TEORIJSKO MODELIRANJE PEROVSKITNIH HETEROSTRUKTURA \(ZnO-BaTiO_{3}\)

Kovač, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Physics / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za fiziku**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:160:930045

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-30**

Repository / Repozitorij:

Repository of Department of Physics in Osijek

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA FIZIKU

IVAN KOVAČ

TEORIJSKO MODELIRANJE PEROVSKITNIH HETEROSTRUKTURA ZnO - $BaTiO_3$

Diplomski rad

Osijek, 2021.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA FIZIKU

IVAN KOVAČ

TEORIJSKO MODELIRANJE PEROVSKITNIH HETEROSTRUKTURA ZnO - $BaTiO_3$

Diplomski rad

Predložen Odjelu za fiziku Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku radi stjecanja akademskog naziva magistra edukacije fizike i informatike

Osijek, 2021.

Ovaj diplomski rad je izrađen u Osijeku pod vodstvom mentora izv. prof. dr. sc. Igora Lukačevića u sklopu Sveučilišnog diplomskog studija Fizike i informatike na Odjelu za fiziku Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.

Predgovor

Veliko hvala mentoru izv. prof. dr. sc. Igoru Lukačeviću na brojnim savjetima, strpljenju i pomoći pri obradi i analizi podataka, te samoj izradi diplomskog rada.

Ovaj rad je izrađen unutar HRZZ projekta "Nanokompoziti s perovskitima za fotovoltaike, fotokatalizu i senzoriku" (IP-2018-01-5246).

Sadržaj

Uvod **1**
1 Teorijska podloga **3**
1.1 Kristalna struktura 3
1.2 Metodologija 6
1.2.1 Hohenberg - Kohnov teorem 6
1.2.2 Kohn - Shamov pristup 7
1.2.3 Rješavanje Kohn - Shamovih jednadžbi 8
1.2.4 Aproksimacije funkcionala izmjene i korelacije 9
1.2.5 Baza ravnih valova 11
1.2.6 Pseudopotencijali 11
1.2.7 BFGS algoritam 12
1.2.8 DFT+U 12
2 Rezultati i rasprava **14**
2.1 Optimizacija kristalne strukture 14
2.1.1 Barijev titanat i cinkov oksid 14
2.1.2 Heterostruktura ZnO-$BaTiO_3$ 15
2.1.3 1L-1L 17
2.1.4 1L-3L 19
2.1.5 2L-2L 21
2.2 Elektronska svojstva 23
2.2.1 1L-1L 23
2.2.2 1L-3L 34
2.2.3 2L-2L 39
3 Zaključak **44**
4 Dodatak **46**
Literatura **51**
Životopis **55**

Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku Diplomski rad

Odjel za fiziku

TEORIJSKO MODELIRANJE PEROVSKITNIH HETEROSTRUKTURA ZnO - $BaTiO_3$

IVAN KOVAČ

Sažetak

Uz pomoć današnje računalne tehnologije mogu se proučavati brojni materijali prije njihove fizičke ili kemijske sinteze. U ovom radu proučava se perovskitna heterostruktura cinkovog oksida i barijevog titanata s morfologijom vrlo tankog filma (planarna morfologija). Proučava se utjecaj dodavanja atomskih slojeva pojedinog materijala na strukturna i elektronska svojstva heterostrukture. Kako su oba materijala poluvodiči, zanima nas što se događa s energijskim nivoima elektrona kada dodajemo više atomskih slojeva, odnosno konkretno što se događa sa energijskim procijepom između elektronskih vrpci. Želimo li korišteni spoj koristiti kao učinkovito rješenje za solarne ćelije, ključno je predvidjeti i razumjeti promjene u procijepu između kao i ponašanje vrpci u blizini procijepa.

(55 stranica, 36 slika, 6 tablica, 41 literaturni navod)
Rad je pohranjen u knjižnici Odjela za fiziku
Ključne riječi: Elektronska struktura, heterostruktura, teorija funkcionala gustoće, valna funkcija.
Mentor: izv. prof. dr. sc. Igor Lukačević
Ocjenjivači:
Rad prihvaćen:

University J. J. Strossmayer Osijek

Department of Physics

Master of Educ. in Phys. and Comp. Sc. Thesis

THEORETICAL MODELLING OF PEROVSKITE HETEROSTRUCTURES ZnO - $BaTiO_3$

IVAN KOVAČ

Abstract

With the help of today's computer technology, many materials can be studied before their physical or chemical synthesis. In this paper, the perovskite heterostructure of zinc oxide and barium titanate with very thin film morphology (planar morphology) is studied. The influence of the addition of atomic layers of an individual material on the structural and electronic properties of a heterostructure is studied. As both materials are semiconductors, we are interested in what happens to the energy levels of electrons when we add more atomic layers, or specifically what happens to the energy gap between electron bands. If we want to use the compound used as an effective solution for solar cells, it is crucial to predict and understand the changes in the gap between as well as the behaviour of the bands near the gap.

(55 pages, 36 figures, 6 tables, 41 references)
Thesis deposited in Deparment of Physics library
Keywords: Density functional theory, electron properties, heterostructure, wave function.
Supervisor: Igor Lukačević, Ph. D., Associate professor
Reviewers:
Thesis accepted:

Uvod

Unatoč tome što je od otkrića elektrona proteklo više od čitavog stoljeća, razumijevanje ponašanja elektrona u materiji jedan je od najvećih izazova znanosti. Zašto se toliko želi razumjeti elektronsku strukturu? Elektronska struktura određuje većinu svojstava materijala, od optičkih svojstava, magnetskih, električnih, itd. Gledajući kroz povijest razvoja ljudskog roda, glavna ideja iza pojedinih tehnoloških otkrića bila je iza toga da se umanji opseg ljudskog rada, odnosno da se ljudski rad zamjeni radom strojeva. U današnje vrijeme, zbog naglog tehnološkog napretka, glavni cilj rada znanstvenika i inženjera je na usavršavanju onoga što već imamo na raspolaganju.

Usavršavanje uglavnom može doći kroz smanjenje troškova izrade određenih dijelova i kroz povećanje učinkovitosti. Temelj svega navedenoga su novi materijali koji će isto i omogućiti. Do ideje koje materijale je dobro koristiti u kojem slučaju teško je doći ukoliko ne znamo kakva svojstva ima pojedini materijal. Stoga je ključno poznavati elektronsku strukturu pojedinih materijala. Elektronsku strukturu materijala možemo saznati kroz teoriju funkcionala gustoće, odnosno, tzv. Kohn-Shamove jednadžbe.

Sunce je obnovljivi izvor energije čiju energiju uglavnom koristimo kroz solarne panele. Potreba za većom upotrebom solarnih ćelija u odnosu na druge načine dobivanja energije svakim danom je sve veća. Rad solarnih ćelija koji počiva na fotoelektričnom učinku ne proizvodi nikakav otpad i koristi energiju Sunca, te bi bilo iznimno kada bi se poboljšala učinkovitost solarnih ćelija. Upravo je istraživanje u području materijala koji bi se koristili u fotonaponske svrhe jedno od popularnih područja istraživanja danas. Istraživanjima se pokazalo kako korištenje perovskita umjesto boje kao aktivnog apsorberskog sloja kod fotonaponskih ćelija vodi do bolje učinkovitosti same ćelije [1]. Naziv perovskit potječe od minerala kalcijevog titanata ($CaTiO_3$), no kasnije je pridjeljen klasama spojeva koji imaju isti tip strukture kao kalcijev titanat, te su takve strukture poznate kao perovskitne strukture [2]. U ovom istraživanju kao perovskit proučava se barijev titanat ($BaTiO_3$).

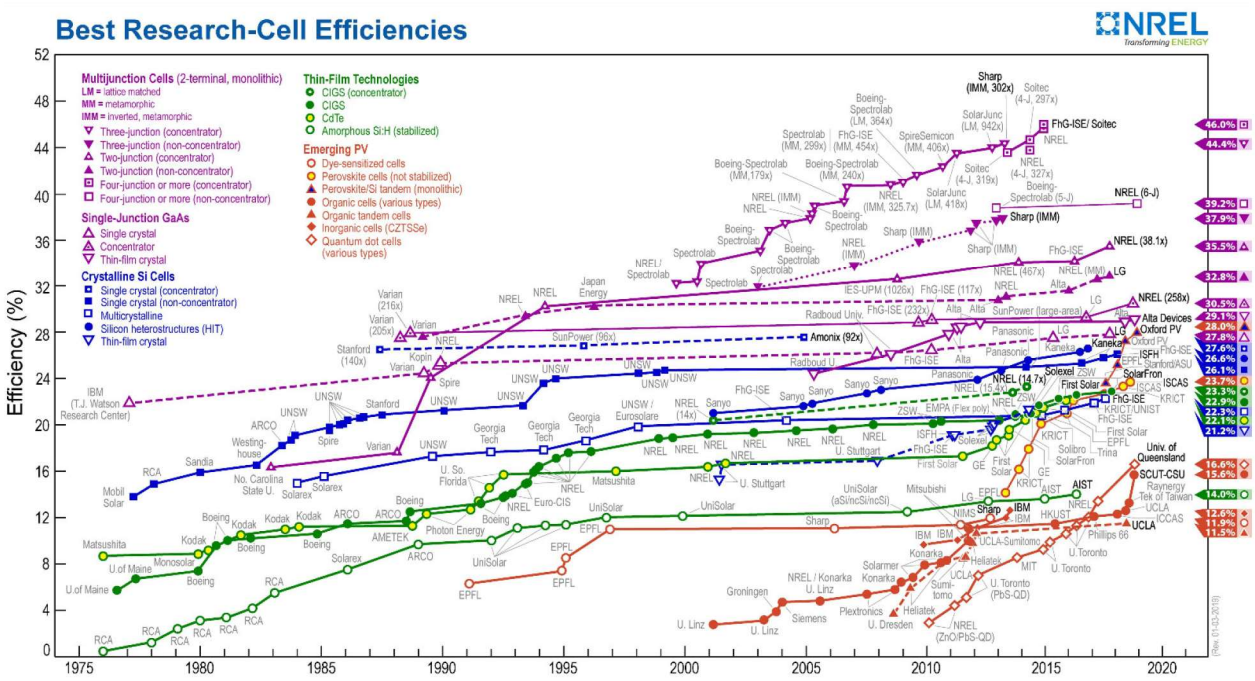
Apsorpcijom fotona upadne svjetlosti stvara se unutar solarne ćelije par elektron-šupljina koji se dalje odvodi kroz transportne slojeve. Pri fotoelektričnom učinku do kojeg dolazi zbog apsorpcije upadne sunčeve svjetlosti dolazi do oslobađanja velikog broja elektrona, odnosno stvaranja velikog broja parova elektron-šupljina. Pri tome se dio elektrona može rekombinirati sa šupljinama prije nego dođu do transportnog sloja. Aktivni apsorberski sloj trebao bi imati takva svojstva da pospješuje prijenos elektrona i šupljina do transportnog sloja, odnosno da dodatno razdvaja nosioce naboja kako ne bi dolazilo do rekombinacije. Upravo se barijev titanat pokazao sa svojim elektronskim svojstvima kao materijal koji bi mogao pružati takvo okruženje u kojem bi dolazilo do znatnijeg razdvajanja nosioca naboja, te bi se time umanjio broj rekombinacija (slika 1) [3].

Kako bi se postigla visoka učinkovitost perovskitnih solarnih ćelija potrebno je koristiti posebne transportne slojeve za elektrone a posebne za šupljine. Iako je najvažnije da su transportni slojevi učinkoviti za prijenos nosioca naboja, trebali bi biti što otporniji na utjecaje svjetlosti, topline i vlage kako bi ćelije imale što veću stabilnost, te je zbog masovne proizvodnje važno da je cijena proizvodnje dovoljno niska. Upravo su zbog navedenih zahtjeva metalni oksidi dobar izbor za

transportne slojeve u solarnim ćelijama [4]. Konkretno, u radu se istražuje utjecaj dodavanja cinkovog oksida (ZnO) kao transportnog sloja uz korištenje barijevog titanata kao perovskitnog aktivnog sloja. Zadnjih 10-ak godina broj istraživanja u ovom području znatno je porastao te su čak dobivene fotonaponske ćelije s efikasnošću od oko 20% [5]. Solarne ćelije koje ne koriste perovskite danas dosežu čak i 50% učinkovitosti [6].

Glavni cilj rada je uspostaviti relacije između strukture i elektronskih svojstava. To znanje će omogućiti razumijevanje fizikalnih i kemijskih procesa na atomskoj razini, koje doprinosi daljnjim eksperimentalnim istraživanjima perovskitnih heterostruktura.

Na kraju, proučava se struktura i elektronska svojstva same granice između dva materijala u $BaTiO_3$-ZnO heterostrukturi. Iz tih svojstava pokušat će se objasniti ponašanje elektrona na granici apsorber-transportni sloj, što je jedan od glavnih čimbenika učinkovitosti solarnih ćelija.



Slika 1: *Razvoj učinkovitosti pojedinih vrsta fotonaponskih ćelija kroz godine [7].*

1 Teorijska podloga

1.1 Kristalna struktura

Dva izolirana atoma koja su razmaknuta dovoljno daleko ne međudjeluju. Njihovi elektroni gibaju se u potencijalu koje stvaraju vlastite jezgre i ostali elektroni tog atoma. Približimo li te atome, elektroni se više ne gibaju u istom potencijalu, pa se stoga mijenja i njihova valna funkcija. Ključan uvjet za povezivanje atoma u kristale je niža energija, koja je pridružena novim valnim funkcijama, od zbroja energija atoma pojedinačno. Pri tome ključnu ulogu ima električna sila među elektronima.

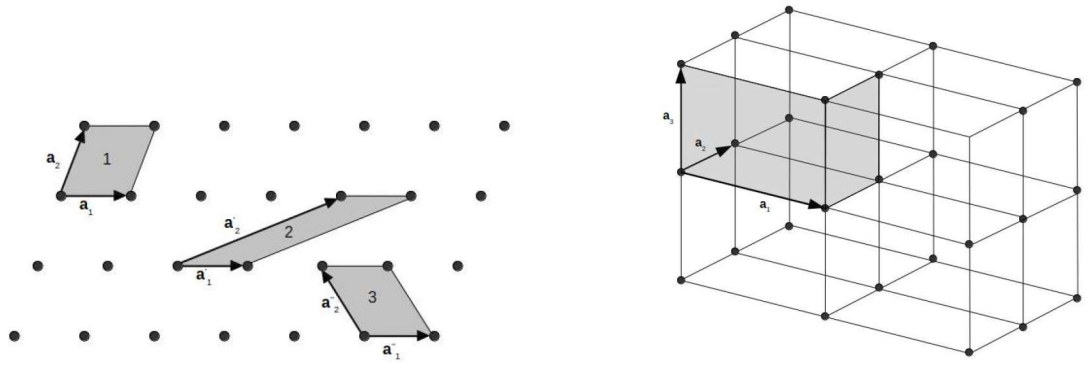
Kristal je, dakle, uređeno stanje materije u kojem se položaji jezgara periodično ponavljaju u prostoru. Elementarne strukturne jedinice kristala nazivaju se jednostavne (primitivne) ćelije. Kristalna struktura definirana je pomoću tri nekomplanarna vektora $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$. Volumen primitivne ćelije tada je jednak volumenu paralelopipeda omeđenog ovim trima vektorima:

$$\Omega = \mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \tag{1.1}$$

Primitivne ćelije sadržavaju po jedan atom u svakom od vrhova paralelopipeda. Vektori $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ imaju svojstvo da raspored atoma ostaje nepromijenjen pri pomaku za vektor translacije $\mathbf{T}$:

$$\mathbf{T} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3. \tag{1.2}$$

Vektori $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ nazivaju se jednostavni translacijski vektori. Jednostavni translacijski vektori u dvije dimenzije mogu određivati različite oblike kristalne ćelije (jednako vrijedi i u tri dimenzije), što je prikazano na slici 2.



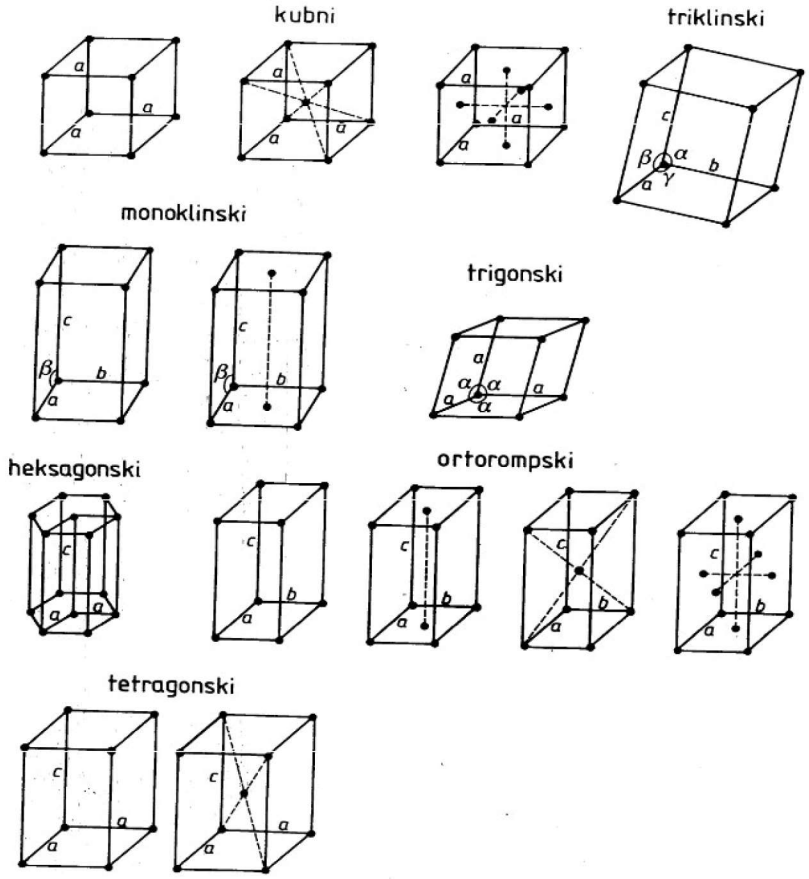
(a) *(b)*

Slika 2: *Razni oblici primitivnih kristalnih ćelija u dvije dimenzije (a) i primitivna ćelija u tri dimenzije (b).*

Češće se za definiranje primitivne ćelije koriste parametri rešetke a, b, c i kutovi α, β, γ:

$$a \equiv |\mathbf{a}_1|; b \equiv |\mathbf{a}_2|; c \equiv |\mathbf{a}_3| \tag{1.3}$$

Translacijom primitivne ćelije u svim smjerovima dobiva se Bravaisova (translacijska) rešetka. S obzirom na različite parametre rešetke i kutove među bridovima primitivne ćelije, postoji četrnaest Bravaisovih rešetki koje su prikazane na slici 3.



Slika 3: *Bravaisove rešetke [8].*

Sustav koji je proučavan u ovom radu posložen je u ortorompsku rešetku (slika 4). Kako osnovni translacijski vektori ne moraju činiti ortogonalni sustav možemo definirati tri vektora koja čine takozvanu recipročnu rešetku:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\Omega}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\Omega}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\Omega}. \tag{1.4}$$

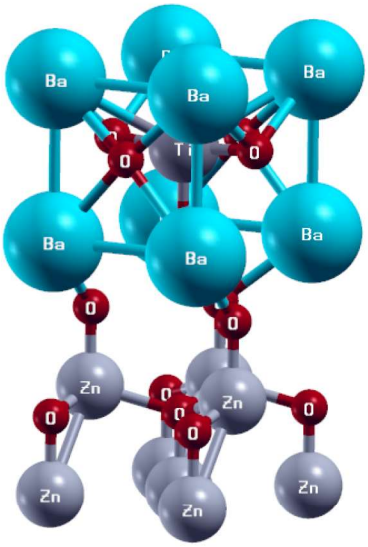
Recipročna rešetka također je beskonačna i periodična, te vektori $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ određuju translacijski vektor recipročne kristalne rešetke:

$$\mathbf{g} = g_1\mathbf{b}_1 + g_2\mathbf{b}_2 + g_3\mathbf{b}_3. \tag{1.5}$$

Volumen primitivne ćelije recipročnog prostora također je jednak volumenu paralelepipeda omeđenog osnovnim translacijskim vektorima recipročne rešetke:

$$\Omega_b = \mathbf{b}_1(\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}, \tag{1.6}$$

a primitivna rešetka u recipročnom prostoru naziva se prva Brioullinova zona.



Slika 4: *Cinkov oksid i barijev titanat u jediničnoj ćeliji ortorompske rešetke.*

Zanemarimo li titranje atoma u kristalnoj rešetki, gibanje elektrona unutar atoma možemo opisati gibanjem u potencijalu koji je periodičan s periodom kristalne rešetke. Pomakne li se elektron u periodičnom potencijalu za translacijski vektor njegova potencijalna energija ostaje nepromjenjena:

$$V(\mathbf{r} + n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3) = V(\mathbf{r}) \tag{1.7}$$

Prema Blochovu teoremu, u periodičnom potencijalu valna funkcija elektrona jednaka je umnošku ravnog vala i prostorno ovisne funkcije:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{kr}} v_k(\mathbf{r}), \tag{1.8}$$

gdje je $\mathbf{k}$ valni vektor čiji je iznos određen kao:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}. \tag{1.9}$$

Promatramo li kristal makroskopski, iznosi valnih vektora postaju kontinuirane veličine. Kako je hamiltonijan definiran za svaki valni vektor, dobivamo diskretne svojstvene vrijednosti koje predstavljaju energijske vrpce elektrona tog sustava.

1.2 Metodologija

Za traženje valne funkcije sustava mnoštva čestica potrebno je riješiti Schrödingerovu jednadžbu koja se može svesti na elektronski problem (Born-Oppenheimerova aproksimacija [9]). Uzmimo da rješavamo sustav koji se sastoji od N čestica. Kako bi postavili Schrödingerovu jednadžbu ovakvog sustava potrebno je poznavati položaje, odnosno radij vektore svih N čestica. Kako je radij vektor svake čestice opisan s tri koordinate, time je valna funkcija sustava od N čestica funkcija $3N$ varijabla. Za bilo koji mnogočestični sustav ovakav problem je praktički nerješiv, odnosno suviše složen [10]. Uz određene aproksimacije umjesto Schrödingerove jednadžbe koja ovisi o $3N$ varijabli možemo rješavati N trodimenzionalnih Schrödingerovih jednadžbi. Ideja teorije funkcionala gustoće je prijeći na gustoću stanja elektrona kao osnovne funkcije jer tada neovisno o broju čestica gustoća elektrona ovisi isključivo o tri varijable.

Teorija funkcionala gustoće (engl. *Density Functional Theory - DFT*) koja je danas u primjeni proizašla je 1964. godine. Hohenberg i Kohn postavili su temelj za ono što je daljnjim razvojem vodilo prema mogućnosti proučavanja svojstava materijala. Uz daljnji razvoj teorije kojoj su doprinjeli i Kohn i Sham, te Car i Parrinello, objedinjena je teorija koja je danas u velikoj primjeni.

