

Міністерство освіти і науки України  
Чернівецький національний університет  
імені Юрія Федьковича

Інститут фізико-технічних та комп'ютерних наук  
кафедра електроніки і енергетики

**РОЗРАХУНОК МЕТОДОМ DFT СТРУКТУРНИХ  
ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЕРОВСКІТІВ CsSnBr<sub>3</sub> ТА CsGeBr<sub>3</sub>**

**Кваліфікаційна робота**

**Рівень вищої освіти - перший (бакалаврський)**

***Виконала:***

студентка 4 курсу, групи 432  
спеціальності 153. Мікро- та наносистемна  
техніка

\_\_\_\_\_ **Кобивник Тетяна Олегівна**

***Керівник:***

Кандидат фізико-математичних наук,  
доцент **Юрійчук І.М.**

*До захисту допущено  
на засіданні кафедри  
протокол № 16 від „ 20 ” червня 2022 р.  
Зав. кафедрою \_\_\_\_\_ доц. Майструк Е.В.*

**Чернівці – 2022**

### *Анотація*

В кваліфікаційній роботі розглянути особливості застосування методу DFT для розрахунку структурних властивостей кристалічних твердих тіл. Даним методом досліджено структурні властивості перовскитів  $\text{CsGeBr}_3$  та  $\text{CsSnBr}_3$ . Теоретично визначена стала кубічної ґратки та модуль всебічного стиску даних кристалів. Результати розрахунку непогано узгоджуються з відомими експериментальними даними. Розраховано пружні константи  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  і  $C_{44}$  кубічних кристалів перовскитів  $\text{CsGeBr}_3$  та  $\text{CsSnBr}_3$ . Проаналізовано вплив гідростатичного тиску на пружні властивості кристалів та величину пружних констант. Розрахунки показують, що дані перовскити є механічно стабільними та пластичними, причому вказані характеристики зростають під дією гідростатичного тиску.

**Ключові слова:** DFT, перовскит, кристал,  $\text{CsGeBr}_3$ ,  $\text{CsSnBr}_3$ , стала ґратки, модуль всебічного стиску, пружні константи.

### *Анотація*

The features of the DFT method for the calculation of the structural properties of crystalline solids are considered. The structural properties of the  $\text{CsGeBr}_3$  and  $\text{CsSnBr}_3$  perovskites were studied by this method. The cube lattice constant and the bulk modulus of these crystals are theoretically determined. The results of the calculation agree well with the known experimental data. The elastic constants  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  and  $C_{44}$  of the perovskites  $\text{CsGeBr}_3$  and  $\text{CsSnBr}_3$  cubic crystals are calculated. The influence of hydrostatic pressure on the elastic properties of the crystals and the value of the elastic constants is analyzed. Calculations show that these perovskites are mechanically stable and plastic, and these characteristics increase under the action of hydrostatic pressure.

**Ключові слова:** DFT, perovskite, crystal,  $\text{CsGeBr}_3$ ,  $\text{CsSnBr}_3$ , lattice constant, bulk modulus, elastic constants.

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів наукових досліджень інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	4
<b>Розділ 1. ОСНОВИ ТЕОРІЇ ФУНКЦІОНАЛУ ГУСТИНИ ЯК МЕТОДУ РОЗРАХУНКУ СТРУКТУРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІЧНИХ ТВЕРДИХ ТІЛ</b> .....	5
1.1. Теорія функціоналу густини .....	5
1.2. Теорема Хохенберга та Кона.....	7
1.3. Метод Кона-Шема.....	10
1.4. Кореляційно-обмінний функціонал.....	11
1.5. Наближення локальної густини та градієнтне наближення.....	13
1.6. Гібридні обмінно-кореляційні потенціали.....	15
<b>Розділ 2. РОЗРАХУНОК ЕЛЕКТРОННИХ ТА ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ CsSnBr<sub>3</sub> та CsGeBr<sub>3</sub></b> .....	18
2.1 Розрахунок модуля всебічного стиску та сталої ґратки.....	18
2.2 Пружні сталі кристалу з кубічною ґраткою.....	22
2.3 Розрахунок пружних сталих CsGeBr <sub>3</sub> та CsSnBr <sub>3</sub> методом функціоналу густини.....	29
2.4 Вплив гідростатичного тиску на величину пружних сталих CsGeBr <sub>3</sub> та CsSnBr <sub>3</sub> .....	33
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	38
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	39
<b>ДОДАТОК</b> .....	41

