}, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$
	O	3c	$(\text{O}^{2-}\text{--анион})$
$Fm\bar{3}m$	A	8c	$\text{Sr}^{2+}, \text{La}^{3+}, \text{Ba}^{2+}$
	B	4a	$\text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}$
	B'	4b	$\text{Mo}^{5+}, \text{Mo}^{6+}, \text{Ti}^{4+}, \text{W}^{6+}$
	O	24e	$(\text{O}^{2-}\text{--анион})$

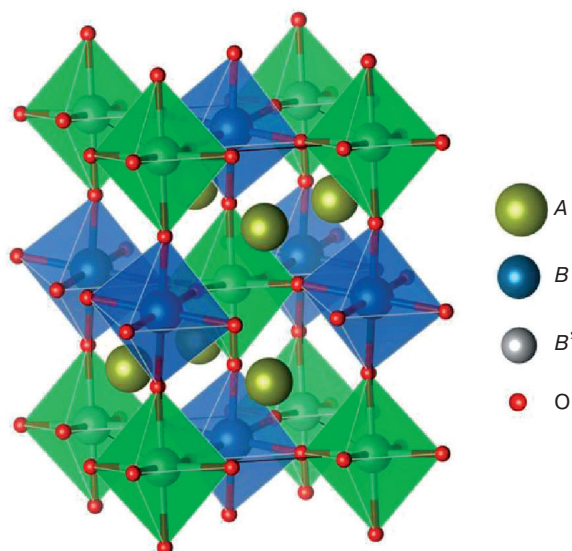


Рис. 2. Структура двойного перовскита
Fig. 2. Structure of double perovskite

Выходными параметрами являются постоянные решетки, координаты атомов, а также плотность упаковки атомов.

В табл. 1 приведена информация о кристаллической решетке структурных типов перовскита и двойного перовскита (пространственная группа симметрии и позиции Уайкова), использованная в качестве входных данных при расчете.

Доступ к справочным кристаллографическим данным осуществляется с использованием библиотеки Entity Framework 6.1.3 для взаимодействия с системой управления базами данных (СУБД) и обработки информации, хранимой в базе данных [2, 8]. Для работы была выбрана реляционная СУБД MS SQL Server [9].

Радиусы атомов химических элементов были взяты из [10].

Результаты расчетов

Были рассмотрены наиболее распространенные химические соединения, реализуемые в описанных структурных типах.

Основные результаты вычислений приведены в табл. 2.

Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что результаты расчета структурных характеристик рассмотренных соединений близки к опубликованным значениям [11, 12].

Заключение

В работе выполнено моделирование материалов с кристаллической структурой перовскита и двойного перовскита. Рассчитанные значения метрических параметров согласуются с экспериментальными данными. Полученные результаты могут быть ис-

Таблица 2

Структурные характеристики Structural characteristics

Химическая формула	Группа симметрии	Плотность упаковки ρ	Постоянная решетки a (выч.), нм	Постоянная решетки a (таб.), нм*	Относительная погрешность
SrTiO ₃	$Pm\bar{3}m$	0,566	0,401	0,3899	0,0285
BaTiO ₃	$Pm\bar{3}m$	0,577	0,401	0,397	0,0101
CaTiO ₃	$Pm\bar{3}m$	0,513	0,401	0,399	0,0050
LaAlO ₃	$Pm\bar{3}m$	0,572	0,387	0,378	0,0238
LaFeO ₃	$Pm\bar{3}m$	0,517	0,402	0,387	0,0388
Sr ₂ FeMoO ₆	$Fm\bar{3}m$	0,593	0,7880	0,7899	0,0024
La ₂ CuTiO ₆	$Fm\bar{3}m$	0,483	0,8270	0,7869	0,0509
Sr ₂ CoMoO ₆	$Fm\bar{3}m$	0,555	0,8080	0,7918	0,0205
Ba ₂ CoWO ₆	$Fm\bar{3}m$	0,566	0,8100	0,8103	0,0004

* Постоянная решетки a (табл.) представлена по данным литературных источников [11, 12].

пользованы при проведении квантовомеханических расчетов на базе теории функционала электронной плотности [13, 14], с помощью которых можно уточ-

нить структуру системы атомов, а также рассчитать электронные, магнитные, тепловые свойства перовскитоподобных соединений.