Teorija funkcionala gustoće postala je osnovni alat za provođenje računa elektronske strukture kondenzirane materije, a također postaje sve važniji alat za kvantitativna istraživanja molekularnih i ostalih konačnih sustava.

1.2.1 Hohenberg - Kohnov teorem

Osnovna ideja od koje su polazili Hohenberg i Kohn je bila da formuliraju teoriju funkcionala gustoće kao univerzalnu teoriju sustava mnoštva čestica. Ideja je da je teorija funkcionala gustoće primjenjiva na bilo kojem sustavu čestica koje međudjeluju u nekom vanjskom potencijalu. Konačnu teoriju bazirali su na dva teorema [11]:

Teorem I: Za svaki sustav u kojem čestice međudjeluju u vanjskom potencijalu $V_{ext}(\mathbf{r})$, vanjski potencijal određen je jedinstveno ako je poznata gustoća elektrona osnovnog stanja.

Teorem II: Za svaki vanjski potencijal $V_{ext}(\mathbf{r})$ može se definirati univerzalni funkcional energije $E[n(\mathbf{r})]$. Egzaktna energija osnovnog stanja sustava tada je globalni minimum univerzalnog funkcionala energije, a gustoća $n(r)$ koja minimizira funkcional energije je egzaktna gustoća osnovnog stanja $n_0(\mathbf{r})$.

Kako iz teorema proizlazi da je vanjski potencijal $V_{ext}(\mathbf{r})$ u potpunosti određen poznavanjem gustoće osnovnog stanja, time je i hamiltonijan sustava u potpunosti određen. Time su određene i valne funkcije sustava mnoštva čestica za sva stanja. Sva svojstva materijala mogu se odrediti ukoliko poznajemo gustoću osnovnog stanja $n_0(r)$. Kako bi odredili egzaktnu energiju i gustoću osnovnog stanja dovoljno je poznavati funkcional energije $E[n(\mathbf{r})]$. Funkcional energije određen

je s:

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + E_{nn} = F_{HK}[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + E_{nn}, \quad (1.10)$$

gdje je E_{nn} energija međudjelovanja jezgara, a funkcional $F_{HK}[n]$ jednak je zbroju kinetičke i potencijalne energije elektrona koji međudjeluju:

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n]. \quad (1.11)$$

Hohenberg i Kohn naišli su na problem kod gornjeg funkcionala jer nije poznata energija interakcije između elektrona.

1.2.2 Kohn - Shamov pristup

Problemom nepoznate energije interakcije između elektrona koja se javlja u izrazu za funkcional energije godinu dana nakon rada Hohenberga i Kohna počeli su se baviti Kohn i Sham. Problem s N čestica može se određenim aproksimacijama svesti na N problema jedne čestice. Kohn i Sham problemu su pristupili primjenom gornje aproksimacije tako što su promatrali sustav u kojem su zanemarili međudjelovanje čestica, te su uzeli da se čestice nalaze u nekom efektivnom potencijalu [12]. Sustav koji se promatra ima istu gustoću osnovnog stanja kao sustav u kojem čestice međudjeluju. Tada funkcional energije možemo zapisati kao:

$$E_{KS}[n(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + T_s[n] + E_{Hartree}[n] + E_{nn} + E_{xc}[n], \quad (1.12)$$

uz:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N} |\psi_j(\mathbf{r})|^2, \quad (1.13)$$

gdje je $T_s[n]$ kinetička energija osnovnog stanja za elektrone koji ne međudjeluju, a E_{xc} energija izmjene i korelacije. Pošto gustoće sustava koji međudjeluje i onog u kojem čestice ne međudjeluju moraju biti jednake možemo usporediti funkcional dobiven Hohenberg - Kohnovim pristupom i Kohn - Shamovim pristupom. Usporedbom ova dva funkcionala možemo doći do izraza za energiju izmjene i korelacije:

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + E_{nn}, \quad (1.14)$$

$$E_{KS}[n] = \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + T_s[n] + E_{Hartree}[n] + E_{nn} + E_{xc}[n], \quad (1.15)$$

$$E_{HK}[n] = E_{KS}[n] \longrightarrow E_{xc}[n] = T[n] + E_{int}[n] - (T_s[n] + E_{Hartree}[n]). \quad (1.16)$$

Pronalaskom minimuma novog funkcionala energije dolazimo do jednadžbe oblika Schrödingerove jednadžbe:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}[n] + V_{xc}[n]\right)\psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j\psi_j(\mathbf{r}), \tag{1.17}$$

Skup jednadžbi oblika jednadžbe (1.17) nazivaju se Kohn - Shamove jednadžbe [1]. Hamiltonijan Kohn - Shamove jednadžbe sadrži potencijal izmjene i korelacije koji i dalje nije egzaktno poznat, no danas postoje metode kojima se prilično dobro aproksimira za određene sustave.

1.2.3 Rješavanje Kohn - Shamovih jednadžbi

Krećemo od Kohn - Shamove jednadžbe oblika:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})\right)\psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j\psi_j(\mathbf{r}). \tag{1.18}$$

Uvedemo li efektivni potencijal u kojem se gibaju elektroni kao:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \tag{1.19}$$

tada Kohn - Shamova jednadžba glasi:

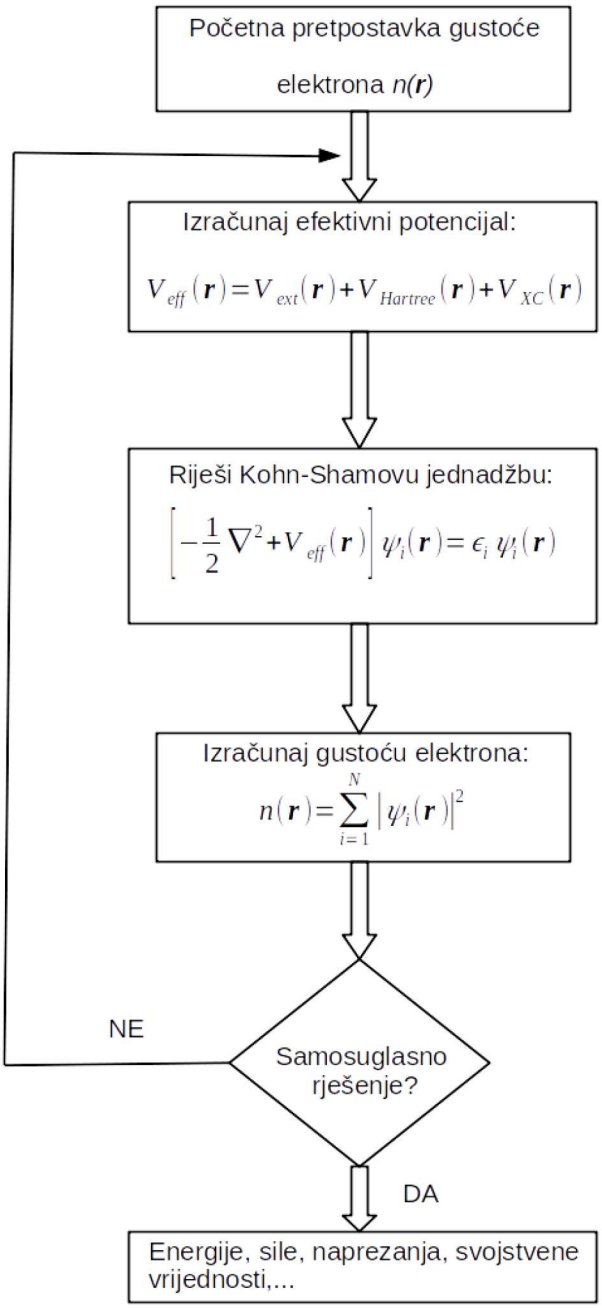
$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{eff}(\mathbf{r})\right)\psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j\psi_j(\mathbf{r}). \tag{1.20}$$

S jednadžbom (1.20) kao temeljem, aproksimiramo potencijal izmjene i korelacije, te započinjemo rješavanje početnom pretpostavkom na gustoću elektrona sustava $n(\mathbf{r})$. Potom se računa efektivni potencijal koji je dan jednadžbom (1.19). Pomoću dobivenog efektivnog potencijala rješavaju se Kohn-Shamove jednadžbe oblika (1.20). Time se dobije skup valnih funkcija pomoću kojih računamo gustoću elektrona:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N} |\psi_j(\mathbf{r})|^2. \tag{1.21}$$

Tada provjeravamo je li dobiveno rješenje samosuglasno, odnosno razlikuje li se dobivena gustoća elektrona od početne pretpostavke. Ukoliko nije postignuta samosuglasnost, odnosno razlikuje li se dobivena gustoća elektrona od početne gustoće značajno, tada dobivena gustoća postaje nova pretpostavljena vrijednost gustoće elektrona. Opisani postupak ponavlja se sve dok se ne postigne samosuglasnost, dakle dok se ne pronađe rješenje za gustoću elektrona koja odgovara pretpostavljenoj vrijednosti (metoda samosuglasnog polja). Algoritam postupka prikazan je na slici 5.

[1] Kroz ovaj rad koristi se takozvani atomski sustav jedinica u kojemu vrijedi $\hbar = e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$.



Slika 5: *Blok dijagram rješavanja Kohn-Shamovih jednadžbi.*

1.2.4 Aproksimacije funkcionala izmjene i korelacije

Ključna veličina koja se javlja u Kohn-Shamovom pristupu je energija izmjene i korelacije. U njihovom pristupu, ova energija izražena je kao funkcional gustoće elektrona. No veliki problem je kako aproksimirati gustoće elektrona sustava. Pri rješavanju Kohn-Shamovih jednadžbi spomenuto je kako se potencijal izmjene i korelacije aproksimira, no nije navedeno na koji način. Iz problema funkcionala izmjene i korelacije proizašle su danas najčešće korištene aproksimacije: Aproksima-

cija lokalne gustoće (*Local Density Approximation - LDA)* i Aproksimacija poopćenih gradijenata (*Generalized Gradient Approximation - GGA).*

Aproksimacija lokalne gustoće (LDA)

Kod aproksimacije lokalne gustoće kreće se od pretpostavke da funkcional energije i korelacije ovisi o gustoći elektrona oko neke točke, odnosno lokalno. Uzima se kako je energija izmjene i korelacije u nekoj točki jednaka energiji koju ima homogeni elektronski plin jednake gustoće. Iz aproksimacije lokalne gustoće proizlazi:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int \epsilon_{xc}(n) n(\mathbf{r}) d^3r, \tag{1.22}$$

gdje je ϵ_{xc} energija izmjene i korelacije za pojedinu česticu. Ovdje za energiju izmjene i korelacije po čestici uzimamo energiju homogenog elektronskog plina, kao što je ranije spomenuto. Energija izmjene i korelacije po čestici za homogeni elektronski plin je poznata eksplicitno:

$$\epsilon_x^{HEG} = -\frac{3}{4\pi}\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} r_s^{-1}, \tag{1.23}$$

gdje je r_s parametar kojim se opisuje gustoća sustava dan kao polumjer sfere u kojoj se nalazi jedan elektron:

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{n}. \tag{1.24}$$

Aproksimacija lokalne gustoće pokazuje vrlo dobre rezultate za prilično veliki broj sustava.

Aproksimacija poopćenih gradijenata (GGA)

Kod aproksimacije poopćenih gradijenata za aproksimaciju funkcionala izmjene i korelacije osim gustoće elektrona oko neke točke uzima se i gradijent gustoće elektrona oko te točke:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int \epsilon_{xc}(n, \nabla n) n(\mathbf{r}) d^3r. \tag{1.25}$$

Energija izmjene i korelacije po čestici ϵ_{xc} ponovno se izražava pomoću energije izmjene i korelacije po čestici za homogeni elektronski plin:

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x^{HEG} F_{xc}, \tag{1.26}$$

gdje je F_{xc} bezdimenzionalna funkcija gradijenta gustoće. Oblik funkcije F_{xc} ovisi o vrsti aproksimacije poopćenih gradijenata koja se primjenjuje. Navedena aproksimacija daje bolje rezultate u sustavima kod kojih dolazi do veće promjene u gustoći.

1.2.5 Baza ravnih valova

Kod teorije funkcionala gustoće za opis valne funkcije pretežno se koriste ravni valovi. Ranije je spomenuto da je prema Blochovu teoremu valna funkcija elektrona u periodičnom potencijalu dana kao umnožak ravnog vala i neke periodične funkcije. Kinetičku energiju ravnog vala možemo definirati kao:

$$E_{kin}^{pw} = -\frac{1}{2}\Delta \longrightarrow \frac{[\mathbf{k}+\mathbf{G}]^2}{2}, \tag{1.27}$$

gdje je $\mathbf{G}$ valni vektor recipročne kristalne rešetke. Pomoću ovog izraza može se definirati takozvana sfera ravnih valova:

$$\frac{[\mathbf{k}+\mathbf{G}]^2}{2} < E_{cut}, \tag{1.28}$$

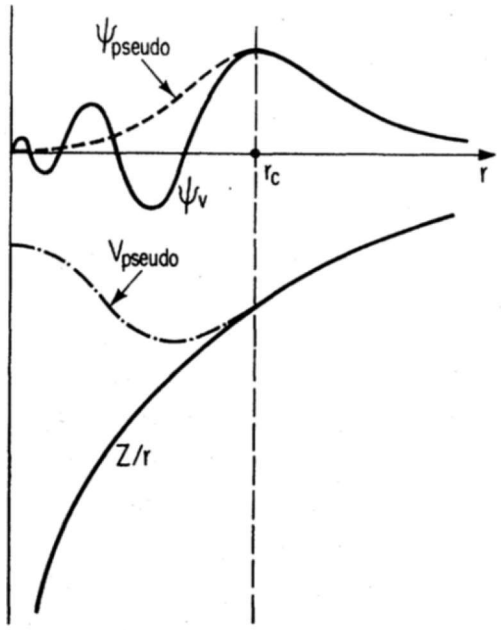
koja ovisi o energiji svih ravnih valova obuhvaćenih tom sferom. Kako bi odabir beskonačnog broja ravnih valova za razvoj valne funkcije bio praktički nemoguć, odabiru se samo oni ravni valovi čija je kinetička energija manja od odabrane gornje granice E_{cut}. Odaberemo li za E_{cut} veće vrijednosti dobivamo točniji rezultat, no razvoj valne funkcije je tada i znatno složeniji.

1.2.6 Pseudopotencijali

Zbog velike složenosti sustava mnoštva čestica uglavnom se u brojnim situacijama pojedine veličine aproksimiraju. Spomenuli smo kako se pri vezanju atoma u molekule ili kristale znatno mijenjaju valne funkcije samo valentnih elektrona, dok se unutrašnjim elektronima (onima koji se nalaze u blizini jezgre) valne funkcije znatno ne mijenjaju. Iako su valentni elektroni ti koji su odgovorni za većinu svojstava koja nas zanimaju, ne možemo zanemariti niti doprinos ostalih elektrona u sustavu. Kako je tada sustav suviše složen, uvodi se aproksimacija potencijala koji stvaraju preostali elektroni i jezgre u sustavu. Aproksimirani potencijal koji stvaraju unutrašnji elektroni i jezgre naziva se pseudopotencijal, a valne funkcije koje se dobiju kao rezultat predstavljaju valne funkcije valentnih elektrona i nazivaju se pseudovalne funkcije.

Potencijal jezgre na malim udaljenostima teži u beskonačnost, a cilj je dobiti potencijal koji se "bolje" ponaša u tom području. Kada potencijal teži u beskonačnost, valna funkcija znatno oscilira, za što je odgovoran vrlo jak potencijal u blizini jezgre. Za opis takve valne funkcije potreban je iznimno velik broj ravnih valova. Ideja je dobiti potencijal koji će dati izglađenu valnu funkciju na malim udaljenostima od jezgre, te se za opis takve valne funkcije ne treba koristiti izrazito veliki broj ravnih valova što uvelike olakšava račun. Za udaljenosti veće od r_c pseudopotencijal i pseudo valna funkcija podudaraju se sa stvarnim potencijalom i valnom funkcijom [2]

[2] r_c (eng. *cutoff radius*) predstavlja polumjer udaljenosti od središta atomske jezgre za koji se potencijal jezgre, kao i valna fukncija jezgre potpuno slažu sa pseudopotencijalom i pseudo-valnom funkcijom.



Slika 6: *Potencijal koji stvara jezgra u ovisnosti o udaljenosti te valna funkcija dobivena korištenjem stvarnog potencijala označeni su punom linijom, pseudopotencijal i pseudo-valna funkcija označeni su isprekidanom linijom [13].*

1.2.7 BFGS algoritam

Kako bi bili sigurni da se sustav nalazi u stanju minimalne energije, potrebno je provesti relaksaciju sustava pri čemu će atomi zauzeti položaje u kojima je sila na svaki od atoma minimalna. Unutar Quantum Espresso programskog koda koji je korišten u ovom istraživanju za relaksaciju atomskih koordinata ili parametara kristalne ćelije moguće je koristiti takozvani BFGS algoritam [3]. U odnosu na standardni proces minimizacije funkcije gdje bi tražili negativni gradijent dane funkcije koji tada pokazuje smjer najvećeg pada vrijednosti funkcije, BFGS algoritam koristi Laplaceov diferencijalni operator u pronalasku minimuma funkcije. Na ovaj način uvelike se smanjuje broj iteracija koje algoritam mora provesti kako bi pronašao minimalnu vrijednost. Kod optimizacije strukture BFGS algoritmom računa se smjer i iznos za koji bi se pojedini atomi trebali pomaknuti kako bi u konačnici sila na njih bila minimalna, odnosno kako bi imali minimalnu energiju.

1.2.8 DFT+U

Pri analizi elektronske strukture prijelaznih metalnih oksida dolazi do znatnijeg odstupanja u energijskom procijepu dobivenom teorijskim putem u odnosu na eksperimentalna mjerenja. Teorija funkcionala gustoće koristi približne izraze za funkcional energije izmjene i korelacije dobivene LGA i GGA aproksimacijama. Pri tome, ove aproksimacije nedovoljno dobro aproksimiraju energiju izmjene i korelacije sustava koji doživljavaju jaku interakciju. Do najvećeg izražaja ovo dolazi kod sustava čiji atomi sadržavaju d i f orbitale. Korištenjem DFT+U računa uvode se

[3]Algoritam nazvan prema prvim slovima imena autora algoritma; Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno.

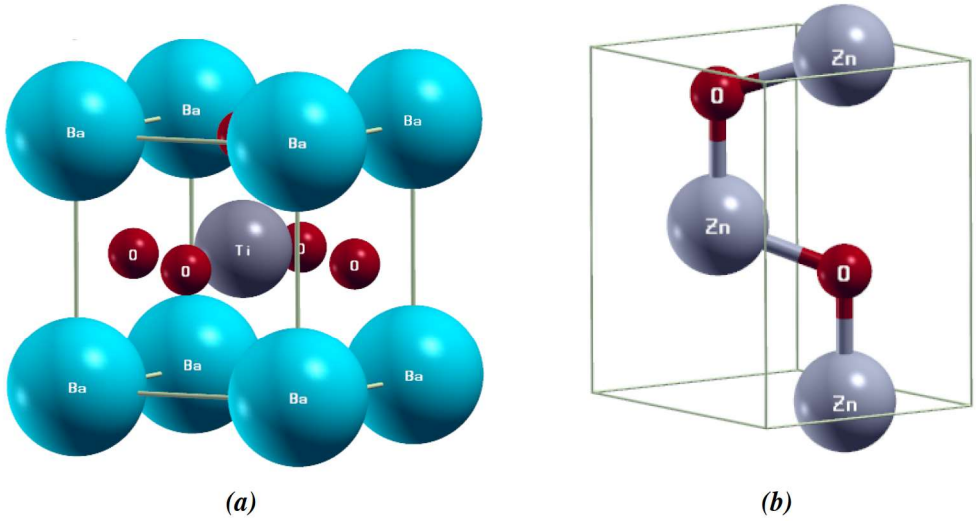
takozvani U parametri koji opisuju jako međudjelovanje elektrona iz d i f orbitala, dok su ostali elektroni opisani standardnim aproksimacijama. U ovom su radu provedeni računi elektronske strukture dok se nisu pronašli oni U parametri koji najbolje reproduciraju eksperimentalni procijep između elektronskih vrpci. U parametri za atome kisika i titana iz $BaTiO_3$ strukture koji su korišteni pri DFT+U računima u ovom istraživanju preuzeti su iz prethodnog istraživanja [14]. Proučavanje U parametara za atome cinka i kisika iz ZnO dano je u dodatku (slika 36) [15].

2 Rezultati i rasprava

2.1 Optimizacija kristalne strukture

2.1.1 Barijev titanat i cinkov oksid

Barijev titanat promatran je u tetragonalnoj rešetki s obzirom da je barijev titanat pri sobnoj temperaturi stabilan u istoj [16, 17]. U tetragonalnoj rešetki vektori jedinične ćelije **a** i **b** jednakog su iznosa, dok se vektor **c** može razlikovati. Vektori rešetke međusobno zatvaraju kutove od devedeset stupnjeva (slika 7).



(a) *(b)*

Slika 7: *Barijev titanat u tetragonalnoj kristalnoj rešetki (a) i cinkov oksid u heksagonalnoj kristalnoj rešetki (b).*

Cinkov oksid kristalizira u dva osnovna oblika, od kojih je u istraživanju korišten onaj koji kristalizira u heksagonalnu rešetku (vurcit, eng. *wurtzite*), kako je u toj strukturi najstabilniji [18, 19]. Heksagonalna kristalna rešetka ima iste vrijednosti vektora jedinične ćelije **a** i **b**, dok je vektor **c** različit, uz kutove $\alpha = \beta = \pi/2$, te $\gamma = 2\pi/3$.

Prije postavljanja u heterostrukturu provedena je relaksacija barijevog titanata i cinkovog oksida. Pri relaksaciji oba sustava dolazi do blagih promjena parametara ćelije, a isto tako i do blagih pomaka atoma u z smjeru dok su x i y koordinate svih atoma fiksne. Usporedba parametara kristalnih ćelija oba sustava, kao i z koordinata atoma nalazi se u tablicama 1 i 2.

Tablica 1: *Usporedba parametara kristalne ćelije i z koordinata pojedinih atoma prije i nakon relaksacije struktura s eksperimentalnim podacima za barijev titanat [20, 21].*

	$BaTiO_3$						
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Ba	Ti	O1	O2
Prije	3,989	3,989	4,110	0,020	0,539	0,971	0,492
Nakon	3,904	3,904	4,496	0,045	0,559	0,944	0,482
Eksp.	3,995	3,995	4,034	0,000	0,514	0,975	0,488

Tablica 2: *Usporedba parametara kristalne ćelije i z koordinata pojedinih atoma prije i nakon relaksacije struktura s eksperimentalnim podacima za cinkov oksid [22].*

	ZnO				
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Zn	O
Prije	3,289	3,289	5,307	0,000	0,380
Nakon	3,267	3,267	5,294	0,000	0,378
Eksp.	3,250	3,250	5,207	0,000	0,386

Parametri ćelija ZnO strukture nalaze su unutar 2% od vrijednosti parametara dobivenih eksperimentalnim putem, dok vektor rešetke **c** strukture $BaTiO_3$ ima znatnije veći iznos kod relaksirane strukture u odnosu na eksperimentalnu vrijednost.