## ВСТУП

Неорганічні перовскити привертають останнім часом значну увагу дослідників завдяки численним практичним застосуванням в мікроелектроніці [1, 2]. Зокрема галогенідні перовскити володіють хорошими фотонними властивостями і є перспективними матеріалами для створення детекторів іонізуючого випромінювання, фотодетекторів, лазерів. Особлива увага приділяється вивченню можливостей застосування перовскитів як матеріалів для датчиків та пристроїв перетворення світлової енергії в електричну. Обумовлено це тим, пристрої на основі перовскитів є дешевшими у виготовленні ніж елементи на базі традиційного кремнію, тоді як коефіцієнт корисної дії перетворення сонячного випромінювання в сонячних елементах, сконструйованих на перовскитах досягає 26%, що є порівняльним з коефіцієнтом корисної дії традиційних сонячних батарей.

Проте збільшення ефективності сонячних елементів не є єдиним шляхом вдосконалення сонячної енергетики. Для забезпечення безпеки комерційного використання, в перовскитні сонячні батареї не повинні входити екологічно шкідливі елементи, наприклад, свинець. Тому останнім часом проводяться інтенсивні дослідження перовскитів з використанням нових нетоксичних та більш стабільних матеріалів. До таких матеріалів відносять перовскити германієм, станумом та галогеновими компонентами – бромом або йодом.

Все це обумовлює значний інтерес до теоретичного та експериментального дослідження властивостей кристалів та плівок на основі перовскитів, що містять германій, станум та бромом. В даній роботі проводиться теоретичне дослідження методом функціоналу густини структурних властивостей галогенідних перовскитів  $\text{CsGeBr}_3$  та  $\text{CsSnBr}_3$ . Даний метод теоретичного вивчення властивостей речовини заснований на мікроскопічному моделюванні властивостей матеріалів на базі лише їх

хімічного складу і є найбільш достовірним джерелом інформації про різні фізичні властивості матеріалу.

Методом функціоналу густини розраховано сталу ґратки, модуль всебічного стиску та пружні константи даних перовскитів. Пружні константи кристалічних твердих тіл є важливими параметрами матеріалу, що дозволяють встановити зв'язок між механічними властивостями та характером сил у матеріалі. Інформація про величину пружних констант є важливою для аналізу стабільності та жорсткості матеріалу, а також забезпечує динамічну інформацію про здатність кристалу чинити опір зовнішньому тиску. Для розуміння механічних властивостей перовскитів важливими є також дослідження впливу тиску та величину їх сталої ґратки та пружні константи

# РОЗДІЛ 1.

## ОСНОВИ ТЕОРІЇ ФУНКЦІОНАЛУ ГУСТИНИ ЯК МЕТОДУ РОЗРАХУНКУ СТРУКТУРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІЧНИХ ТВЕРДИХ ТІЛ.

### 1.1. Теорія функціоналу густини.

Методи квантової хімії переважно використовують хвильову функцію як основну характеристику стану квантової системи. Дані методи в принципі дають точну відповідь на питання про енергію та хімічні властивості матеріалу. Для цього необхідне повне врахування енергії корельованого руху електронів та представлення атомних орбіталей, що не містить похибок базисного набору. На даний час такі розрахунки можуть бути проведені тільки для найпростіших систем. Навіть такі наближення для конфігураційної взаємодії, такі як CC або MCSCF, застосовуються виключно до молекулярних систем, що містять близько 10 атомів.

Дуже привабливою альтернативою цим методам є підхід, заснований на використанні теорії функціоналу густини (Density Functional Theory, DFT). Виявилось, що DFT методи, незважаючи на часом досить неточні наближення, у багатьох випадках дозволяють отримати результати, які навіть перевищують по точності, отримані кластерними методами. І це при витратах часу та комп'ютерних ресурсів таких самих, як і в методі Хартрі-Фока. Не дивно, що найкращі DFT методи зараз сильно потіснили методи Хартрі-Фока.