Библиографический список

1. Абгарян К.К. Многомасштабное моделирование в задачах структурного материаловедения. М.: МАКС Пресс; 2017. 284 с.
2. Сеченых П.А. Математическое моделирование перспективных структур оксидов металлов. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2019; 22(4): 268—271. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2019-4-268-271>
3. Metropolis N., Ulam S. The Monte Carlo Method. *Journal of the American Statistical Association*. 1949; 44(247): 335—341. <https://doi.org/10.2307/2280232>
4. Документация по C#. <https://docs.microsoft.com/ru-ru/dotnet/csharp/> (дата обращения: 02.11.2019).
5. De Graef M., McHenry M. Structure of materials (2nd ed.). Cambridge University Press; 2012. 767 p.
6. Солодовников С.Ф. Основные термины и понятия структурной кристаллографии и кристаллохимии (словарь-пособие). Новосибирск: ИНХ СО РАН; 2005. 113 с.
7. Hahn Th. International tables for crystallography. Vol. A: Space group symmetry. Springer; 2005. 911 p. <https://doi.org/10.1107/97809553602060000100>

8. Документация по Entity Framework 6.1.3. <https://docs.microsoft.com/ru-ru/ef/> (дата обращения: 01.11.2021).
9. Документация по MS SQL Server. <https://docs.microsoft.com/ru-ru/sql/relational-databases/sql-server-guides?view=sql-server-2017/> (дата обращения: 01.11.2021).
10. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / пер. с англ. под ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина. М.: Химия; 1987. 696 с.
11. Crystallography open database. <http://www.crystallography.net/cod/> (дата обращения 10.09.2021).
12. Зиненко В.И., Павловский М.С., Шинкоренко А.С. Электронная структура, динамика решетки и магнитоэлектрические свойства двойного перовскита La₂CuTiO₆. *Физика твердого тела*. 2016; 58(11): 2212—2217. <https://doi.org/10.21883/ftt.2016.11.43743.97>
13. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*. 1964; 136(3B): 864. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
14. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*. 1965; 140(4A): 1133. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>

References

1. Abgaryan K.K. Multiscale modeling in problems of structural materials science. Moscow: MAKS Press; 2017. 284 p. (In Russ.)
2. Sechenykh P.A. Mathematical modeling of perspective structures of metal oxides. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2019; 22(4): 268—271. (In Russ.) <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2019-4-268-271>

3. Metropolis N., Ulam S. The Monte Carlo Method. *Journal of the American Statistical Association*. 1949; 44(247): 335—341. <https://doi.org/10.2307/2280232>
4. Documentation on C#. <https://docs.microsoft.com/ru-ru/dotnet/csharp/> (accesses on: 02.11.2019).
5. De Graef M., McHenry M. Structure of materials (2nd ed.). Cambridge University Press; 2012. 767 p.

6. Solodovnikov S.F. Basic terms and concepts of structural crystallography and crystal chemistry. Novosibirsk: INKh SO RAN; 2005. 113 p. (In Russ.)
7. Hahn Th. International tables for crystallography. Vol. A: Space group symmetry. Springer; 2005. 911 p. <https://doi.org/10.1107/97809553602060000100>
8. Documentation on Entity Framework 6.1.3. <https://docs.microsoft.com/ru-ru/ef/> (accesses on: 01.11.2021).
9. Documentation on MS SQL Server. <https://docs.microsoft.com/ru-ru/sql/relational-databases/sql-server-guides?view=sql-server-ver15> (accesses on: 01.11.2021).
10. Huheey J.E. Inorganic chemistry. The structure of matter and reactivity. B.D. Stepina, R.A. Lidina (eds.). Moscow: Khimiya; 1987. 696 p. (In Russ.)
11. Crystallography open database. <http://www.crystallography.net/cod/> (accesses on: 10.09.2021).
12. Zinenko V.I., Pavlovskii M.S., Shinkorenko A.S. Electronic structure, lattice dynamics, and magnetoelectric properties of double perovskite $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$. *Physics of the Solid State*. 2016; 58(11): 2294—2299. <https://doi.org/10.1134/S1063783416110408>
13. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*. 1964; 136(3B): 864. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
14. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*. 1965; 140(4A): 1133. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>

Информация об авторе / Information about the author

Сеченых Полина Алексеевна — младший научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Россия; старший преподаватель, Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Россия; e-mail: p-sechenyh@mail.ru

Polina A. Sechenykh — Junior Researcher, Federal Research Center “Computer Science and Control” of the Russian Academy of Sciences, 44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russia; Senior Lecturer, Moscow Aviation Institute (National Research University), 4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russia; e-mail: p-sechenyh@mail.ru

Поступила в редакцию 03.12.2021; поступила после доработки 20.12.2021; принята к публикации 21.01.2022
Received 3 December 2021; Revised 20 December 2021; Accepted 21 January 2022