2.1.2 Heterostruktura ZnO-$BaTiO_3$

Motivacija za proučavanje heterostrukture leži u činjenici da se želi ispitati osobine spoja navedenih materijala od važnosti za primjene u fotovoltaicima. Sam spoj (granica) u heterostrukturi ima značajan utjecaj na dinamiku nositelja naboja između apsorbera i sloja za prijenos naboja.

Kako barijev titanat i cinkov oksid ne kristaliziraju u istu kristalnu rešetku, u teorijskim simulacijama potrebno je prilagoditi rešetku tako da se mogu smjestiti u heterostrukturu. Pri tome je kao kristalna rešetka za heterostrukturu odabrana ortorompska rešetka u koju se obje strukture mogu smjestiti uz prilagodbu parametara. Za razliku od tetragonalne rešetke, kod ortorompske rešetke

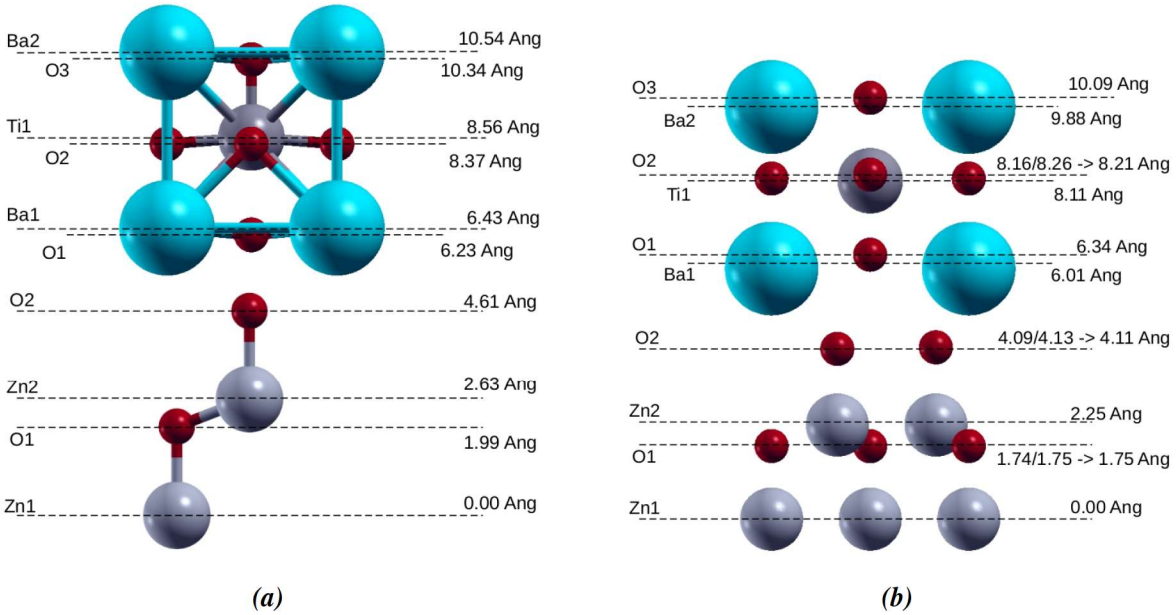
parametri ćelije a i b nisu jednaki, pa je potrebno definirati sva tri parametra ćelije. Pri tome će barijev titanat smješten u ortorompsku rešetku biti raširen u y smjeru realnog prostora. Cinkov oksid ortorompskoj rešetki prilagođen je tako što su atomi cinka postavljeni u vrhove rešetke u x-y ravnini za z=0. Nije poznato dolazi li uistinu do ovakve promjene oblika ćelije strukture na spoju između dviju struktura, zbog nedostatka eksperimentalnih podataka o površinskim učincima na $BaTiO_3$-ZnO spoju. Između struktura početno je postavljen razmak u iznosu od 1,75 Å. Pretpostavlja se da će pri stvaranju heterostrukture, zbog međudjelovanja atoma iz oba materijala u spoju, doći do pomicanja atoma s obje strane spoja. S druge strane, pretpostavlja se da neće doći do značajnije promjene vektora rešetke supstrata (ZnO). Iz tog razloga prvo je provedena relaksacija atomskih koordinata (samo u z smjeru) koristeći BFGS algoritam opisan u teorijskom dijelu. Tijekom relaksacije, pomaci atoma u slojevima na samom spoju heterostrukture definirat će i ravnotežnu udaljenost između $BaTiO_3$ i ZnO struktura.

Pri relaksaciji sustava osim promjena koordinata atoma može doći i do pomicanja čitavog sloja atoma, te se stoga određuje četiri parametra. Parametar $\delta(M_i/O_i)$ opisuje pomak kationa, odnosno atoma kisika u smjeru z osi. Parametar $\delta(M_i/O_i)$ računa se kao razlika između konačnih i početnih koordinata kationa, odnosno aniona ($\delta(M_i/O_i) = z_{fin}(M_i/O_i) - z_{init}(M_i/O_i)$). Kako je u našem slučaju dolazilo do pomaka isključivo u z smjeru, tada parametar $\delta(M_i/O_i)$ određuje pomak atoma u z smjeru. Parametar β_i opisuje srednji pomak ravnine atoma, a računa se kao srednja vrijednost pomaka kationa i aniona promatranog atomskog sloja ($\beta_i = 1/2 \cdot [\delta(M_i) + \delta(O_i)]$). Parametar Δd_{ij} opisuje promjenu razmaka između atomskih ravnina, a računa se kao razlika između srednjih pomaka susjednih ravnina ($\Delta d_{ij} = \beta_j - \beta_i$). Konačno, parametar naboravanja η_i opisuje pomak iona u odnosu na srednji položaj atomske ravnine, a računa se kao razlika pomaka kationa i kisika podjeljena s dva ($\eta_i = 1/2 \cdot [\delta(M_i) - \delta(O_i)]$). Opisi parametara preuzeti su iz prethodnog istraživanja [23].

S eksperimentalnog stajališta, proučavana heterostruktura ima dimenzije reda veličine stotine nanometara. Takav sustav sadrži tisuće atoma, te zahtjeva puno računalnih resursa. Zato je na početku ovog istraživanja proučavana heterostruktura koja se sastoji od jedne jedinične ćelije $BaTiO_3$, odnosno, ZnO postavljenih u z smjeru, prije postavljanja u heterostrukturu, geometrija jedne jedinične ćelije oba materijala optimizirana. No, može se pretpostaviti da daljnji slojevi oba materijala u z smjeru također imaju utjecaj na strukturu i ostala svojstva heterostrukture. Zbog toga se u daljnjem dijelu ovog poglavlja analizira utjecaj dodavanja atomskih slojeva barijevog titanata i cinkovog oksida na strukturna svojstva. Radi jednostavnosti, umjesto punih oznaka, npr. 1ZnO-1$BaTiO_3$ koristiti će se oznaka 1L-1L, gdje veliko slovo L dolazi od engleske riječi *Layer*, dok broj uz slovo L označava broj slojeva pojedinog materijala. Tako 1L-1L oznaka predstavlja heterostrukturu koja se sastoji od jednog sloja ZnO, te jednog atomskog sloja $BaTiO_3$, 1L-3L predstavlja heterostrukturu koja se sastoji od jednog sloja ZnO, te tri sloja $BaTiO_3$, itd. Heterostrukture koje su u radu prikazane reprezentativni su primjer za sve proučavane heterostrukture koje imaju vrlo slična svojstva, te su upravo te heterostrukture prikazane zbog pojave velikih razlika u strukturnim i elektronskim svojstvima u odnosu na preostale heterostrukture.

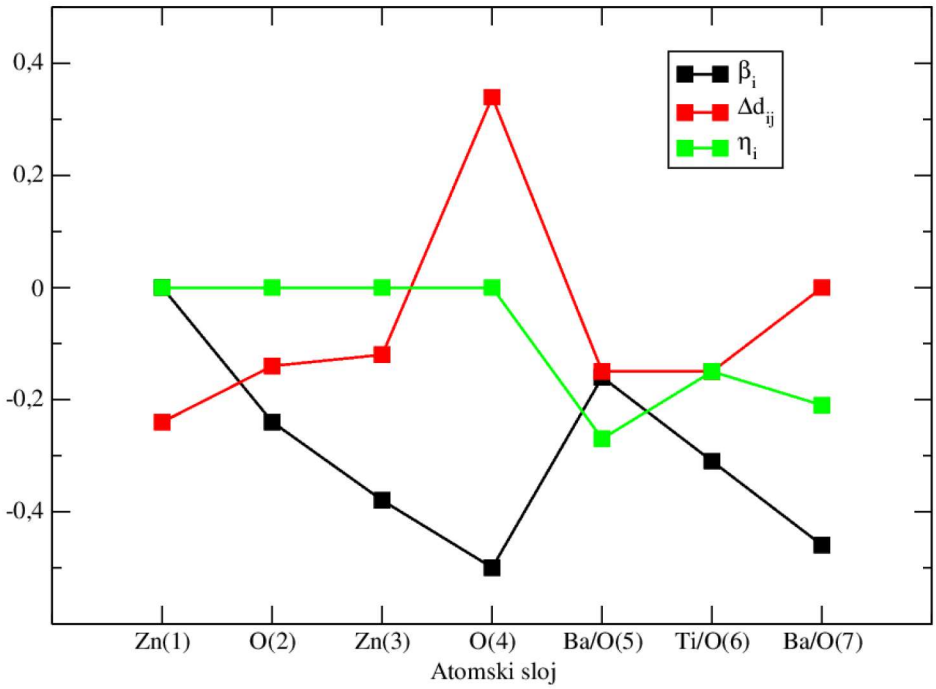
Modeliranje heterostrukture ostvareno je postavljanjem jednog sloja barijevog titanata povrh sloja cinkovog oksida uz ranije spomenuti razmak između struktura u iznosu od 1,75 Å. Potom je dodavan po jedan sloj barijevog titanata, dok se nije ostvarila 1L-5L heterostruktura. Nakon analize utjecaja dodavanja slojeva barijevog titanata na strukturna i elektronska svojstva, ista analiza provedena je i pri dodavanju slojeva cinkovog oksida, i to za heterostrukture 2L-2L, 2L-3L, te 3L-3L.

2.1.3 1L-1L



(a) *(b)*

Slika 8: *Atomske koordinate prije (a) i nakon relaksacije (b) za 1L-1L heterostrukturu.*

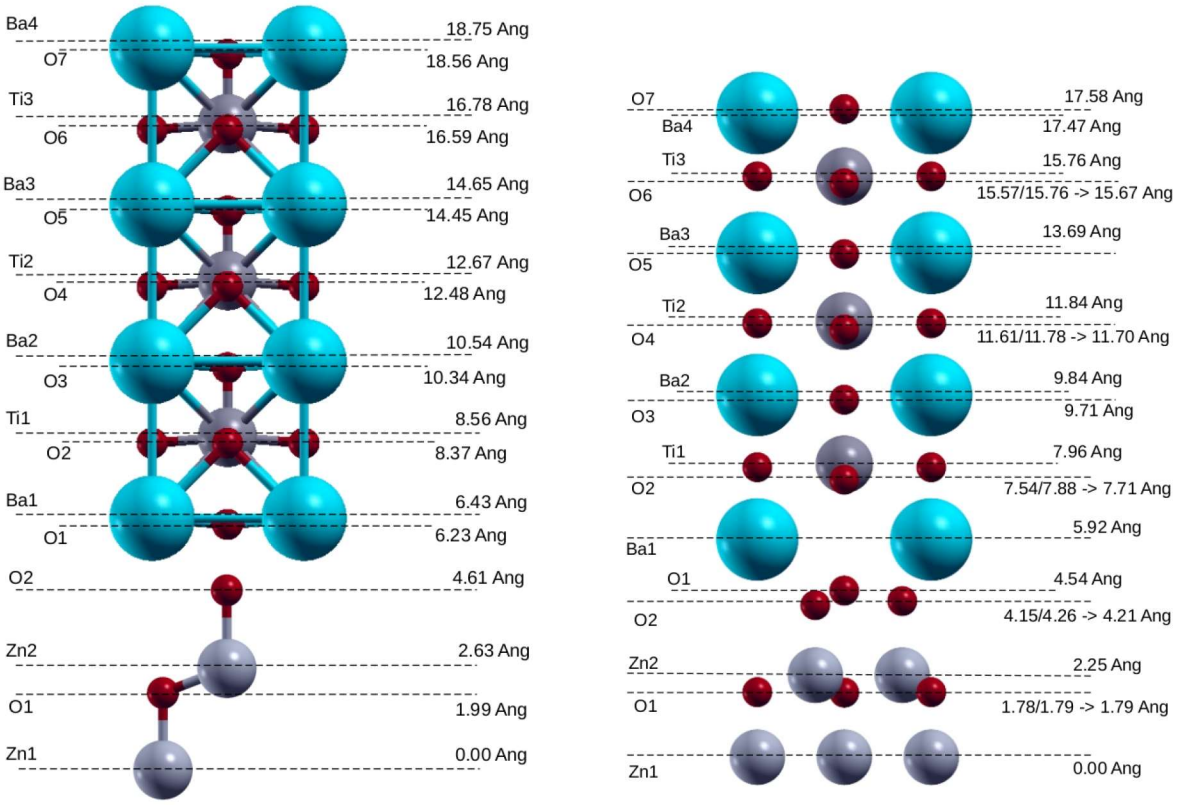


Slika 9: *Grafički prikaz promjene parametara β_i, Δd_{ij} i η_i po atomskim slojevima za 1L-1L heterostrukturu.*

Na slici 8 prikazane su z koordinate atoma u pojedinom atomskom sloju prije i nakon relaksacije. Vidljivo je kako je došlo do pomicanja svakog atomskog sloja, odnosno struktura je nakon relaksacije nešto sabijenija.

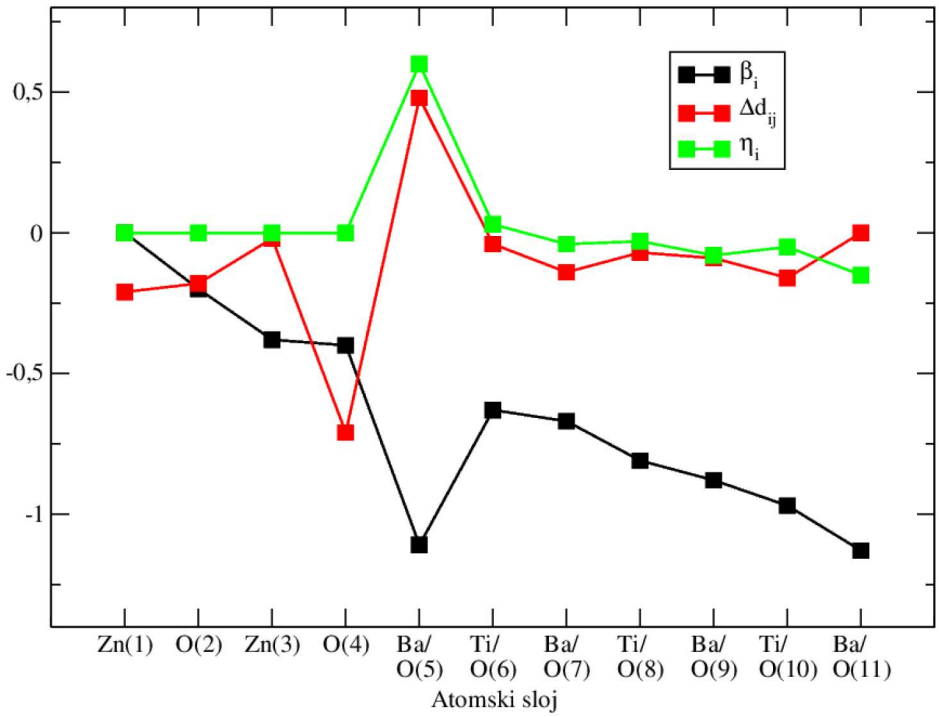
Atomi kisika u svakom od slojeva pomaknuti su u negativnom smjeru z osi, no atomi barija, titana i cinka doživjeli su veće pomake u odnosu na atome kisika. Pri samom spoju dviju struktura dolazi do znatnog pomaka atoma kisika od cinkovog oksida. Također, pri samom spoju dviju struktura atom kisika iz prvog sloja barijevog titanata pomaknut je u pozitivnom smjeru z osi, dok su se atomi barija približili atomima kisika iz cinkovog oksida. Najveći pomak doživjela je atomska ravnina koja sadrži atome kisika uz spoj struktura, a koji pripadaju ZnO strukturi. Do najvećeg naboravanja došlo je u BaO sloju uz sami spoj struktura, jer su atomi kisika i barija pomaknuti u suprotnim smjerovima. Slojevi atoma uz spoj struktura doživjeli su najveće promjene udaljenosti. Na spoju struktura dolazi do povećanja udaljenosti između atomskih slojeva zbog suprotnog gibanja atoma kisika iz BaO sloja u odnosu na preostale atome tog sloja, ali i prethodnog sloja, te zbog velikog pomaka gornjeg atoma kisika cinkovog oksida. Na spoju dolazi i do stvaranja dipola zbog suprotnog gibanja atoma barija i atoma kisika u BaO sloju. Kationi barija spuštaju se niže prema atomima kisika ZnO strukture dok se anioni kisika pomiču gore prema TiO_2 sloju. Parametar naboravanja zadržava negativan predznak kako se udaljavamo od spoja struktura. Može se primijetiti kako su veći iznosi parametra naboravanja u BaO slojevima. Tablice koje prikazuju vrijednosti parametara β_i, Δd_{ij} i η_i za sve proučavane heterostrukture nalaze se u dodatku.

2.1.4 1L-3L



(a) *(b)*

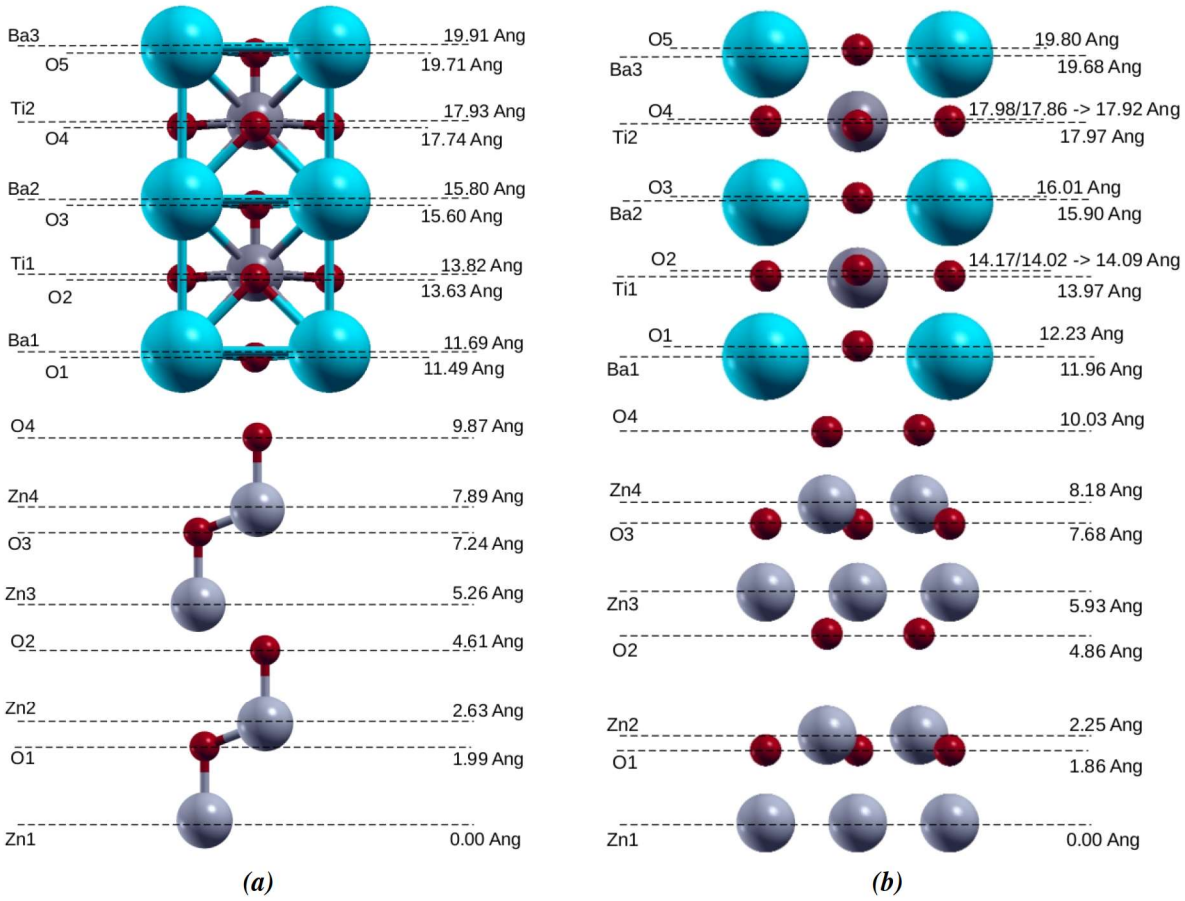
Slika 10: *Atomske koordinate prije (a) i nakon relaksacije (b) za 1L-3L heterostrukturu.*



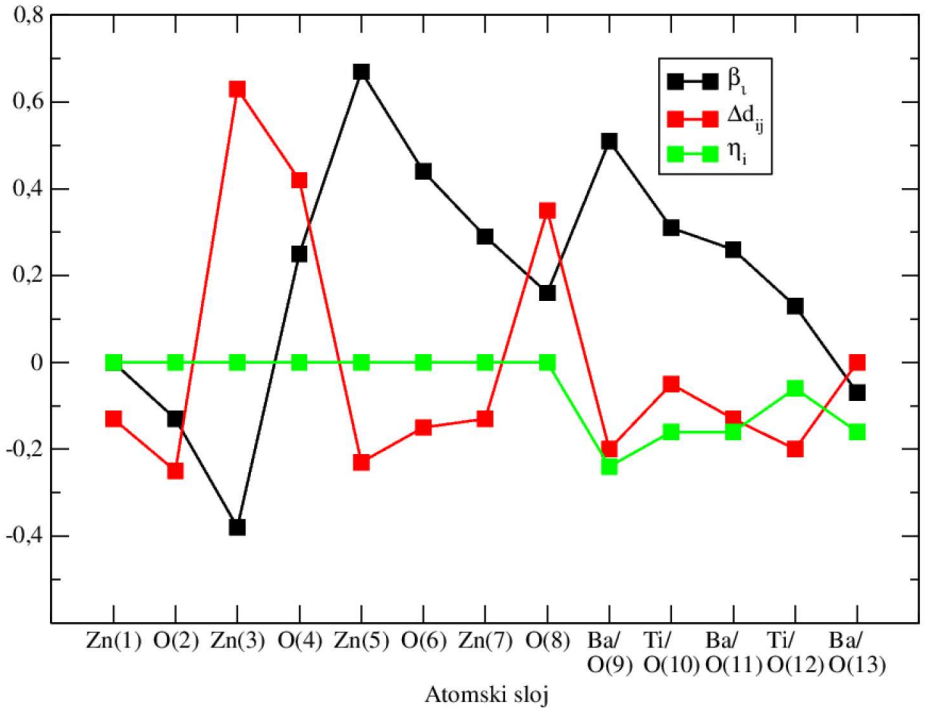
Slika 11: *Grafički prikaz promjene parametara β_i, Δd_{ij} i η_i po atomskim slojevima za 1L-3L heterostrukturu.*

Slika 10 b prikazuje koordinate atoma heterostrukture nakon relaksacije 1L-3L sustava. Može se vidjeti znatno drugačije ponašanje aniona u odnosu na prethodne heterostrukture. Dolazi do pomaka aniona prema ZnO strukturi, no pri samom spoju struktura anion BaO sloja znatno se pomiče prema anionima ZnO strukture. Gibanje aniona BaO sloja na spoju struktura dovelo je do približavanja atomskih slojeva na spoju struktura, no također i do povećanja razmaka između BaO i TiO_2 slojeva. Relativno gibanje aniona i kationa u svakom atomskom sloju u odnosu na početne položaje odvija se u istom smjeru. Ponovno dolazi do stvaranja električnih dipola, no sada uz suprotno usmjereno gibanje aniona na spoju struktura. Dolazi do znatnog "naboravanja" atomskog sloja BaO na spoju struktura, dok u preostalim atomskim slojevima dolazi do neznatnog "naboravanja". Grafički prikaz (slika 11) ukazuje na znatne promjene parametara oko spoja struktura. Relaksacije 1L-4L i 1L-5L heterostruktura pokazuju vrlo slične rezultate dobivene relaksacijom 1L-3L sustava, te se isti nalaze u dodatku. Također, analiza dodavanja slojeva cinkovog oksida nalazi se u dodatku.