Коротко розглянемо основні поняття та уявлення теорії функціоналу густини. Функція – це відповідність одного числового ряду до іншого, тобто функція «бере» число та повертає у відповідність число:  $y = f(x)$ . Функціонал же ставить у відповідність число та функцію, яка, своєю чергою, відповідає іншому числу, тобто  $y = F[f(x)]$  або просто  $y = F[f]$ . З функціоналом можна проводити ті ж операції, що й функцією (наприклад, диференціювати):

$$\delta F[f] = F[f + \delta f] - F[f] = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx$$

$$\frac{\delta}{\delta f(x)} (F_1 F_2) = \frac{\delta F_1}{\delta f(x)} (F_2) + \frac{\delta F_2}{\delta f(x)} (F_1) \quad (1.1)$$

У методах функціоналу густини основною фізичною величиною є електронна густина  $\rho$ , яка є функцією координат всіх складових системи електронів. Для одного електрона у методі Хартрі-Фока електронна густина, що створюється всіма електронами молекули дорівнює

$$\rho_{total}(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2, \quad (1.2)$$

Протягом багатьох років використання електронної густини для опису квантової системи не було строго обґрунтованим, а скоріше інтуїтивним. Електронна густина є більш привабливою для опису властивостей квантової системи. По-перше, вона фізично визначена і, в принципі, вимірюється, на відміну від хвильової функції, яка не має фізичного сенсу. Крім того, хвильова функція системи з  $N$  електронами залежить від  $3N$  координат електронів (якщо враховувати спін – то навіть  $4N$  координат), тоді як електронна густина завжди є функцією від трьох координат незалежно від числа електронів у молекулі. Проблема полягає в тому, що нао час залишалось невідомим факт існування залежності між електронною густиною та енергією, та якщо вона існує, який її конкретний вигляд.

## 1.2. Теорема Хохенберга та Кона.

У 1964 Хоенбергом і Коном була доведена теорема, що властивості основного стану квантової системи є функціоналом електронної густини  $\rho$ . Тобто, згідно з теоремою Хоенберга і Кона енергія основного стану квантової системи є функціоналом електронної густини  $E_{total}[\rho]$ , причому енергія

системи є мінімальною, якщо  $\rho$  є точною електронною густиною основного стану.

Ця теорема доводиться з допомогою принципу від зворотного. Розглянемо наступний ланцюжок логічних міркувань.

1. Нехай нам відоме точне значення електронної густини основного невиродженого стану  $\rho(\mathbf{r})$ .

2. Припустимо, що густині  $\rho(\mathbf{r})$  відповідають два різні оператори – потенціали  $V$  та  $V'$ .

3. Отже, для однієї і тієї ж густини існують

а) два різні Гамільтоніани  $H$  і  $H'$ ;

б) два різні набори власних хвильових функцій  $\Psi$  та  $\Psi'$ ;

в) два різні значення  $E_0'$  і  $E_0$ ,  $E_0' = \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle$  і  $E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ .

4. З врахуванням варіаційного принципу можна розрахувати енергію для  $\Psi'$  з гамільтоніаном  $H$ :

$$\begin{aligned} E_0 < \int \Psi' \hat{H} \Psi' dr &= \int \Psi' \hat{H}' \Psi' dr + \int \Psi' (\hat{H} - \hat{H}') \Psi' dr = \\ &= E_0' + \int \Psi' (\hat{V} - \hat{V}') \Psi' dr = E_0' + \int \rho (V - V') dr. \end{aligned} \quad (1.3)$$

5. Аналогічним чином розрахуємо енергію для  $\Psi$  з гамільтоніаном

$$\begin{aligned} E_0' < \int \Psi \hat{H}' \Psi dr &= \int \Psi \hat{H} \Psi dr + \int \Psi (\hat{H}' - \hat{H}) \Psi dr = \\ &= E_0 - \int \Psi (\hat{V} - \hat{V}') \Psi dr = E_0 - \int \rho (V - V') dr. \end{aligned} \quad (1.4)$$

6. Додамо два останні рівняння:

$$E_0 + E_0' < E_0 + E_0'. \quad (1.5)$$

Отримали протиріччя. Отже, вихідне припущення про можливість існування двох різних потенціалів для однієї електронної густини  $\rho(\mathbf{r})$  є неправильною. Зазначимо також, що доказ спирався на варіаційний принцип, тому він справедливий тільки для основного стану.