2.1.5 2L-2L



Slika 12: *Atomske koordinate prije (a) i nakon relaksacije (b) za 2L-2L heterostrukturu.*



Slika 13: *Grafički prikaz promjene parametara β_i, Δd_{ij} i η_i po atomskim slojevima za 2L-2L heterostrukturu.*

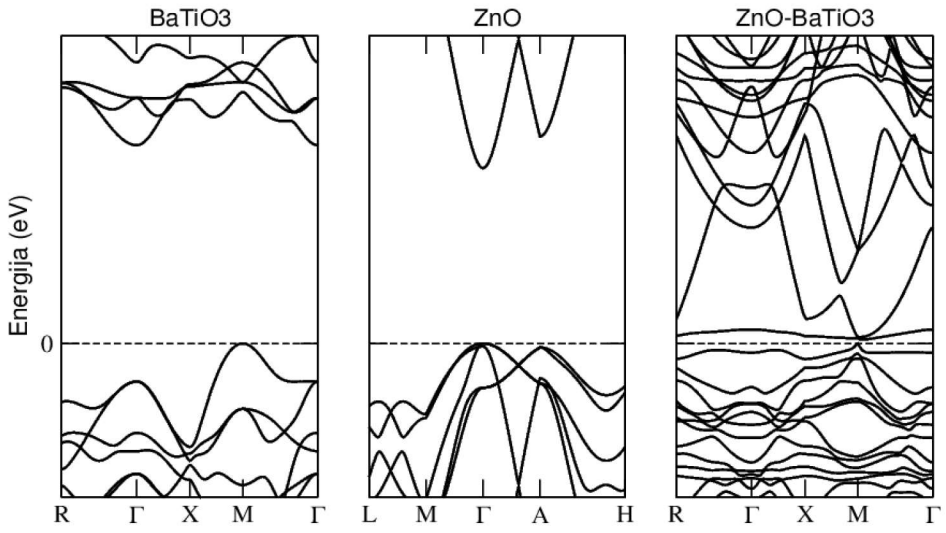
Kao i u slučaju sa jednim slojem barijevog titanata i jednim slojem cinkovog oksida ponovno dolazi do sažimanja heterostrukture (slika 12), no nešto manje naglašenog. Dolazi do međudjelovanja između atoma kisika iz sloja O(4) sa atomima cinka iz sloja Zn(5), što vodi do povećanja udaljenosti između slojeva Zn(3) i O(4). Dolazi do različitih pomaka atoma kisika koji okružuju atome titana, što je rezultat raširenosti $BaTiO_3$ strukture u y smjeru, te time i slabijeg međudjelovanja pojedinih atoma kisika s atomima titana. Atomi kisika sloja Ti/O(12) nakon relaksacije prilično su blizu atomima barija sloja Ba/O(13), što može dovesti do jačeg međudjelovanja. Na spoju struktura dolazi do povećanja razmaka između atoma kisika pojedinih struktura, što je u potpunoj suprotnosti sa rezultatima relaksacije 1L-3L heterostrukture. Atomi u slojevima O(2) i Zn(3) spuštaju se niže, odnosno približavaju atomima u sloju Zn(1). Srednji pomak gotovo svih slojeva je pozitivan. Između kisika u sloju O(8), koji se nalazi uz spoj struktura, dolazi do velike promjene udaljenosti sa susjednim slojevima, kao što je uočljivo i kod 1L-1L i 1L-3L heterostruktura, no još veća promjena udaljenosti kod 2L-2L vidi se između O(2) i Zn(3) slojeva. Parametar naboravanja ima nešto manje pravilan karakter nego kod 1L-3L heterostrukture. Očigledno je kako dodavanje atomskog sloja cinkovog oksida znatno utječe na strukturna svojstva. Za razliku od ponašanja sva tri prikazana parametra kod prethodnih heterostruktura, kod 2L-2L heterostrukture njihovo ponašanje je vrlo nepravilno. Jasno se vidi kako dolazi do nekoliko promjena ponašanja parametara pri pomicanju kroz heterostrukturu, dok do znatnih promjena karaktera parametara kod 1L-1L i 1L-3L heterostruktura dolazi uglavnom samo u okolini spoja struktura. Vrlo slični rezultati, kao oni kod 2L-2L heterostrukture, dobiveni su i za heterostrukture 2L-3L, te 3L-3L, što potvrđuje prethodni zaključak.

2.2 Elektronska svojstva

2.2.1 1L-1L

Barijev titanat je perovskit koji čine atomi barija, titana i kisika. U tetragonalnoj ćeliji u koju se atomi postavljaju pri sobnoj temperaturi, dolazi do spontanog stvaranja električnih dipola. U atomskom sloju BaO dolazi do stvaranja ionske veze gdje atom kisika preuzima dva slabo vezana elektrona barija iz vanjske s orbitale, dok u TiO_2 sloju dolazi do stvaranja kovalentne veze [24]. Kod cinkovog oksida karakter vezanja je miješani između ionskog i kovalentnog [25]. Iako oba materijala imaju energijski procijep veći od 3 eV, zbog njihovih svojstava svrstavaju se u poluvodičke materijale s velikim energijskim procijepom. Postavlja se pitanje što se događa s elektronskim svojstvima na samoj granici heterostrukture.

Jednako kao i kod optimizacije strukture, provedena je analiza elektronskih svojstava barijevog titanata i cinkovog oksida i uspoređena s ZnO-$BaTiO_3$ heterostrukturom. Zbog loše aproksimacije međudjelovanja elektrona iz d i f stanja koja vodi do podcjenjivanja energijskog procijep primjenjen je DFT+U račun. Kako bi se mogle usporediti energijske vrpce, vrh valentne vrpce postavljen je na nulu kod svih grafičkih prikaza strukture vrpci, gustoće stanja, i djelomične gustoće stanja.



Slika 14: *Usporedba energijskih vrpci elektrona barijevog titanata, cinkovog oksida i heterostrukture.*

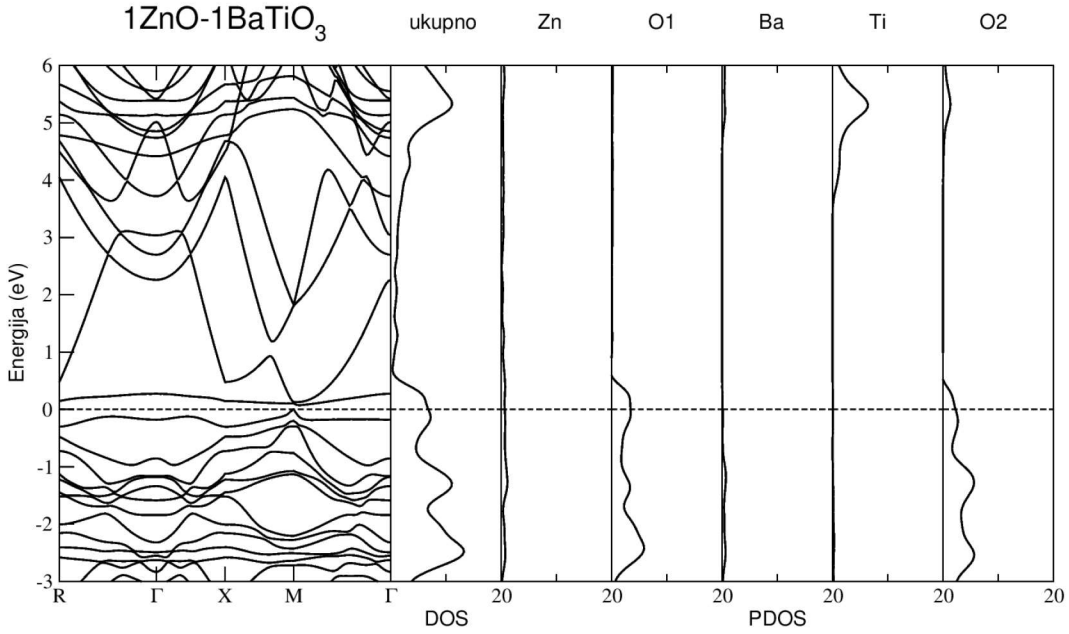
Barijev titanat ima neizravan energijski procijep, gdje je vrh valentne vrpce u M visokosimetričoj točki, dok je dno vodljive vrpce u visokosimetričnoj točki Γ. Iznos energijskog procijep za barijev titanat je 3.9 eV, te je veći od eksperimentalno dobivenog procijep, kako su u radu korišteni U parametri iz prethodnog istraživanja, no isti nisu korišteni pri relaksaciji sustava, što dovodi do precjenjenog energijskog procijep. Nasuprot toga, cinkov oksid ima izravan energijski procijep u visokosimetričnoj točki Γ u iznosu od 3.4 eV. Slika 14 ukazuje na značajno smanjenje energijskog procijep kod ZnO-$BaTiO_3$ heterostrukture u odnosu na ZnO i $BaTiO_3$. Energijski procijepi za ZnO i $BaTiO_3$ dobiveni u istraživanju u odnosu na energijske procijepe dobivene eksperimentalnim

putem [14, 26] nalaze se u tablici 3. Za razliku od vodljivih vrpci barijevog titanata koje imaju prilično pravilan karakter i znatnu gustoću, vodljive vrpce cinkovog oksida vrlo su disperzivne. Valentne vrpce heterostrukture uz energijski procijep vrlo su gusto posložene, dok su vodljive vrpce uz procijep izrazito disperzivne. Navedeno vodi do zaključka kako struktura cinkovog oksida doprinosi disperzivnosti vodljivih vrpci heterostrukture uz energijski procijep. Detaljnija analiza elektronske strukture pri dodavanju slojeva barijevog titanata i cinkovog oksida provodi se u daljnjem dijelu rada.

Tablica 3: *Energijski procijepi dobiveni teorijskim računima i eksperimentalno dobivene vrijednosti.*

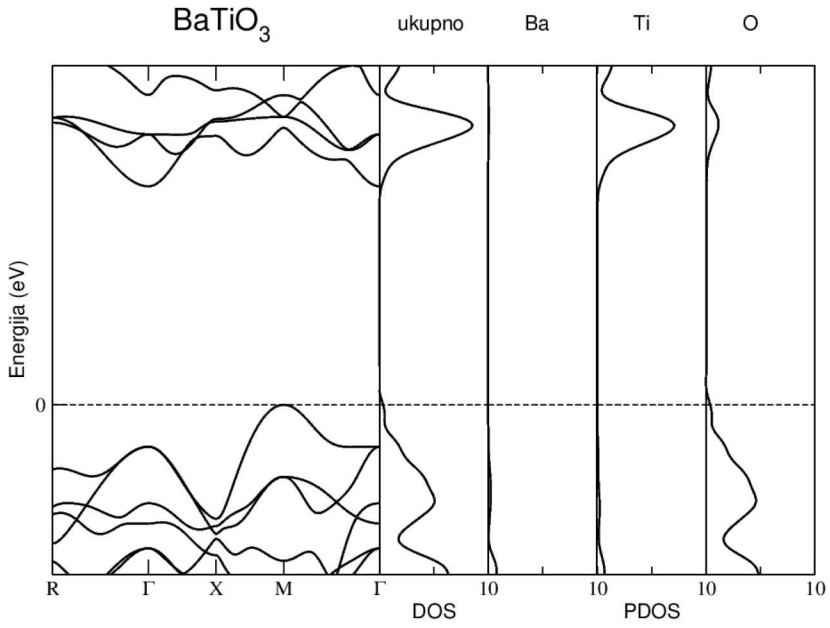
	Energijski procijep, E_g (eV)		
	$BaTiO_3$	ZnO	ZnO-$BaTiO_3$
Teorijski	3.2	3.4	0.1
Eksperimentalno	3.9	3.4	-

Ispravnost navedenih tvrdnji o disperzivnosti vodljivih vrpci kod heterostrukture potvrđuje razmatranje ukupne gustoće elektronskih stanja heterostrukture u odnosu na sami $BaTiO_3$ i ZnO[4].

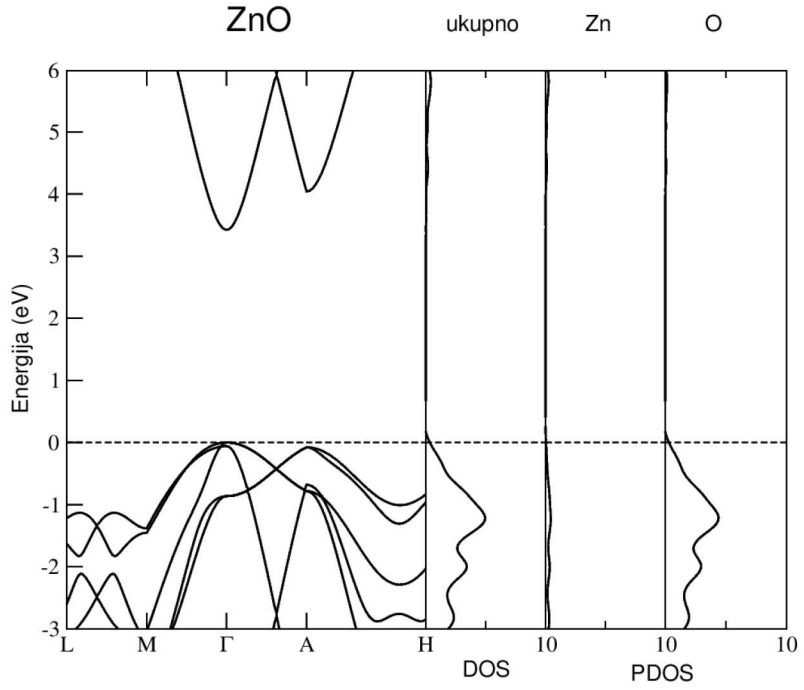


Slika 15: *Elektronske vrpce, ukupna gustoća elektronskih stanja, te gustoća elektronskih stanja po pojedinim atomima heterostrukture.*

[4]Male vrijednosti gustoće elektronskih stanja ukazuju na veliku disperzivnost vrpci.



(a)

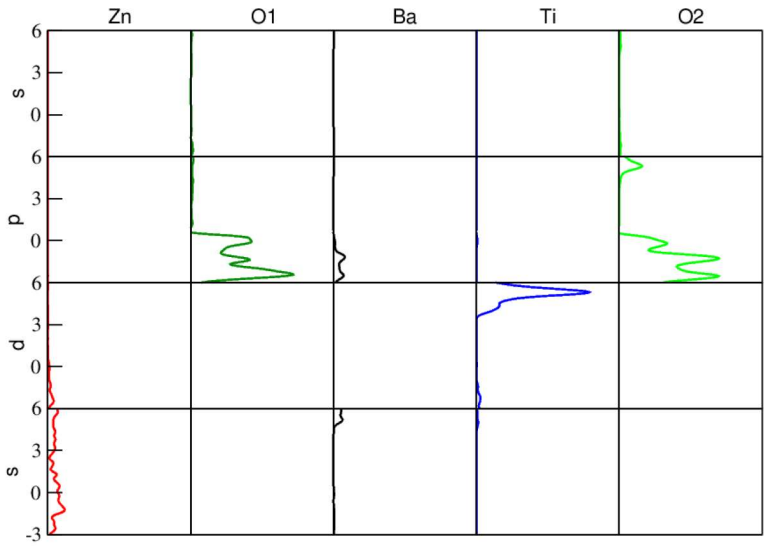


(b)

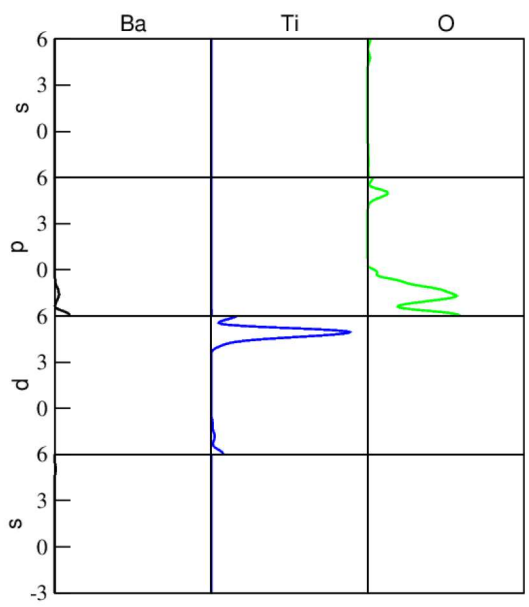
Slika 16: *Elektronske vrpce, ukupna gustoća elektronskih stanja, te gustoća elektronskih stanja po pojedinim atomima za barijev titanat (a), te cinkov oksid (b).*

U području energijskog procijep heterostrukture može se primijetiti znatan doprinos atoma kisika obje strukture ukupnoj gustoći stanja. Također, daleko najveći doprinos ukupnoj gustoći stanja valentnim vrpcama uz procijep kod ZnO i $BaTiO_3$ daju atomi kisika. Dok su valentne vrpce cinkovog oksida nešto disperzivnije od onih kod barijevog titanata, iz gustoće valentnih

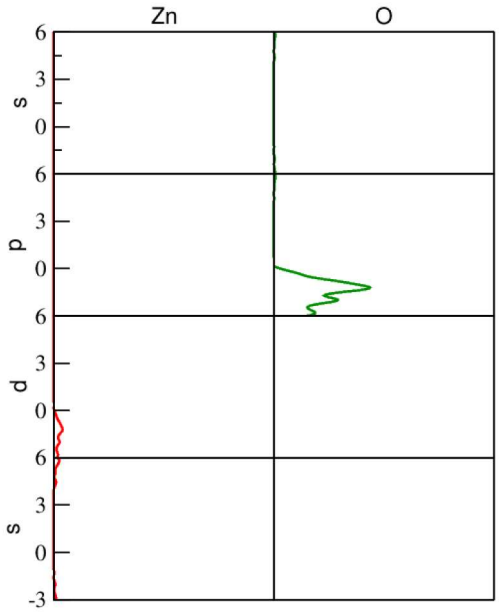
vrpci heterostrukture na samom procijepu može se pretpostaviti kako upravo atomi ZnO strukture znatnije doprinose kako gustoći valentnih vrpci, no isto tako i disperzivnosti vodljivih vrpci uz procijep (za jasnije razmatranje ove pretpostavke analizira se dodavanje slojeva barijevog titanata i cinkovog oksida).



(a)



(b)

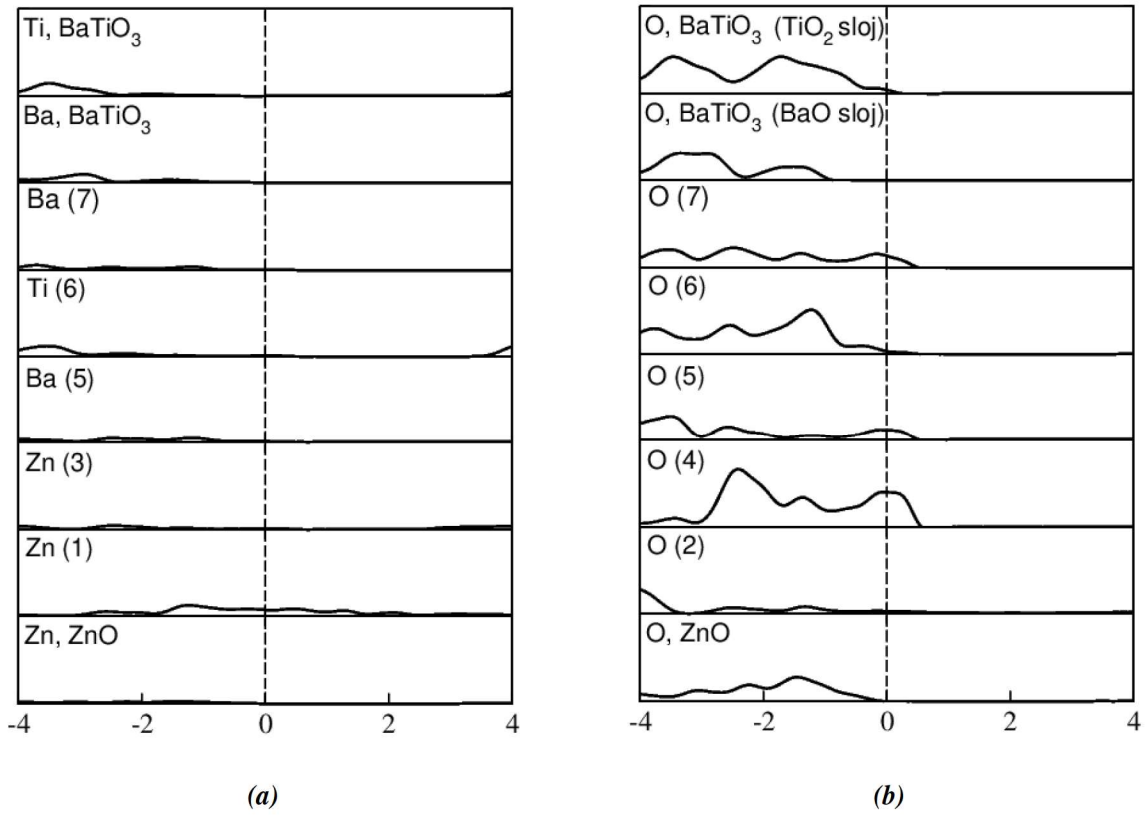


(c)

Slika 17: *Djelomična gustoća stanja po orbitalama za (a) heterostrukturu 1L-1L, (b) $BaTiO_3$, (c) ZnO.*

Na slici 17 prikazan je doprinos atoma heterostrukture (a), atoma barijevog titanata (b), te atoma cinkovog oksida (c) rastavljen po orbitalama. Velikoj gustoći stanja valentnim vrpcama

uz energijski procijep barijevog titanata uvjerljivo najviše doprinose elektroni iz p orbitale atoma kisika, dok elektroni iz d orbitale atoma titana daju najznačajniji doprinos vodljivim vrpcama. Struktura cinkovog oksida također pokazuje da najveći doprinos valentnim vrpcama uz energijski procijep daju elektroni iz p orbitale atoma kisika, što je preslikano i na samu heterostrukturu. Kod heterostrukture uz vrh valentne vrpce dolazi tada do hibridizacije 2p stanja atoma kisika koji su dio $BaTiO_3$ strukture i ZnO strukture, te čak 2p stanja atoma barija.

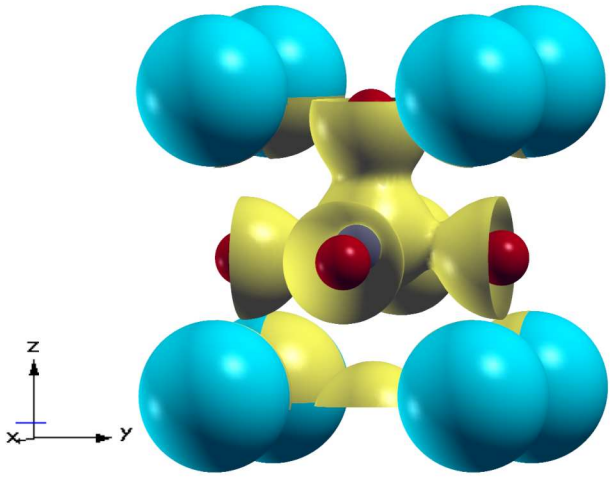


Slika 18: *Gustoća elektronskih stanja u ovisnosti o udaljenosti od spoja struktura. Kod cinkovog oksida oba atoma cinka, kao i kisika daju jednake doprinose, te je time za prikaz nanesen samo jedan sloj za svaki od atoma. Kao i u prethodnim grafičkim prikazima, vrh valentne vrpce postavljen je na nulu kako bi se gustoće elektronskih stanja mogle uspoređivati. Kako većina atomskih slojeva sadrži više vrsta atoma, razdvojeni su na dva grafička prikaza (a) i (b), gdje prikaz (b) sadrži samo atome kisika. Broj uz simbol pojedinog atoma predstavlja broj atomskog sloja kojemu taj atom pripada, gdje broj 1 predstavlja najniži atomski sloj. Jedan atomski sloj sadrži atome koji se nalaze u x-y ravnini uz istu vrijednost koordinate z.*

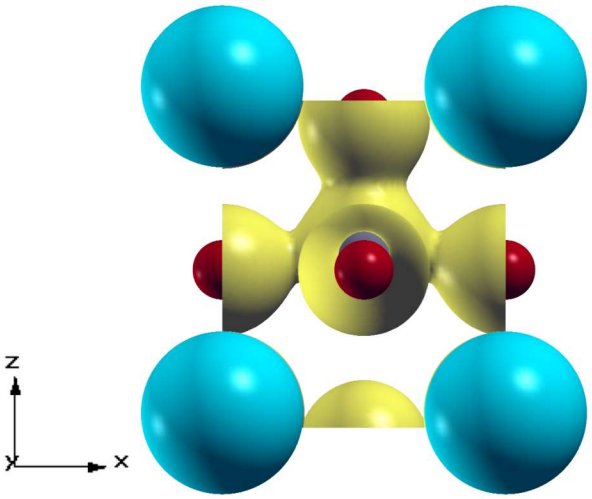
Naznake o utjecaju vrste elemenata i međusobne udaljenosti atoma u heterostrukturi na njezina svojstva može nam dati analiza gustoće stanja u ovisnosti o udaljenosti od spoja struktura. U okolini vrha valentne vrpce jedini značajniji doprinos iz grafičkog prikaza a) može se primijetiti kod atoma cinka najdonjeg sloja, odnosno onog koji je najdalji spoju struktura. Znatnije veće doprinose u okolini vrha valentne vrpce naročito daju atomi kisika cinkovog oksida koji se nalaze uz spoj struktura (slika 18 b). Udaljavanjem od spoja doprinos se znatno smanjuje, dok se unutar strukture barijevog titanata doprinos atoma kisika najdaljeg BaO sloja neznatno povećava sa udaljenošću od

spoja struktura. Izrazita gustoća stanja atoma kisika u sloju 4 ukazuje na ostvarivanje veze između dviju struktura, no za detaljniji opis karaktera veze između struktura potrebno je provesti detaljniju analizu od one provedene u sklopu ovog rada.

Na slici 19 prikazana je izoploha jednake gustoće naboja oko atoma $BaTiO_3$ strukture.



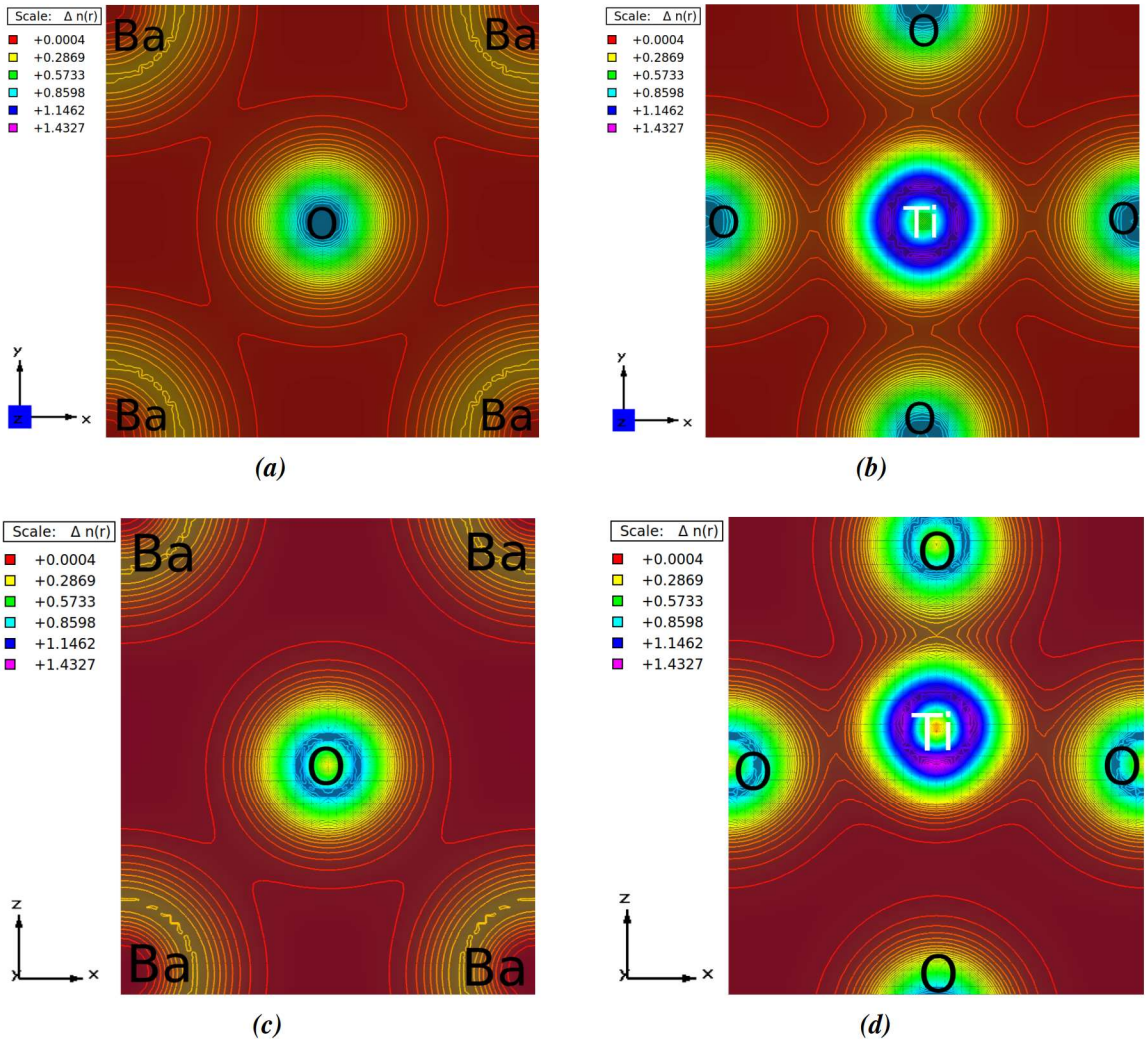
(a)



(b)

Slika 19: *Trodimenzijski prikaz izoplohe jednake gustoće naboja oko atoma $BaTiO_3$ strukture. Vrijednost gustoće naboja prikazane izoplohe je 0,07.*

Zbog izduženja rešetke u z smjeru čak ni uz malene vrijednosti gustoće naboja ne pokazuje se dijeljenje naboja između atoma titana i atoma kisika iz donjeg BaO sloja. Između atoma kisika gornjeg BaO sloja i atoma titana postoji znatnija gustoća naboja duž njihove spojnice što ukazuje na veći kovalentni karakter vezanja, što se može i očekivati s obzirom na blizinu atoma. Između atoma barija i atoma kisika ne postoji dijeljenje naboja, ili je zanemarivo maleno, što upućuje na moguće stvaranje ionske veze, a takav karakter vezanja u BaO sloju pokazao se u prethodnom istraživanju [20].

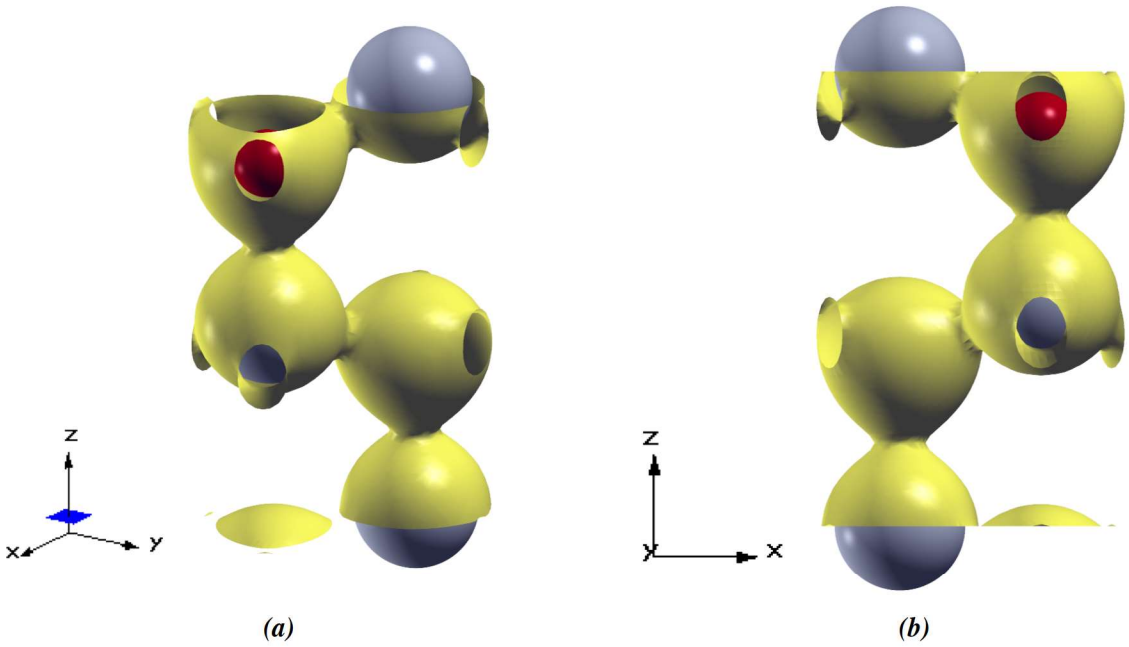


Slika 20: *Gustoća naboja oko atoma $BaTiO_3$ strukture. Ravnine u kojima se nalaze prikazane plohe naznačene su pored svake slike. Na slici (a) prikazan je BaO sloj u x-y ravnini, slika (b) prikazuje TiO_2 sloj u x-y ravnini, dok slika (c) prikazuje BaO sloj u x-z ravnini, te slika (d) prikazuje TiO_2 sloj u x-z ravnini.*

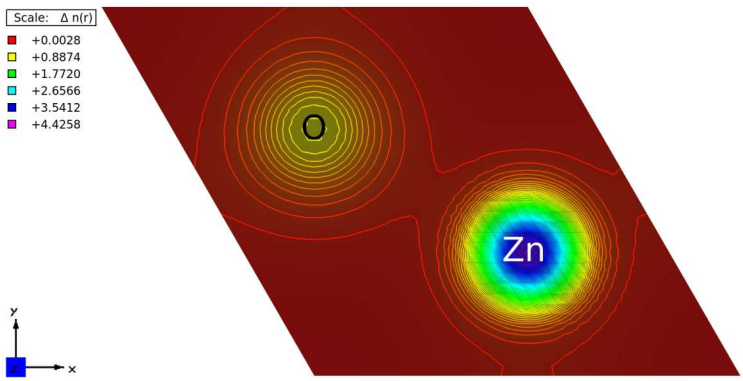
Ravninski prikaz raspodjele gustoće naboja otkriva nešto više. U BaO sloju dolazi do neznatnog dijeljenja naboja između atoma, u usporedbi s onom u TiO_2 sloju, praktički je zanemarivo. U x-y ravnini kod TiO_2 sloja jasno se vidi prilično velik broj izolinija koje omotavaju atome titana i kisika zajedno, što potvrđuje postojanje kovalentnog karaktera vezanja, te isto tako i s gornjim atomom BaO sloja, kao što se vidi sa slike 19. U BaO sloju, dakle, prevladava ionska veza, dok u TiO_2 sloju prevladava kovalentna veza.

Trodimenzijski prikaz gustoće naboja oko atoma ZnO strukture pokazuje stvaranje kovalentne veze između atoma cinka i kisika, no ne otkriva ništa o stvaranju ionske veze čije se postojanje pokazalo u prethodnim istraživanjima [25]. Za potvrdu o stvaranju ionske veze potrebno je provesti analizu raspodjele naboja između atoma koja nije provedena u sklopu ovog rada. Ravninski prikaz gustoće naboja (slike 22 i 23) potvrđuje stvaranje kovalentne veze, no kovalentni karakter vezanja je malen. Prikaz u y-x ravnini otkriva i stvaranje veze između atoma kisika i cinka čije z koordinate unutar ćelije nisu jednake, odnosno ne nalaze se u istoj ravnini. Važno je napomenuti kako zbog

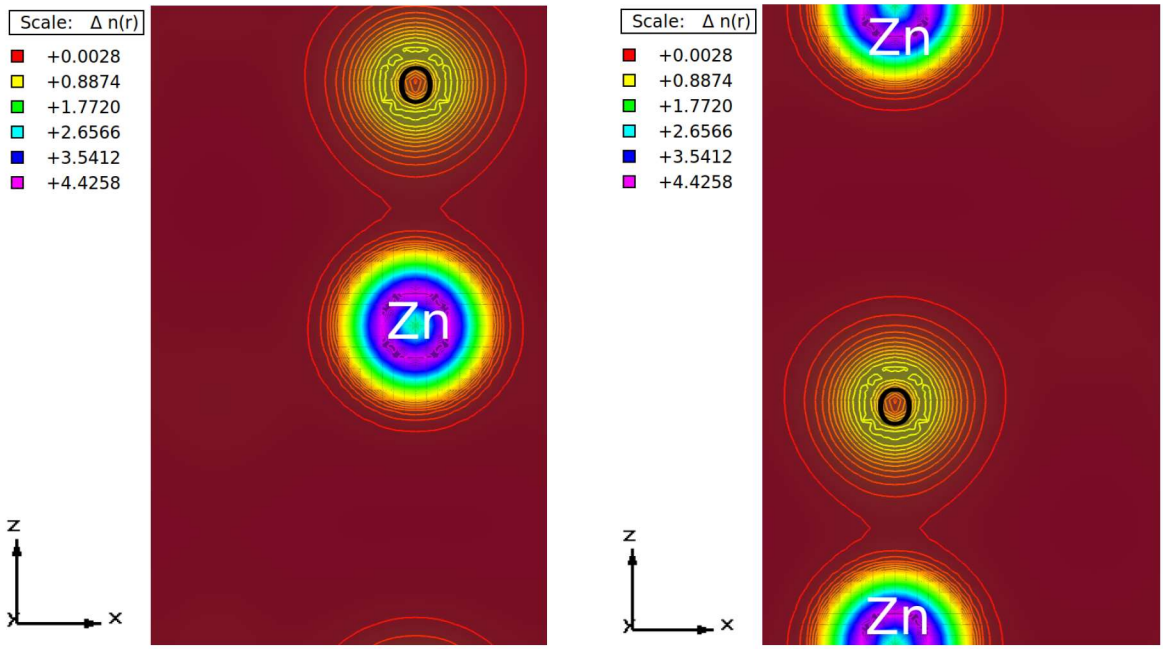
znatno veće maksimalne vrijednosti gustoće kod strukture ZnO u odnosu na $BaTiO_3$, jednake boje kojima su opisane gustoće ne ukazuju na jednake vrijednosti gustoće, zbog čega su uz prikaze priloženi termometri sa odgovarajućim vrijednostima gustoće naboja uz pojedinu boju. Vrijednosti gustoća koje nisu navedene uz termometar opisane su nijansama boje između dviju susjednih boja.



Slika 21: *Izoploha jednake gustoće naboja koja obavija atome ZnO strukture. Vrijednost gustoće naboja prikazane izoplohe je 0,07.*



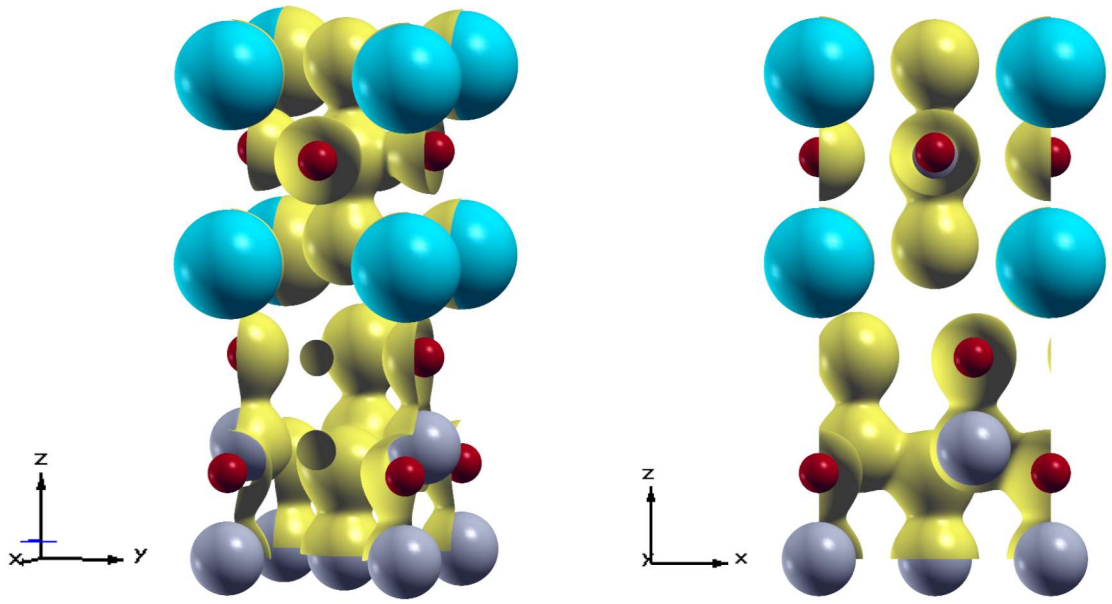
Slika 22: *Ravninski prikaz gustoće naboja u x-y ravnini. Prikazana je ploha koja se nalazi na središtu između atoma kisika i cinka.*



(a) *(b)*

Slika 23: *Ravninski prikaz gustoće naboja oko atoma u x-z ravnini. Prikazane su isključivo one plohe koje sadržavaju atome.*

Kod stvaranja heterostrukture nisu korišteni materijali u obliku u kojemu su prikazani u ovom radu, već su prilagođeni strukturi po slojevima. Stoga se jasno vidi kako $BaTiO_3$ više nije znatno izdužen u z smjeru, no kako je navedeno, zbog prilagodbe ortorompskoj rešetki, izdužen je u y smjeru. Iz trodimenzijskog prikaza plohe jednake gustoće naboja oko heterostrukture 1L-1L (slika 33), može se primijetiti kako zbog izduživanja strukture $BaTiO_3$ u y smjeru više ne dolazi do dijeljenja naboja između kisika i titana u z-x ravnini (slika 33 b), zbog sada veće udaljenosti između atoma. Između preostalih atoma kisika i atoma titana koji se nalazi u središtu $BaTiO_3$ strukture dolazi do stvaranja kovalentne veze, što je vidljivo iz znatne gustoće naboja između spomenutih atoma. Na spoju struktura pokazuje se međudjelovanje tek za iznimno malene vrijednosti gustoće naboja. ZnO struktura ima vrlo jasno vidljive naznake stvaranja kovalentne veze, s obzirom da je čitava struktura obavijena izoplohom jednake gustoće naboja.