Хоча теорема Хоенберга і Кона дозволяє строго встановити взаємозв'язок між  $E_{total}$  і  $\rho$ , вона не дає жодного правила, щоб побудувати цей функціонал. Повна енергія квантової системи дорівнює

$$E_{total} = T + E_{ne} + J + K + E_{nn}. \quad (1.6)$$

Використання наближення Борна-Оппенгеймера дозволяє вважати, що енергія відштовхування між ядрами є сталою,  $E_{nn} = \text{const}$ . Кулонівську енергію відштовхування електронів  $J$  та енергію притягання електронів до ядра  $E_{ne}$  можна виразити через електронну густину так само, як і в теорії Хартрі Фока:

$$E_{ne}[\rho(r)] = -\sum_{\alpha}^N \sum_i^M \int \varphi_i(r) \frac{Z_{\alpha}}{r} \varphi_i(r) dr = -\sum_{\alpha}^N \int \frac{Z_{\alpha}}{r} \rho(r) dr$$

$$J_{ij}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint |\varphi_i(r_1)|^2 \frac{1}{|r_1 - r_2|} |\varphi_j(r_2)|^2 dr_1 dr_2 = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2. \quad (1.7)$$

У ранніх спробах вивести функціонали для кінетичної ( $T$ ) та обмінної ( $K$ ) енергій систему електронів розглядали як однорідний електронний газ. Так, у моделі Томаса-Фермі-Дірака:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3},$$

$$K_D[\rho] = -C_X \int \rho^{4/3}(r) dr, \quad C_X = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (1.8)$$

Дані рівняння використовували у фізиці твердого тіла, проте для атомів і молекул їх використання є неправомірним: модель Томаса-Фермі-Дірака не передбачає хімічного зв'язування, тобто молекули в рамках цієї теорії просто не можуть існувати. Ситуацію вдалося виправити, використавши так званий підхід градієнтної корекції, згідно з яким  $K$  і  $T$  залежать не тільки від густини  $\rho$ , а й від її похідних.

Не можна не згадати такого попередника DFT-методів, як Х $\alpha$  метод Слетера. Слетер дав надав наближений розв'язок хартрі-фоковських рівнянь, причому обмінна енергія розраховується як

$$E_{X\alpha}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = -\frac{9}{4}\alpha \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \int [\rho_\alpha^{4/3}(r) + \rho_\beta^{4/3}(r)] dr, \quad (1.9)$$

де  $\alpha$  – параметр, який підбирається для кожного атома періодичної системи елементів окремо. Для переважної більшості атомів цей параметр має значення  $\alpha = 0.7 \div 0.8$ .

### 1.3. Метод Кона-Шема.

Початок використання DFT методів у обчислювальній хімії поклато впровадження у розрахункову схему орбіталей, запропоноване Коном та Шемом. Основна ідея теорії Кона-Шема полягає у тому, що функціонал кінетичної енергії поділяють на дві частини. Перша частина обчислюється точно з використанням атомних орбіталей, що відповідають системі невзаємодіючих електронів, друга представляє собою поправочний доданок, тобто корекцію  $T_c$ :

$$T[\rho] = T_S[\rho] + T_c[\rho],$$

$$T_S[\rho] = \sum_i^M \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \phi_i \right\rangle. \quad (1.10)$$

Перевагою такого підходу є те, що так сформульована постановка задачі для знаходження розв'язку молекулярної системи, практично повністю аналогічний методу Хартрі-Фока:

- а) для побудови орбіталей застосовується метод ЛКАО;
- б) для опису атомних орбіталей використовують тіж самі базові набори;
- в) орбіталі та їх енергії знаходяться ітераційним шляхом за допомогою самоузгодженої процедури.

Рівняння Кона-Шема є аналогами рівнянь Хартрі-Фока у теорії функціоналу густини:

$$\sum_{v=1}^N (K_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) c_{iv} = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, N. \quad (1.11)$$

Матриця  $K_{\mu v}$  в різних наближеннях DFT аналогічна матриці Фока. Для знаходження енергії орбіталей Кона-Шема використовуються вікові рівняння такого вигляду:

$$|K_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}| = 0. \quad (1.12)$$

Декілька слів про недоліки методу Кона-Шама. Орбіталі Кона-Шема та їх енергії не мають такого значення, як хартрі-фоковські орбіталі та енергії  $\varepsilon_i$ , які дорівнюють за теоремою Купманса потенціалу іонізації з протилежним знаком. Ці орбіталі сконструйовані лише так, щоб давати найкращий опис електронної густини  $\rho$ , а енергії орбіталей Кона-Шема надають можливість обчислити  $E_{\text{total}}$  як функціонал електронної густини.

Практика використання методів функціоналу густини показала, що орбіталі Кона-Шема є дуже близькими до орбіталей Хартрі-Фока, що виправдовує їх використання як пробну хвильову функції навіть у таких складних методах як CASSCF.