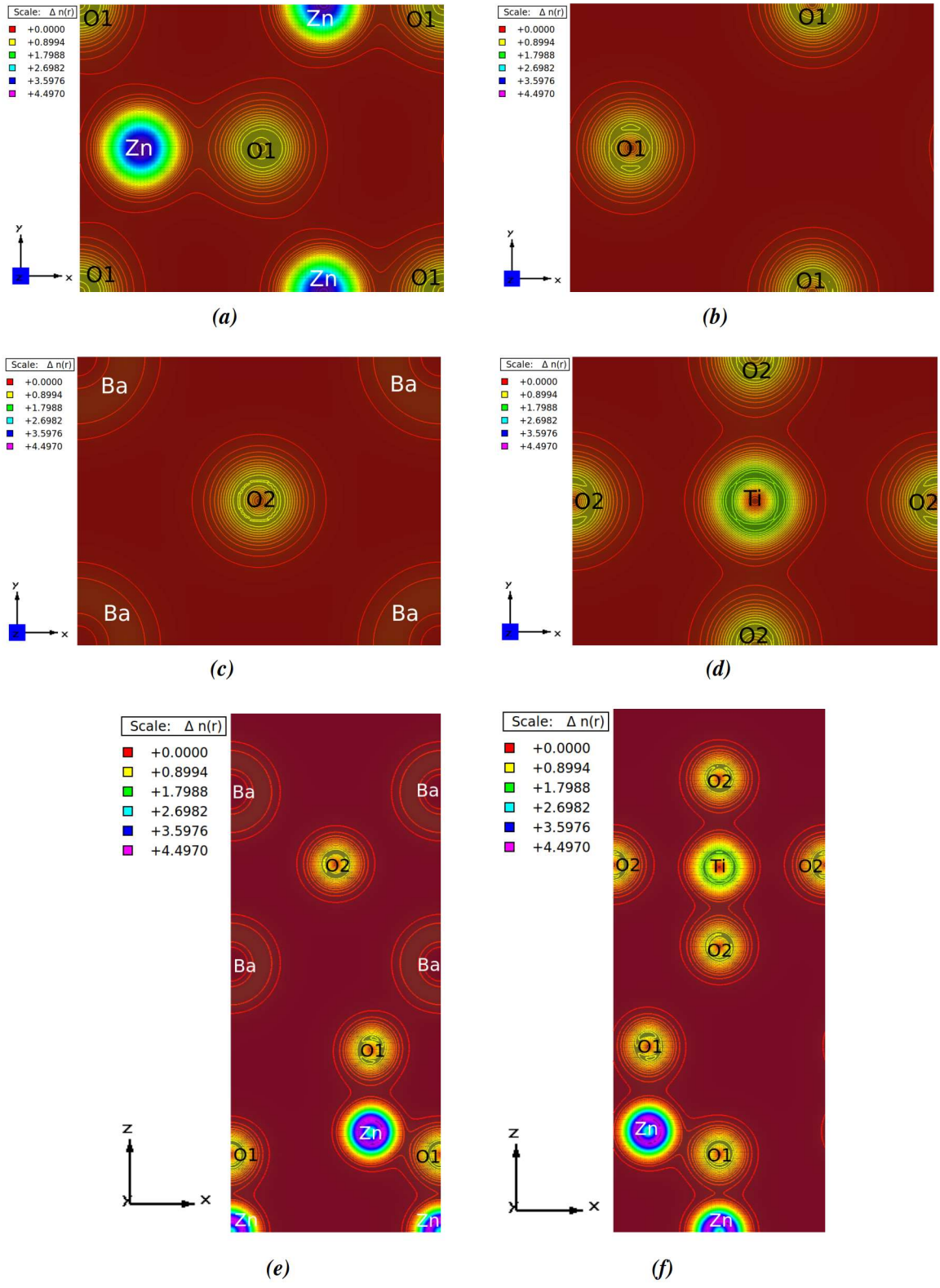
(a) *(b)*

Slika 24: *Izoploha jednake gustoće naboja oko atoma heterostrukture 1L-1L. Vrijednost gustoće naboja prikazane izoplohe je 0,07.*

Iz ravninskih prikaza gustoće naboja nije jasno vidljivo dolazi li do promjena u gustoći naboja oko pojedinog atoma. Najniži sloj u heterostrukturi koji sadržava atome cinka niti u jednom slučaju ne pokazuje znatne razlike u odnosu na 1L-1L heterostrukturu, te nije prikazan. Gustoća naboja oko atoma kisika koji su dio ZnO strukture, a nalaze se uz spoj struktura, ne pokazuju stvaranje kovalentne veze sa barijem iz najnižeg BaO sloja[5]. Oko atoma barija mogu se primijetiti vrlo malene vrijednosti naboja, no to nužno ne ukazuje na gubitak naboja, kako je spomenuto da iz ovakvog prikaza nije jasno dolazi li do preraspodjele naboja, osim ako su razlike vrlo naglašene[6]. Ploha koja prikazuje atome cinka i kisika potvrđuje postojanje naboja između spomenutih atoma. Jasniju sliku o međudjelovanju struktura dala bi analiza gustoće naboja na spoju između atoma kisika ZnO strukture uz spoj, te atoma barija $BaTiO_3$ strukture. Takva analiza zahtjeva razmatranje gustoće naboja na plohi koja se nalazi u ravnini koja je definirana prema spojnici spomenutih atoma, no to nije obuhvaćeno ovim radom. Ipak, elektronske vrpce, gustoća stanja, te čak nekim dijelom i gustoća naboja ukazuju na međudjelovanje struktura. Jednako kao i kod strukturnih svojstava, 1L-2L heterostruktura pokazuje vrlo slična svojstva onima za 1L-1L heterostrukturu, pa ne postoji potreba za prikazivanjem 1L-2L heterostrukture.

[5]Na spoju se pokazuje gustoća naboja tek za iznimno malene vrijednosti.

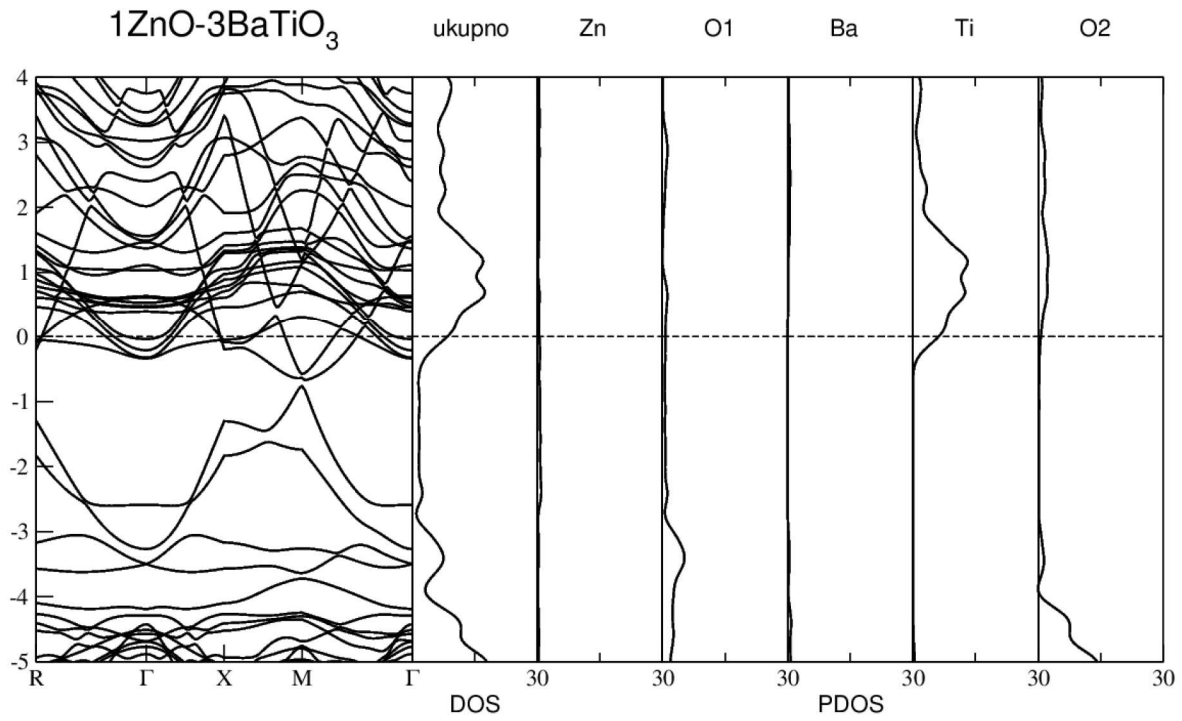
[6]Najviši BaO sloj pokazuje približno jednake vrijednosti gustoće kao i prikaz koji je uključen u rad, stoga najviši sloj nije potrebno prikazati.



Slika 25: *Ravninski prikaz gustoće naboja oko atoma. Slika (a) prikazuje gustoću naboja oko atoma cinka i kisika za plohu koja se nalazi na središtu između obje vrste atoma, slika (b) prikazuje gustoću naboja oko atoma kisika uz spoj struktura, (c) prikazuje gustoću naboja oko barija i kisika u BaO sloju, (d) prikazuje gustoću naboja u TiO_2 sloju. Ravnine prikaza, kao i vrijednosti gustoća za pojedinu boju prikazane su uz svaku sliku. Slike (e) i (f) obuhvaćaju atome obje strukture, odnosno gustoće oko atoma obaju struktura. Oznakom O1 označeni su atomi kisika ZnO strukture, dok su oznakom O2 označeni atomi kisika $BaTiO_3$ strukture.*

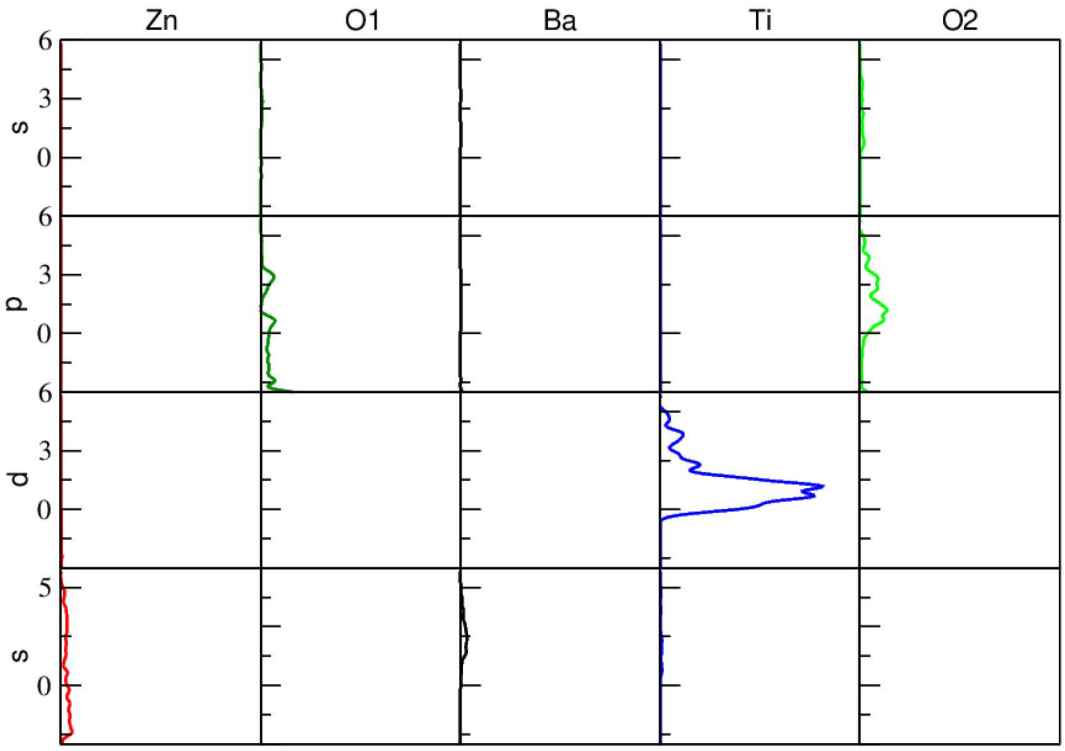
2.2.2 1L-3L

Kako je dodavanje trećeg atomskog sloja barijevog titanata dovelo do znatnih strukturnih promjena, isto se odrazilo i na elektronska svojstva. Kod 1L-3L heterostrukture došlo je do spuštanja atoma kisika iz BaO sloja uz spoj struktura prema atomima kisika cinkovog oksida. Pomak atoma kisika znatno je utjecao na strukturu elektronskih vrpci, kao i na gustoću stanja. Valentne vrpce 1L-3L heterostrukture vrlo su disperzivne, za razliku od vrpci 1L-1L heterostrukture, koje su vrlo gusto posložene, te znatno pravilnije. Doprinos koji daju atomi kisika ukupnoj gustoći stanja sada je gotovo beznačajan oko vrha valentne vrpce. Značajniji doprinos atoma kisika $BaTiO_3$ strukture, te isto tako i ZnO strukture, postoji tek kod valentnih vrpci na nižim energijama.



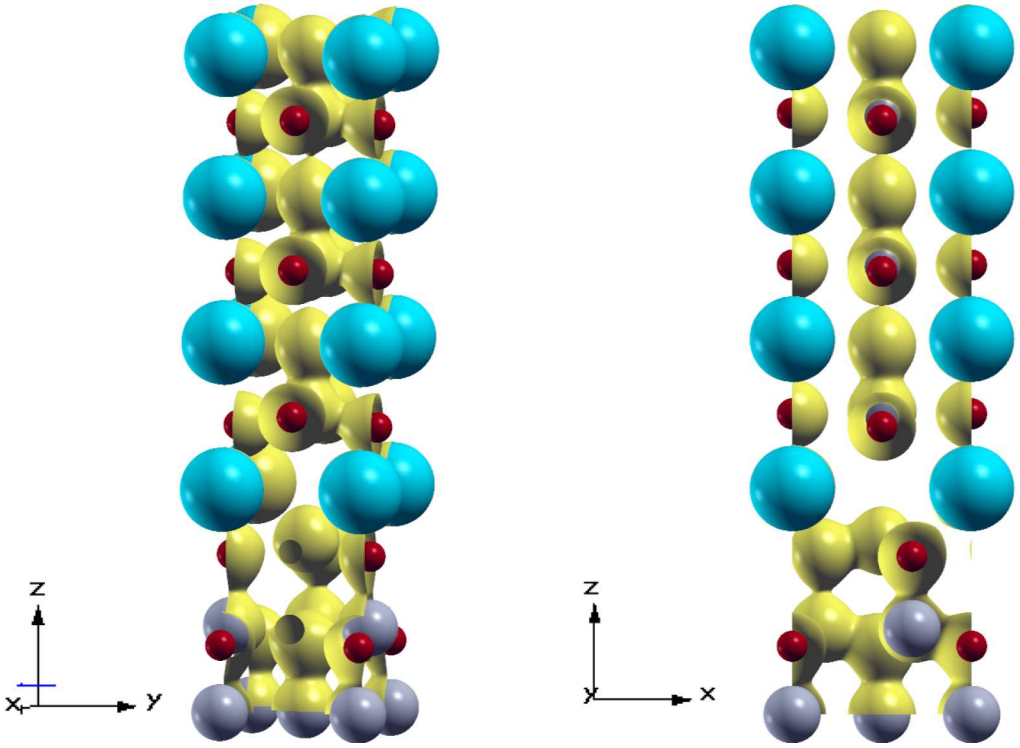
Slika 26: *Elektronske vrpce, ukupna gustoća elektronskih stanja, te gustoća elektronskih stanja po pojedinim atomima 1L-3L heterostrukture.*

Energijski procijep kod 1L-3L heterostrukture je 0 eV, odnosno dodavanjem slojeva barijevog titanata granica heterostrukture poprima svojstva vodiča. Vodljive vrpce vrlo su gusto posložene, te su znatno pravilnije nego kod 1L-1L heterostrukture. Daleko najveći doprinos gustoći stanja vodljivih vrpci ponovno daju atomi titana. Sa slike 27 vidljivo je kako kod vodljivih vrpci dolazi do hibridizacije 2p stanja kisika $BaTiO_3$ strukture i 3d stanja atoma titana, no uvjerljivu prevagu u dorpinosu vodljivim vrpcama imaju 3d stanja atoma titana.



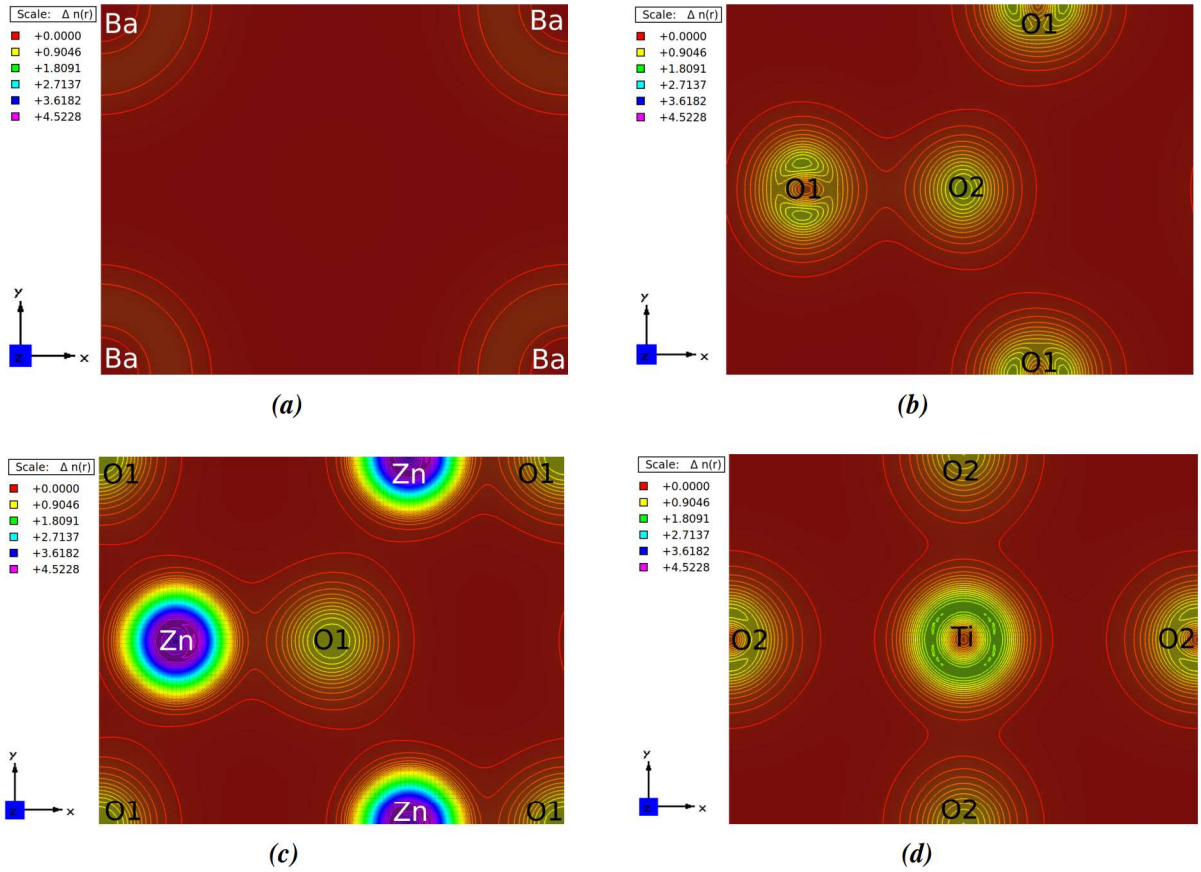
Slika 27: *Djelomična gustoća stanja po atomima za svaku zaposjednutu orbitalu kod 1L-3L heterostrukture.*

Trodimenzijski prikaz gustoće naboja oko atoma otkriva postojanje naboja između atoma kisika ZnO strukture i atoma kisika BaO sloja koji se relaksacijom spustio prema ZnO strukturi. Također, može se primijetiti znatno manja gustoća naboja između atoma titana i atoma kisika koji se nalazi u sloju ispod titana, no dolazi do povećanja gustoće na njihovoj spojnici kako se ide prema višim slojevima. Ponovno se tek pri iznimno malenim vrijednostima gustoće pokazuje gustoća na spojnici između atoma kisika ZnO strukture i atoma barija. Iz prikaza gustoće naboja u x-z ravnini (Slika 30 (b)) vidljivo je postojanje veće gustoće naboja na spojnici atoma kisika dviju struktura nego između atoma cinka i atoma kisika ZnO strukture. Također, iz uže spojnice atoma kisika i cinka može se pretpostaviti kako dolazi do preraspodjele naboja gdje atom kisika ZnO strukture dio elektrona koji dijeli sa atomom cinka preusmjerava na ostvarivanje veze sa atomom kisika $BaTiO_3$ strukture. Povećanje razmaka između atoma cinka trećeg sloja i atoma kisika četvrtog sloja dovelo je do manje gustoće naboja na njihovoj spojnici, te time i do slabije kovalentne veze u odnosu na 1L-1L heterostrukturu, no može se pretpostaviti kako je i spuštanje kisika iz Ba/O(5) sloja utjecalo na raspodjelu naboja.