В методі Кона-Шема корекція до кінетичної енергії  $T_S$  входить в обмінний доданок  $K$ . В результаті повна електронна енергія в теорії функціоналу густини обчислюється у вигляді:

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (1.13)$$

де  $T_S$  – кінетична енергія, що розраховується за допомогою детермінанта Слетера ( $S$ ), складеного з орбіталей Кона-Шема;  $E_{xc}$  – кореляційно-обмінний функціонал, причому обмінний член дає більший внесок порівняно з кореляційним.

#### 1.4. Кореляційно-обмінний функціонал.

Як видно з попереднього обговорення та рівняння для повної енергії в методі DFT, для точного вирішення багатоелектронного завдання залишилося знайти кореляційно-обмінну енергію, що включає в себе енергію електронної кореляції. Тобто, теорія функціоналу густини, незважаючи на одностерміантне представлення хвильової функції, враховує кореляційну енергію і, в принципі, дозволяє зробити це точно. Єдина проблема полягає в тому, що вигляд кореляційно обмінного функціоналу невідомий, а тому необхідно шукати його наближено.

Перш ніж познайомитися з існуючими підходами до опису  $E_{xc}$  дамо коротку порівняльну характеристику теорій Хартрі-Фока та функціоналу щільності. Як зазначено вище, обидві теорії мають дуже схожий математичний апарат, засновані на варіаційному принципі, використовують ітераційну процедуру та мають приблизно однакову затратність порядку  $N^4$ .

У той же час, між методом Хартрі-Фока та DFT існують і принципові відмінності, які сформулюємо у вигляді питань:

1. Чи можливе у принципі отримання точного рішення? Якби було відомо точне значення  $E_{xc}$ , DFT давала б можливість обчислити точне значення повної енергії, що включає електронну кореляцію. І це за таких же обчислювальних витрат, як і для розрахунку некорельованої хартрі-фоковської енергії. Правда не виключено, що точний  $E_{xc}[ρ]$  функціонал може бути настільки складним, що обчислювальні витрати стануть порівнянними з такими для точного вирішення рівняння Шредінгера традиційними способами хвильової механіки. Метод Хартрі-Фока в принципі не здатний дати точного розв'язання хвильового рівняння, а обмежений лише хартрі-фоковською межею.

2. Чи строго розв'язуються рівняння теорії? У методі Хартрі-Фока система одноелектронних рівнянь вирішується строго, оскільки ітераційна процедура в принципі дозволяє досягти будь-якого розумно малого порога

збіжності розв'язку. Хоча в DFT наближеннях також використовується процедура самоузгодження, елементи матриці Кона-Шама розраховуються нестрого, оскільки невідомий точний вид кореляційно-обмінного функціоналу.

Оскільки точний вид  $E_{xc}[\rho]$  поки невідомий, актуальним є питання: які обчислювальні витрати необхідні для отримання результату заданої точності? Щодо цього методи DFT виглядають надзвичайно привабливими.

### 1.5. Наближення локальної густини та градієнтне наближення.

Виявляється можливо довести, що обмінно-кореляційний потенціал є унікальним функціоналом, строгим для всіх систем. Однак конкретний вигляд цього потенціалу незрозумілий. Різні DFT методи відрізняються один від одного лише вибором форми  $E_{xc}[\rho]$  функціоналу, наявністю різних наборів параметрів підгонки.

Зазвичай обмінно-кореляційний функціонал поділяють на обмінний  $E_x$  та кореляційний  $E_c$  потенціали, хоча строгість такого поділу не встановлена:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_x(\rho(r)) dr + \int \rho(r) \varepsilon_c(\rho(r)) dr. \quad (1.13)$$

Запропоновано кілька варіантів конкретного вигляду функціоналів  $E_x$  та  $E_c$ . У ранніх і більш простих варіантах DFT використовували наближення локальної густини (або більш загальна назва – локальної спінової густини – Local Spin Density Approximation, LSDA), що передбачає, що локально електронна густина є однорідним електронним газом, тобто є функцією, що повільно змінюється з густиною. Обмінна енергія обчислюється за формулою Дірака:

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho] = -2^{1/3} C_x (\rho_\alpha^{1/3} + \rho_\beta^{1/3}), \quad (1.14)$$

Це ж рівняння може бути записано в термінах загальної густини і спінової поляризації  $\zeta$ :

$$\varepsilon_X^{LSDA}[\rho] = -2^{1/3} C_X \rho^{1/3} \left[ (1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} \right], \quad \zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}. \quad (1.15)$$