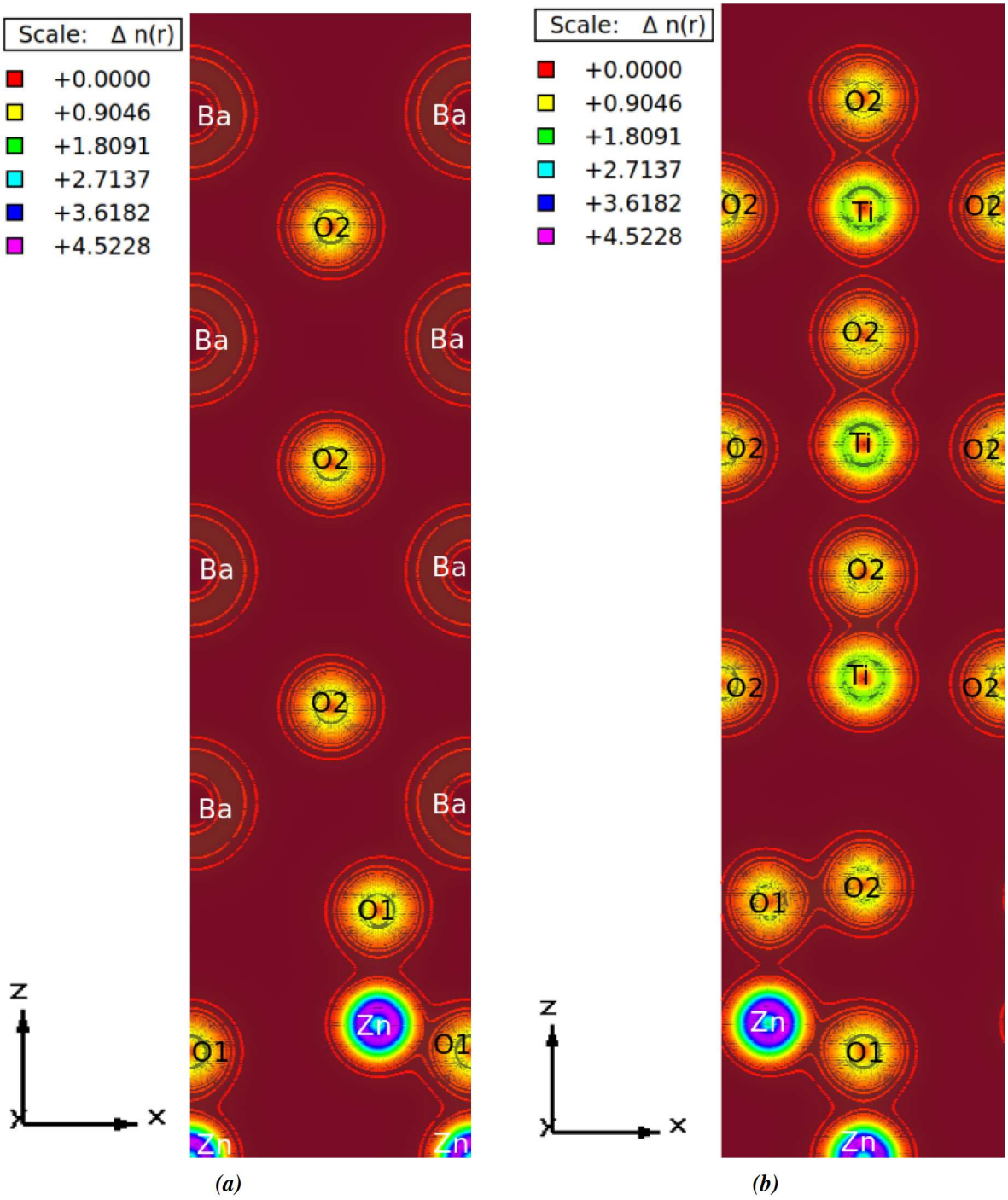


(a) *(b)*

Slika 28: *Izoploha jednake gustoće naboja oko atoma 1L-3L heterostrukture. Izoploha je prikazana žutom bojom. Vrijednost gustoće naboja prikazane izoplohe je 0,07.*



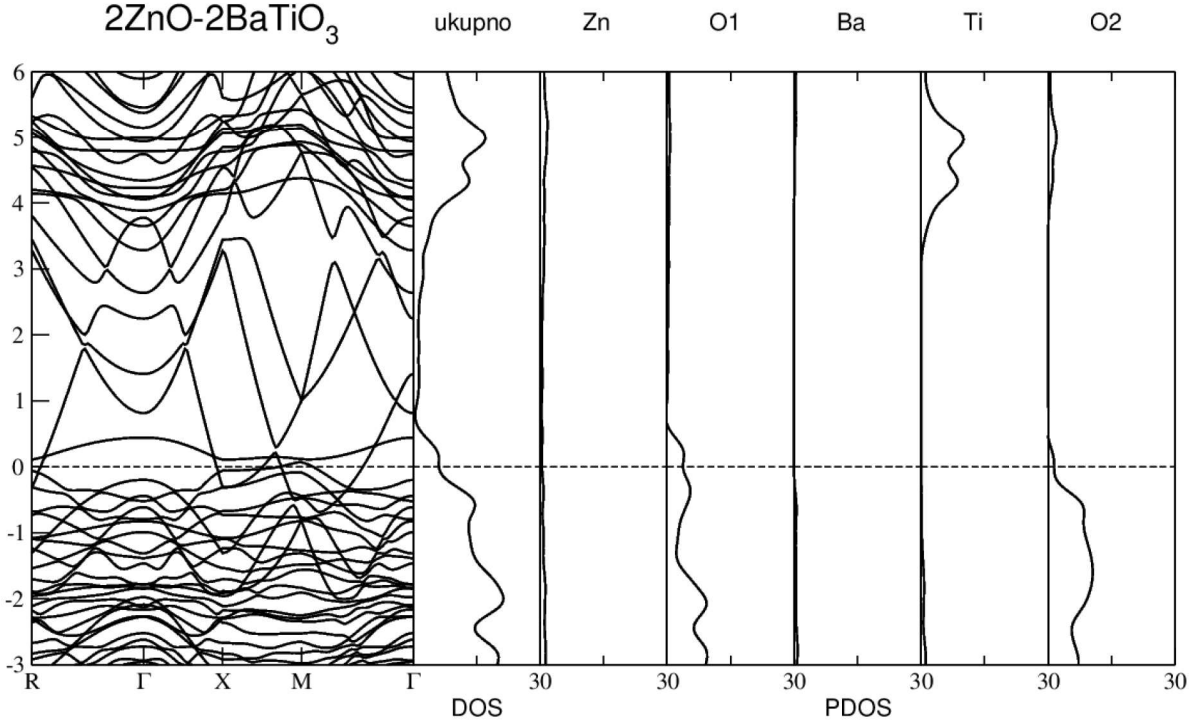
Slika 29: *Ravninski prikaz gustoće naboja oko atoma. Prikazane su samo one plohe kod kojih se javlja značajnija gustoća naboja, a to su plohe koje sadržavaju atome, ili one koje se nalaze na polovište između atoma dvaju slojeva. Slika (a) prikazuje dijeljenje naboja između atoma kisika i atoma cinka u ZnO strukturi, slika (b) prikazuje međudjelovanje atoma kisika ZnO strukture sa atomom kisika BaO sloja $BaTiO_3$ strukture, na slici (c) prikazana je ploha u BaO sloju u kojoj se vidi odsutnost atoma kisika, dok je na slici (d) prikaza gustoća naboja u TiO_2 sloju. Oznakom O1 označeni su atomi kisika ZnO strukture, dok su oznakom O2 označeni atomi kisika $BaTiO_3$ strukture.*



Slika 30: *Ravninski prikaz gustoće naboja. Ravnine prikaza, kao i termometar sa opisom vrijednosti gustoće naboja uz pojedinu boju nalaze se uz slike. Prikazi obuhvaćaju plohe koje sadrže atome obje strukture. Oznakom O1 označeni su atomi kisika ZnO strukture, dok su oznakom O2 označeni atomi kisika* $BaTiO_3$ *strukture.*

2.2.3 2L-2L

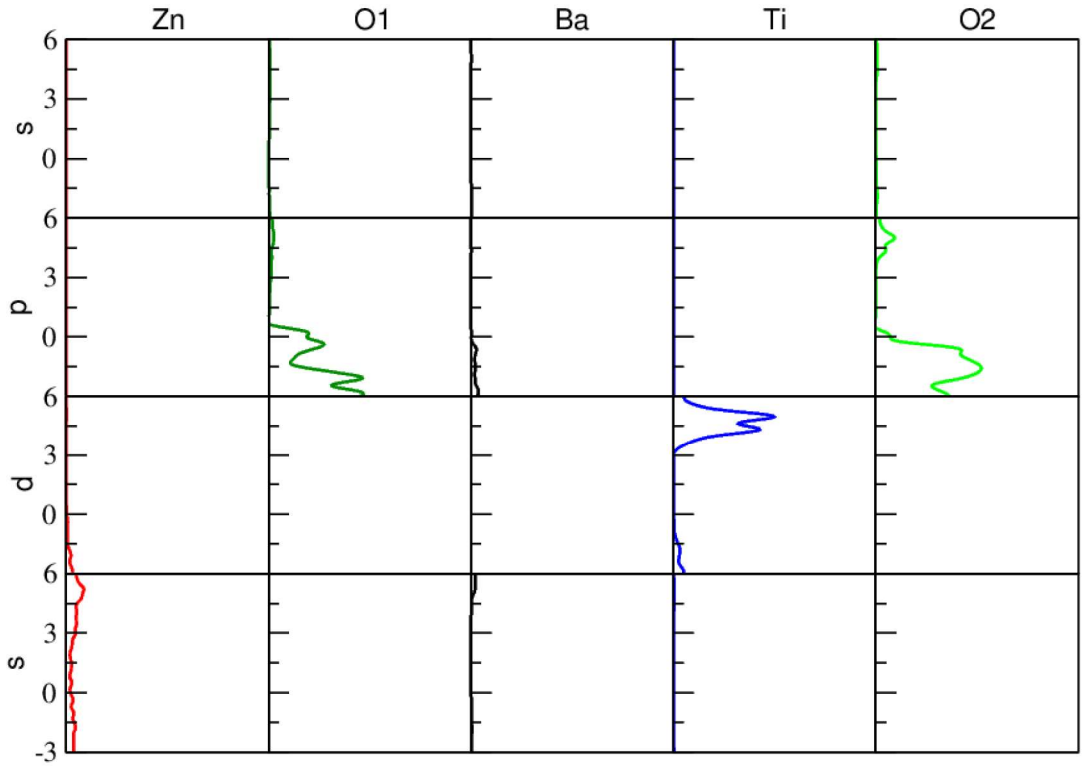
Uvođenje dodatnog sloja cinkovog oksida dovelo je do značajnih strukturnih promjena 2L-2L heterostrukture u odnosu na 1L-3L heterostrukturu. Strukturne promjene odrazile su se na elektronska svojstva, što je očigledno već iz razmatranja elektronskih vrpci (slika 31). Valentne vrpce ponovno su vrlo gusto posložene, te znatno pravilnije nakon dodavanja sloja ZnO. Vodljive vrpce također su vrlo disperzivne, što je uočeno i kod 1L-1L heterostrukture. Energijski procijep iznosi 0 eV, te granica heterostruktura i dalje ima svojstva vodiča. U okolini vrha valentne vrpce najveći doprinos daju atomi kisika ZnO strukture, dok se pri nešto nižim energijama povećava doprinos kisika $BaTiO_3$ strukture. Cjelokupni doprinos prikazanim valentnim vrpcama gotovo u potpunosti pripada atomima kisika obju struktura[7]. Značajniji doprinos atoma titana postoji tek kod vodljivih vrpci viših energija, što nije od velikog značaja. Vrlo sličan karakter vrpci, gdje su valentne vrpce guste i nešto pravilnije, a vodljive vrpce vrlo disperzivne ponavljao se i kod 2L-3L, te 3L-3L heterostruktura.



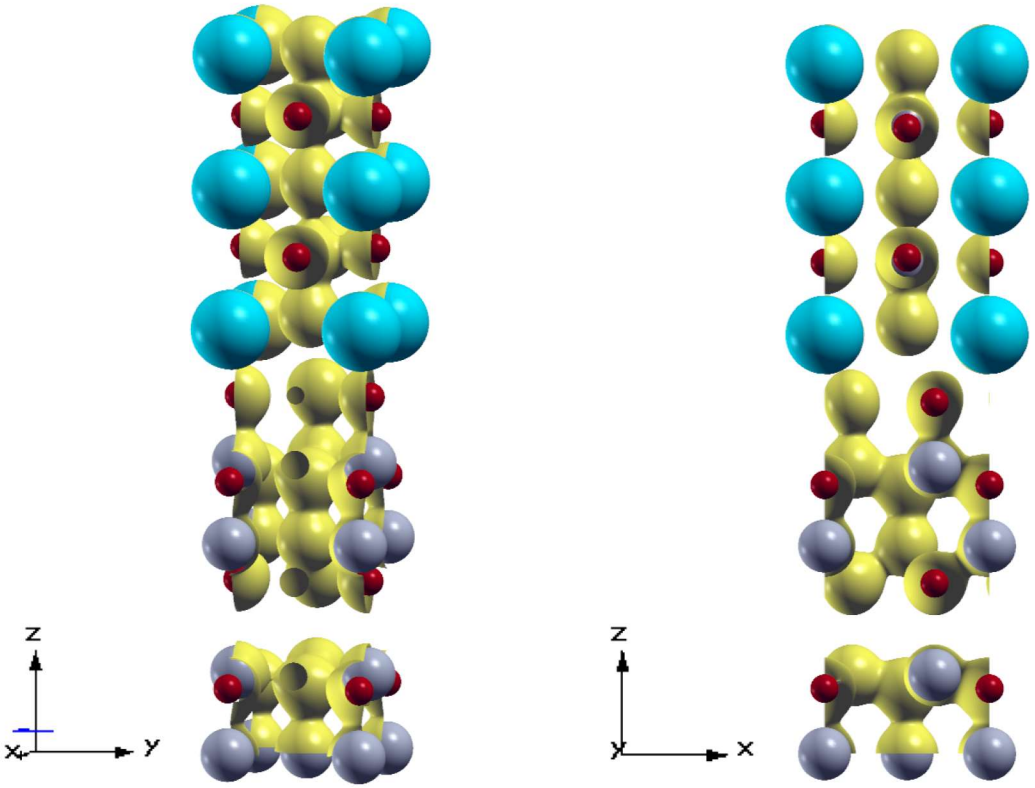
Slika 31: *Elektronske vrpce, ukupna gustoća elektronskih stanja, te gustoća elektronskih stanja po pojedinim atomima 2L-2L heterostrukture.*

[7]Kao i u prethodnim prikazima elektronskih vrpci, valentne vrpce nalaze se ispod nule, dok su vodjive vrpce iznad nule.

U području valentnih vrpci ponovno dolazi do hibridizacije 2p stanja atoma kisika oba materijala, što je u skladu sa 1L-1L heterostrukturom. U okolini vrha valentne vrpce postoji još vrlo maleni doprinos 5p stanja atoma barija, no s obzirom na doprinose 2p stanja atoma kisika može se reći da je zanemariv. Doprinosi atoma kisika vrlo su slični doprinosima kod $BaTiO_3$ i ZnO struktura pojedinačno. Dolazi do pomicanja disperzivnih vrpci cinkovog oksida prema nižim energijama, što dovodi do prevelikog smanjivanja energijskog procijep, odnosno, u konačnici do potpunog nestanka energijskog procijep.



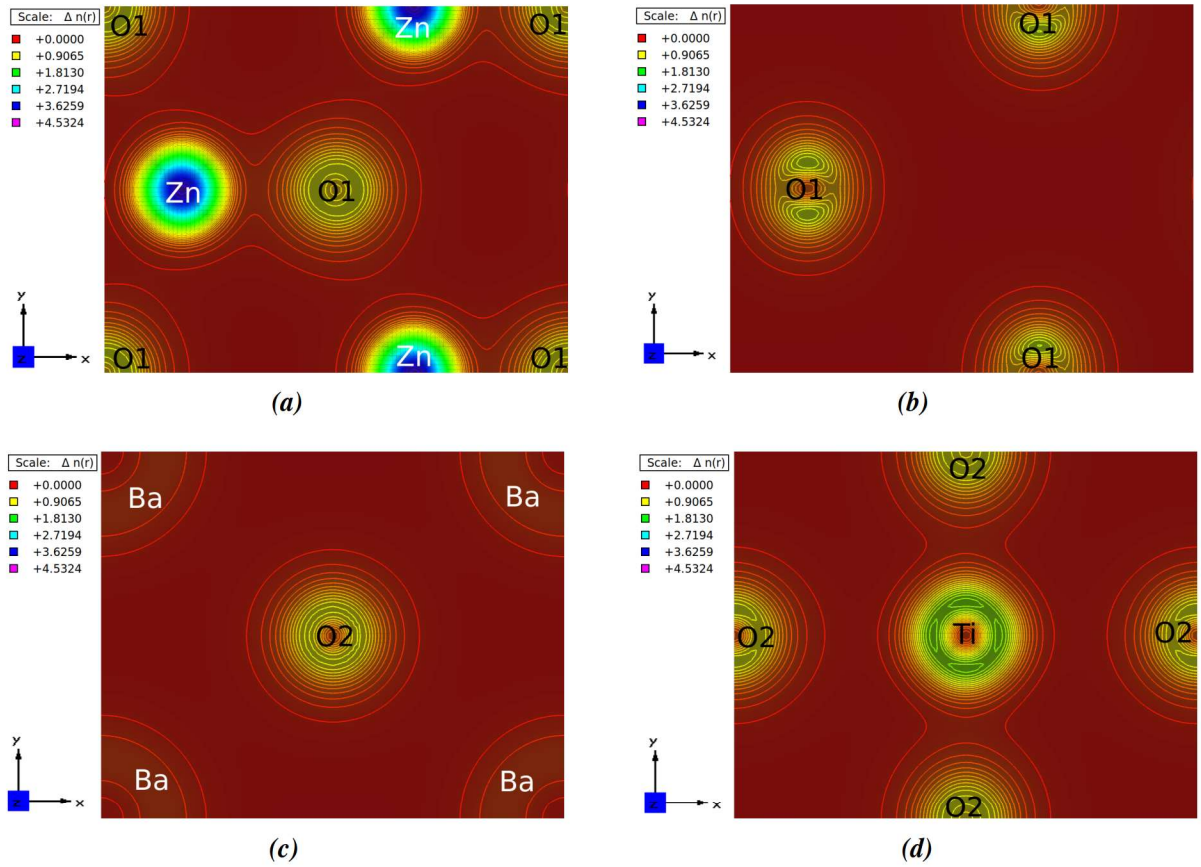
Slika 32: *Djelomična gustoća stanja po atomima, te po pojedinim elektronskim orbitalama za 2L-2L heterostrukturu.*



(a) *(b)*

Slika 33: *Izoploha jednake gustoće oko atoma 2L-2L heterostrukture. Izoploha je prikazana žutom bojom. Vrijednost gustoće naboja prikazane izoplohe je 0,07.*

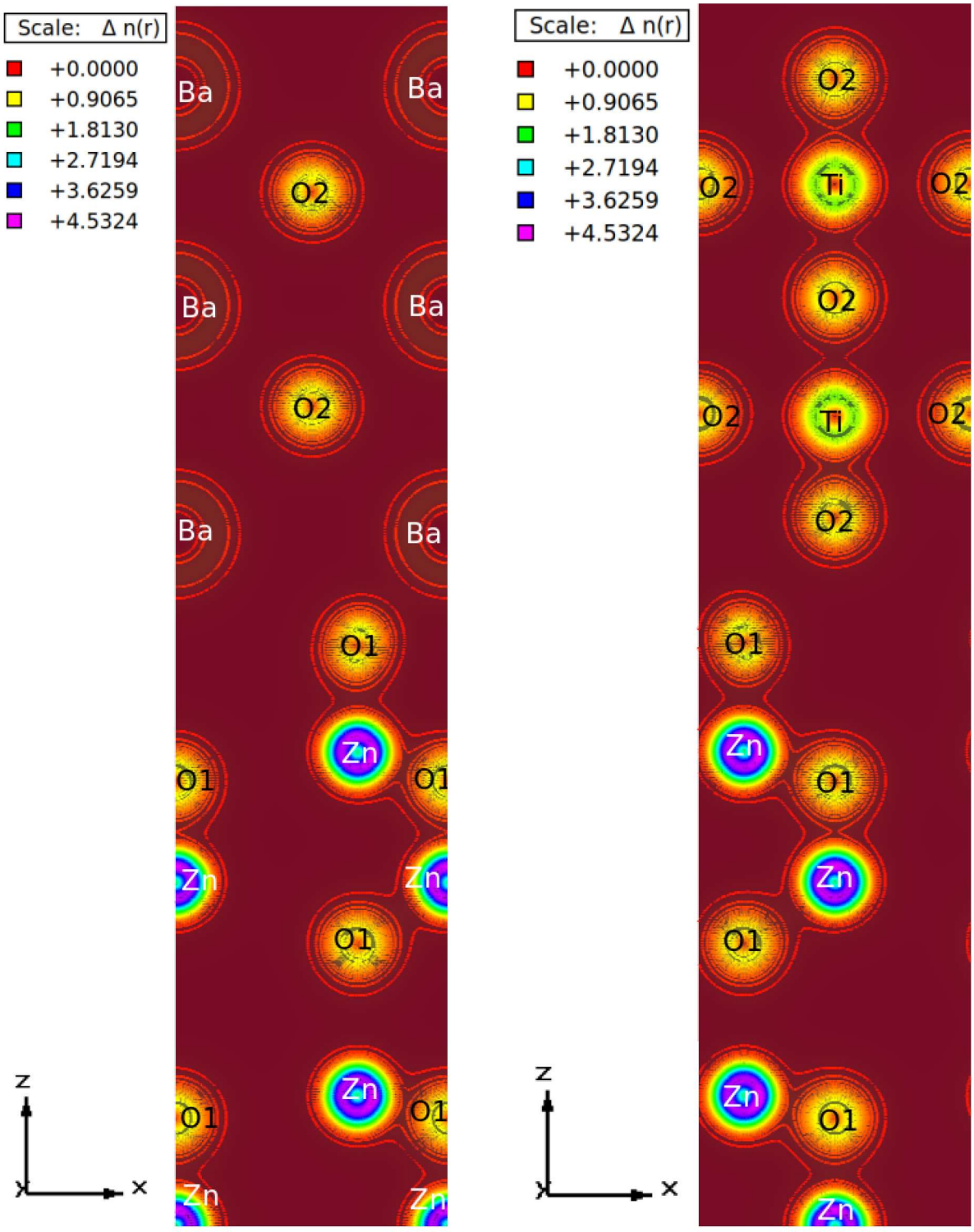
Trodimenzijski prikaz gustoće naboja otkriva vrlo slične rezultate kao za 1L-1L heterostrukturu. Kod 2L-2L heterostrukture, zbog znatnog povećanja udaljenosti između atoma kisika i atoma cinka unutar ZnO strukture, ne dolazi do dijeljenja naboja na spojnici atoma cinka i kisika. Time dolazi do znatnijeg međudjelovanja atoma kisika iz prvog ZnO sloja sa atomima cinka drugog ZnO sloja. Osim upravo u tom sloju, ostatak ZnO strukture obavijen je izoplohom jednake gustoće, što ukazuje na jači kovalentni karakter vezanja. Niti kod 2L-2L iz gustoće naboja ne vidi se znatno međudjelovanje na spoju struktura, no pri vrlo malenim vrijednostima gustoće pokazuje se vrlo malo dijeljenje naboja. Za analizu eventualnog stvaranja ionske veze na spoju strukturu potrebno je analizirati raspodjelu naboja između atoma kisika O(8) i atoma barija Ba/O(9). Atomi titana dijele naboj sa atomima kisika iznad i ispod, kao i sa atomima kisika koji su posloženi uz atome titana, a dovoljno su blizu, dok atomi kisika koji su udaljeni od atoma titana zbog širenja rešetke ne međudjeluju sa titanom kroz dijeljenje naboja.



Slika 34: *Ravninski prikaz gustoće naboja oko atoma. Prikazane su samo one plohe kod kojih se javlja značajnija gustoća naboja, a to su plohe koje sadržavaju atome, ili one koje se nalaze na polovištu između atoma dvaju slojeva. Slika (a) prikazuje dijeljenje naboja između atoma kisika i atoma cinka u ZnO strukturi, slika (b) prikazuje međudjelovanje atoma kisika ZnO strukture sa atomom kisika BaO sloja $BaTiO_3$ strukture, na slici (c) prikazana je ploha u BaO sloju u kojoj se vidi odsutnost atoma kisika, dok je na slici (d) prikazana gustoća naboja u TiO_2 sloju. Oznakom O1 označeni su atomi kisika ZnO strukture, dok su oznakom O2 označeni atomi kisika $BaTiO_3$ strukture.*

Ploha koja se nalazi na polovištu između atoma kisika i cinka vrlo je slična kao i kod prethodnih heterostruktura, dok se malene razlike vide kod gustoće oko atoma kisika ZnO strukture uz spoj struktura. Za razliku od atoma kisika u nižim slojevima, gustoća oko atoma kisika u najvišem ZnO sloju ima blago izmijenjen oblik. Izolinije više nemaju oblik koncentričnih kružnica, već više poprimaju oblik elipse, što može biti utjecaj atoma barija iz sloja uz spoj struktura. BaO i TiO_2 slojevi imaju vrlo sličnu gustoću naboja kao i kod preostalih heterostruktura.

Ravninski prikaz gustoće naboja u x-z ravnini (slika 35 (b)) ukazuje na blago naginjanje izolinija oko atoma kisika uz spoj struktura prema atomima barija, što daje naznake međudjelovanja struktura. Također se jasno vidi kako ne postoji gustoća naboja na spojnici atoma kisika prvog ZnO sloja sa atomom cinka istog sloja, dok gustoća naboja postoji na spoju sa atomom cinka drugog atomskog ZnO sloja. Atomi titana pokazuju nešto jače međudjelovanje sa rubnim atomima kisika iznad i ispod titana, što može biti utjecaj rubnih učinaka.



Slika 35: *Ravninski prikaz gustoće naboja oko atoma. Prikazane su one plohe koje sadržavaju velik broj atoma. Oznakom O1 označeni su atomi kisika ZnO strukture, dok su oznakom O2 označeni atomi kisika* $BaTiO_3$ *strukture.*

3 Zaključak

U ovom radu provedena je analiza strukturnih i elektronskih svojstava perovskitne heterostrukture ZnO-$BaTiO_3$, kao i utjecaja dodavanja atomskih slojeva na navedena svojstva. U stvaranju heterostrukture polazilo se od brojnih aproksimacija koje mogu dovesti do drastično različitih rezultata u odnosu na eksperimentalne rezultate. Eksperimentalno je za sada iznimno teško potvrditi promjene u kristalografiji površina ZnO i $BaTiO_3$ na samoj granici njihove heterosturkture. Teorijski rezultati dobiveni na osnovu DFT-a ukazuju na primjetne strukturne promjene na granici heterostrukture. Promjene uzrokuju pojavu ionskog dipola na samoj granici zbog suprotnog gibanja iona u atomskim slojevima na granici. Također, nekonzistentno ponašanje strukturnih parametara ukazuje na nedovoljan broj atomskih slojeva uzetih u obzir prilikom izvođenja simulacija.

Povezivanje struktura ZnO i $BaTiO_3$ u heterostrukturu dovelo je do drastičnog smanjenja energijskog procijep. Kako je za primjenu materijala u fotovoltaicima potreban energijski procijep koji odgovara procijepu poluvodiča, teorijski rezultati vode prema zaključku kako sintezom barijevog titanatu nanometarski tankim slojevima, pri čemu bi cinkov oksid služio kao supstrat, ne dobivamo materijal koji je povoljan za primjenu u fotonaponskim ćelijama.

Iz analize dodavanja atomskih slojeva $BaTiO_3$ i ZnO, od kojih je samo nekoliko značajnih prikazano u radu, može se utvrditi kako dodavanje atomskih slojeva obje strukture ima značajan utjecaj na strukturna i elektronska svojstva. Važno je pri tome napomenuti kako razlike između heterostruktura koje sadržavaju jednak broj atomskih slojeva obje strukture nisu vrlo naglašene.

Analiza barijevog titanata pokazala je kako korišteni U parametri pri računima za elektronsku strukturu ne daju vrlo dobre rezultate u usporedbi s eksperimentalnim rezultatima, što je posljedica nekorištenja U parametara pri računima relaksacije sustava, no za takve zaključke potrebno je provesti dodatnu analizu utjecaja U parametara na strukturna svojstva. Rezultati dobiveni za strukturu cinkovog oksida znatno su bliže eksperimentalnim od rezultata barijevog titanata.

Strukture ZnO i $BaTiO_3$ nisu smještene u jednake rešetke, pa teorijske analize i računi ovakve vrste nisu naročito jednostavni. Kod stvaranja heterostrukture postoje brojne aproksimacije koje mogu drastično utjecati na konačne rezultate, od izbora same rešetke, do razmaka između struktura, ulaznih vrijednosti, i slično.

Perovskiti za primjenu u fotovoltaicima i dalje će biti važno područje istraživanja, kako postoje brojni materijali koji se mogu proučavati, a kako bi doveli do konačnog cilja: povećanja učinkovitosti fotonaponskih ćelija. Nedostatak teorijske analize ovakvih sustava je što se isti rezultati ne mogu eksperimentalno reproducirati, kao što se niti mjerenja koja su moguća za eksperimentalnu analizu ne mogu provoditi teorijski, zbog velikih resursnih zahtjeva.

Svojstva korištenih materijala pojedinačno daju nadu za moguću primjenu istih kod fotovoltaika, no smještanjem materijala u heterostrukturu sustav postaje znatno složeniji, te dobiveni materijal ima drastično različita svojstva od materijala pojedinačno. Iz toga se može zaključiti kako takvi materijali neće nužno međudjelovati tako da je povoljno za primjenu u fotovoltaicima, no isto tako daje za razmišljanje postoji li mogućnost da materijali koji su vrlo dostupni, a pojedinačno imaju

nepovoljna svojstva, u ovakvim heterostrukturama dovedu do svojstava koji se mogu koristiti u fotonaponskim uređajima.

4 Dodatak

Parametri konvergencije

Uspješnost, no isto tako i vremenska učinkovitost, ovise o pravilnom izboru vrijednosti varijable ecut, te mreže k-točaka. U teorijskom dijelu opisano je kako bi odabir beskonačnog broja ravnih valova bio praktički nemoguć, te se stoga odabiru samo oni ravni valovi čija je kinetička energija ispod određene vrijednosti. No kako znamo koju vrijednost odabrati? Provodi se ispitivanje konvergencije, gdje se ecut varijabla postupno povećava, i to do one vrijednosti za koju se ukupna energija sustava podudara do na 10^{-4} Ry sa ukupnom energijom dobivenom u prethodnoj iteraciji.

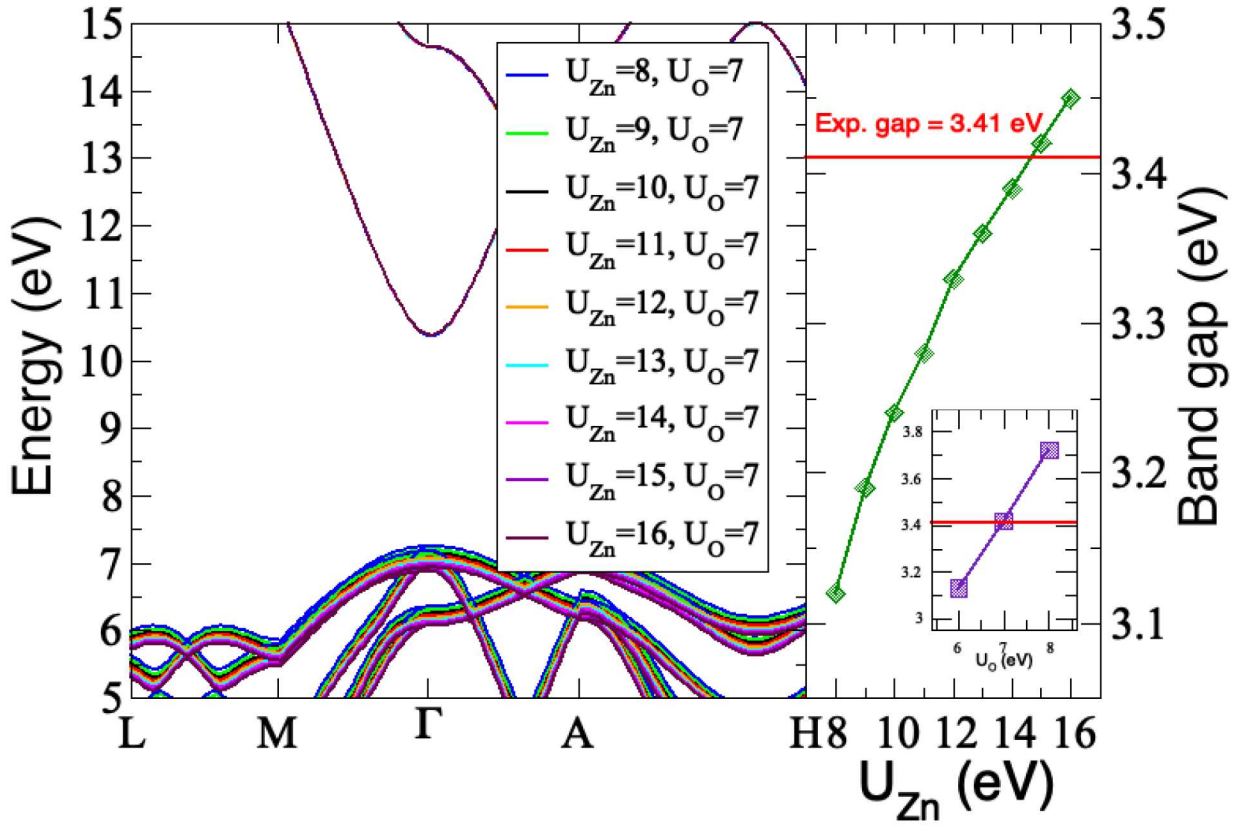
Vrlo sličan postupak provodi se za izbor mreže k-točaka. Započinjemo mrežom 2x2x1, gdje je zbog dodanog vakuuma u z smjeru realnog prostora nepotrebno koristiti više od 1 k-točke u z smjeru recipročnog prostora. Mreža se u svakoj iteraciji povećava za po 2 točke u svakom smjeru, osim u spomenutom z smjeru, te se ponovno traži podudaranja energija dviju uzastopnih iteracija do 10^{-4} Ry, čime možemo zaključiti kako se ukupna energija ne mijenja odviše, te bi uzimanje većeg broja k-točaka samo usporilo provođenje računa uz vrlo malo povećanje točnosti.

Kod stvaranja heterostrukture između $BaTiO_3$ i ZnO struktura početno je postavljen razmak od 1,75 Å. Pri stvaranju heterostrukture, da bi se izbjeglo međudjelovanje između periodičnih slika strukture u z smjeru, iznad same heterostrukture dodan je vakuum od 20 Å.

Pri relaksaciji sustava uvjet konvergencije mora biti zadovoljen i za ukupnu energiju sustava i za ukupnu silu na atome. Ukupna promjena energije između dvije iteracije mora biti manja od 10^{-4} Ry, te uz to sve komponente sile moraju biti manje od 10^{-3} Ry/Bohr.

ZnO U parametri

Na slici 36 prikazano je ispitivanje U parametara za ZnO strukturu. Pravilan izbor U parametara važan je zbog dobivanja energijskog procijep koji odgovara eksperimentalno dobivenom. Najbolje podudaranje sa eksperimentalnim podacima dobiveno je za U parametar za atom cinka vrijednosti 15 eV, te U parametar za atom cinka u vrijednosti 7 eV.



Slika 36: *Elektronske vrpce i energijski procijep za različiti izbor U parametara za atome cinka i kisika.*

1L-1L

Tablica 4: *Parametri dobiveni relaksacijom 1L-1L heterostrukture. S obzirom na različite pomake aniona u pojedinom parametara korištene su srednje vrijednosti pomaka aniona u pojedinom sloju.*

$ZnO\text{-}BaTiO_3$	1L - 1L				
	Zn(1)	O(2)	Zn(3)	O(4)	Ba/O(5)
$\delta(M_i/O_i)$ (Å)	0.00	-0.24	-0.38	-0.50	-0.42/ +0.11
β_i (Å)	0.00	-0.24	-0.38	-0.50	-0.16
Δd_{ij} (Å)	-0.24	-0.14	-0.12	+0.34	-0.15
η_i (Å)	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.27

1L-3L

Tablica 5: *Parametri za relaksaciju 1L-3L heterostrukture. Osim pomaka između kationa i atoma kisika u pojedinom at atoma kisika unutar pojedinog sloja atoma koji su označeni na slici 10. Koordinate pojedinog atoma kisika unutar ato potrebe izračuna parametara korištene su srednje vrijednosti pomaka atoma kisika u pojedinom atomskom sloju.*

$ZnO\text{-}BaTiO_3$	1L - 3L							
	Zn(1)	O(2)	Zn(3)	O(4)	Ba/O(5)	Ti/O(6)	Ba/O(7)	Ti/O(8)
$\delta(M_i/O_i)$ (Å)	0.00	-0.20	-0.38	-0.40	-0.51/ -1.69	-0.60/ -0.66	-0.70/ -0.63	-0.83/ -0.78
β_i (Å)	0.00	-0.20	-0.38	-0.40	-1.11	-0.63	-0.67	-0.81
Δd_{ij} (Å)	-0.20	-0.18	-0.02	-0.71	+0.48	-0.04	-0.14	-0.07
η_i (Å)	0.00	0.00	0.00	0.00	+0.60	+0.03	-0.04	-0.03

2L-2L

Tablica 6: *Parametri za relaksaciju 1L-2L heterostrukture. Osim pomaka između kationa i atoma kisika u pojedinom at atoma kisika unutar pojedinog sloja atoma koji su označeni na slici 12. Koordinate pojedinog atoma kisika unutar ato potrebe izračuna parametara korištene su srednje vrijednosti pomaka atoma kisika u pojedinom atomskom sloju.*

$ZnO\text{-}BaTiO_3$	2L - 2L								
	Zn(1)	O(2)	Zn(3)	O(4)	Zn(5)	O(6)	Zn(7)	O(8)	Ba/O(9)
$\delta(M_i/O_i)$ (Å)	0.00	-0.13	-0.38	0.25	0.67	0.44	0.29	0.16	0.27/ 0.74
β_i (Å)	0.00	-0.13	-0.38	0.25	0.67	0.44	0.29	0.16	0.51
Δd_{ij} (Å)	-0.13	-0.25	0.63	0.42	-0.23	-0.15	-0.13	0.35	-0.2
η_i (Å)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.24

Literatura

[1] Giannouli, M. Current Status of Emerging PV Technologies: A Comparative Study of Dye-Sensitized, Organic, and Perovskite Solar Cells. International Journal of Photoenergy, vol. 2021, Article ID 6692858, 19 pages, 2021.

[2] Perovskite Solar Cell - Clean Energy Institute.
URL: https://www.cei.washington.edu/education/science-of-solar/perovskite-solar-cell/
(6. 9. 2021.)

[3] Mandić, V., Gajović, A., Gracin, D., Moguš-Milanković, A., Juraić, K., Kereković, I., Meljanac, D., Plodinec, M. The role of perovskite type of barium titanate buffer layer on hybrid solar cell performance. U: Trudeau, M. Herlin, N. (ur.)NANO 2016 Abstracts.

[4] Shin, Seong Sik, Lee, Seon Joo Seok, Sang Il. (2019). Metal Oxide Charge Transport Layers for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. Advanced Functional Materials. 2019.

[5] Mariotti, S. Hybrid and inorganic plumbo-halide perovskites for solar cells. PhD thesis, University of Liverpool, 2019.

[6] Sunny superpower: solar cells close in on 50% efficiency - Physics World.
URL: https://physicsworld.com/a/sunny-superpower-solar-cells-close-in-on-50-efficiency/
(6. 9. 2021.)

[7] Perovskite Solar Panel efficiency, current market status|Perovskite - info.
URL: https://www.perovskite-info.com/perovskite-solar-panel-efficiency-current-market-status
(4. 9. 2021.)

[8] Šips V. Uvod u fiziku čvrstog stanja. Zagreb: Školska knjiga, 2003.

[9] Giustino F. Materials Modelling using Density Functional Theory. University of Oxford, 2014.

[10] Kohn, W. Electronic Structure of Matter - Wave Functions and Density Functionals: Nobel Lecture. January 28, 1999 (a year later).

[11] Martin, R. M. Electronic structure. Basic theory and practical methods. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.

[12] Kohn, W., Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Phys. Rev. 140.A1133 (1965).

[13] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C. et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. Rev. Mod. Phys. 64.4 (1992).

[14] Lukačević, I., Pajtler, M. V., Mužević, M. (2021). Sensing capabilities of ultrathin BaTiO3 nanostructures toward carbon oxides based on optical signals from the theoretical perspective. Materials Chemistry and Physics, 265, 124434.

[15] Lukačević, I., Mužević, M., Kovač, I., Varga Pajtler, M. Charge carrier dynamics at BaTiO3 heterostructure interfaces, in progress.

[16] Oliveira, M. C., Ribeiro, R. A., Longo, E., Bomio, M. R., Motta, F. V., de Lazaro, S. R. (2020). Temperature dependence on phase evolution in the BaTiO3 polytypes studied using ab initio calculations. International Journal of Quantum Chemistry, 120(1), e26054.

[17] Bohač, M., Šiljeg, B., Juraić, K., Panžić, I., Gajović, A. (2019) Optimisation of BaTiO3 thin films prepared by magnetron sputtering for sensor and solar cell use. U: Grbović Novaković, J., Nestorović, N., Rajnović, D. (ur.)Proceedings from the 14th Multinational Congress on Microscopy, September 15–20, 2019, Beograd.

[18] Panžić, I., Kojić, V., Mangalam, J., Rath, T., Mandić, V., Juraić, K., Trimmel, G., Gajović, A. (2019) Nanostrukturirani cink oksid kao sloj za vođenje elektrona u perovskitnim solarnim ćelijama. U: Galić, N., Rogošić, M. (ur.)26. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera s međunarodnim sudjelovanjem, 4. simpozij Vladimir Prelog - Knjiga sažetaka.

[19] Panžić, I., Macan, J., Juraić, K., Salamon, K., Gajović, A. (2018) Zinc oxide thin films doped with aluminium. U: Šnajdar Musa, M., Sakoman, M. (ur.)Proceedings of International Conference MATRIB 2018.

[20] Bagayoko, D., Zhao, G. L., Fan, J. D., Wang, J. T. (1998). Ab initio calculations of the electronic structure and optical properties of ferroelectric tetragonal BaTiO3. Journal of Physics: Condensed Matter, 10(25), 5645.

[21] Cohen, R. E., Krakauer, H. (1992). Electronic structure studies of the differences in ferroelectric behavior of BaTiO3 and PbTiO3. Ferroelectrics, 136(1), 65-83

[22] Júnior, E. A. A., Nobre, F. X., da Silva Sousa, G., Cavalcante, L. S., Santos, M. R. D. M. C., Souza, F. L., de Matos, J. M. E. (2017). Synthesis, growth mechanism, optical properties and catalytic activity of ZnO microcrystals obtained via hydrothermal processing. RSC advances, 7(39), 24263-24281.

[23] Junquera, J., Zimmer, M., Ordejon, P., Liège, P., Belgium, ICMAB-CSIC, Barcelona, Spain. (2003). First-principles calculation of the band offset at BaO/BaTiO3 and SrO/SrTiO3 interfaces. Physical Review B, 67, 155327.

[24] Salehi, H., Shahtahmasebi, N., Hosseini, S. M. (2003). Band structure of tetragonal BaTiO 3. The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems, 32(2), 177-180.

[25] Harun, K., Salleh, N. A., Deghfel, B., Yaakob, M. K., Mohamad, A. A. (2020). DFT+ U calculations for electronic, structural, and optical properties of ZnO wurtzite structure: A review. Results in Physics, 16, 102829.

[26] Srikant, V., Clarke, D. R. (1998). On the optical band gap of zinc oxide. Journal of Applied Physics, 83(10), 5447-5451.

[27] Supek, I. Teorijska fizika i struktura materije: Drugi dio. Šesto izdanje. Zagreb: Školska knjiga, 1990.

[28] Szabo, A., Ostlund, N. S. Modern quantum chemistry. Introduction to advanced electronic structure theory. New York: Dover publications, inc., 1947.

[29] Tolba, S. A., Gameel, K. M., Ali, B. A., Almossalami, H. A., Allam, N. K. (2018). The DFT+ U: Approaches, accuracy, and applications. Density Functional Calculations-Recent Progresses of Theory and Application, 3-30.

[30] Mužević, M. Prediction and characterisation of low-dimensional structures of antimony, indium and aluminium. Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2019.

[31] Dušić, V. "RAZMATRANJA ENERGIJA ADSORPCIJE ATOMA EUROPIJA NA LATERALNIM HETEROSTRUKTURAMA GRAFENA I HEKSAGONALNOG BOROVOG NITRIDA." Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za fiziku, 2020.

[32] Gemeri, D. UTJECAJ MORFOLOGIJE SUPSTRATA NA STRUKTURU 2D MATERIJALA. Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za fiziku, 2020.

[33] Tinte, S., Stachiotti, M. G., Sepliarsky, M., Migoni, R. L., Rodriguez, C. O. (1999). Atomistic modelling of BaTiO3 based on first-principles calculations. Journal of Physics: Condensed Matter, 11(48), 9679.

[34] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., Joannopoulos, A. J. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. Reviews of modern physics, 64(4), 1045.

[35] Setyawan, W., Curtarolo, S. (2010). High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. Computational materials science, 49(2), 299-312.

[36] Pawar, V., Jha, P. K., Panda, S. K., Jha, P. A., Singh, P. (2018). Band-gap engineering in ZnO thin films: a combined experimental and theoretical study. Physical Review Applied, 9(5), 054001.

[37] Reynolds, D. C., Look, D. C., Jogai, B., Litton, C. W., Cantwell, G., Harsch, W. C. (1999). Valence-band ordering in ZnO. Physical Review B, 60(4), 2340.

[38] Huang, G. Y., Wang, C. Y., Wang, J. T. (2012). Detailed check of the LDA+ U and GGA+ U corrected method for defect calculations in wurtzite ZnO. Computer Physics Communications, 183(8), 1749-1752.

[39] Qi, Y., Liu, S., Grinberg, I., Rappe, A. M. (2016). Atomistic description for temperature-driven phase transitions in BaTiO 3. Physical Review B, 94(13), 134308.

[40] Riyadi, S., Nugroho, A. A., Rusydi, A., Tjia, M. O. (2007). Mn-dopant-induced effects in Zn1-xMnxO compounds. Journal of Physics: Condensed Matter, 19(47), 476214.

[41] Gao, H., Cao, J., Liu, L., Yang, Y. (2011). Theoretical investigation on the structure and electronic properties of barium titanate. Journal of Molecular Structure, 1003(1-3), 75-81.

Životopis

Ivan Kovač rođen je 28. svibnja 1993. godine u Bjelovaru. Osnovnu školu upisuje 2000. godine u Bjelovaru, te osnovnoškolsko obrazovanje od 2002. godine nastavlja u Ladimirevcima. Po završetku osnovne škole, upisuje Elektrotehničku i prometnu srednju školu u Osijeku, smjer Elektrotehničar. Srednjoškolsko obrazovanje završava 2012. godine. 2014. godine upisuje Preddiplomski studij Fizike i Informatike na Odjelu za fiziku u Osijeku, te postaje Sveučilišni prvostupnik fizike 2019. godine. Iste godine upisuje Diplomski nastavnički studij fizike i informatike na Odjelu za fiziku u Osijeku.