Кореляційну енергію однорідного електронного газу розраховують за аналітичною інтерполяційною формулою Воско, Уїлка та Ньюсе, що містить неполяризовану ( $\zeta = 0$ ) та поляризовану ( $\zeta =$  складові):

$$\begin{aligned} \varepsilon_C^{VWN}(r_S, \zeta) = & \varepsilon_c(r_S, 0) + \varepsilon_a(r_S) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + \\ & + \left[ \varepsilon_c(r_S, 1) - \varepsilon_c(r_S, 0) \right] f(\zeta) \zeta^4, \end{aligned} \quad (1.16)$$

де  $r_S = \left( \frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3}$  і  $f(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)}$ .

Функціонали  $\varepsilon_c$  та  $\varepsilon_a$  визначаються за формулами, що містять ряд підгоночних параметрів. Так згідно з формулою, запропонованою Пердью та Вангом (Perdew, Wang, PW91):

$$\varepsilon_{c/a}^{PW91} = -2a\rho(1 + \alpha x^2) \ln \left( 1 + \frac{1}{2a(\beta_1 x + \beta_2 x^2 + \beta_3 x^3 + \beta_4 x^4)} \right), \quad (1.17)$$

Точність методів, заснованих на наближенні LSDA є порівняльною з точністю хартрі-фоковських методів. Точніші результати дають методи градієнтної корекції (Generalized Gradient Approximation, GGA), що пов'язують  $E_x$  і  $E_c$  не тільки з густиною  $\rho$ , але і з її першою ( $\nabla\rho$ ) і другою ( $\nabla^2\rho$ ) похідними. Було запропоновано кілька функціональних залежностей у вигляді поправок до LSDA функціоналів. Наприклад, обмінна поправка Бекке (Becke, 1988):

$$\varepsilon_X^{B88} = \varepsilon_X^{LDA} + \Delta\varepsilon_X^{B88}, \quad \Delta\varepsilon_X^{B88} = -\beta\rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1} x}, \quad x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}. \quad (1.18)$$

Параметр  $\beta$  підбирається за відомими даними атомів.

Також широко використовується обмінний і кореляційний функціонали з поправками, визначеними Перью та Вангом. Наприклад, формула для обмінного функціоналу має вигляд:

$$\varepsilon_X^{PW91} = \varepsilon_X^{LDA} \left( \frac{1 + xa_1 \sinh^{-1}(xa_2) + (a_3 + a_4 \exp(-bx^2)x^2)}{1 + xa_1 \sinh^{-1}(xa_2) + a_5 x^2} \right), \quad (1.19)$$

де  $a_{1-5}$  і  $b$  – підібрані константи, а  $x$  має той самий сенс, що й у попередньому рівнянні. Кореляційний функціонал має вигляд:

$$\varepsilon_C^{PW91} = \varepsilon_C^{LDA} + \Delta \varepsilon_C^{PW91}. \quad (1.20)$$

Аналitiчну формулу для поправки до кореляційного функціону можна знайти у спеціальній літературі Також було запропоновано ряд функціоналів з градієнтною корекцією. Наприклад, один з найбільш популярних кореляційних функціоналів запропонований Лі, Янгом і Парром (Lee, Yang, Parr, LYP):

$$\varepsilon_C^{LYP} = -4a \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho^2 (1 + d\rho^{-1/3})} - ab\omega \left\{ \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{18} X + \frac{2}{3} \rho^2 (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2 - \right. \\ \left. - |\nabla \rho|^2) - (\rho_\alpha^2 |\nabla \rho_\beta|^2 + \rho_\beta^2 |\nabla \rho_\alpha|^2) \right\} \\ X = 144(2^{2/3}) C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + (47 - 7\delta) |\nabla \rho|^2 - (45 - \delta) \times \\ \times (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) + 2\rho^{-1} (11 - \delta) (\rho_\alpha |\nabla \rho_\alpha|^2 + \rho_\beta |\nabla \rho_\beta|^2), \quad (1.20)$$

де

$$\omega = \frac{\exp(-c\rho^{-1/3})}{(1 + d\rho^{-1/3})\rho^{14/3}}, \quad \delta = c\rho^{1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1 + d\rho^{-1/3}},$$

а параметри  $a$ ,  $b$ ,  $c$  і  $d$  – параметри, які визначаються з найкращого співпадання з експериментальними даними для атома гелію. Включення нелокальних членів до LSDA функціоналу помітно підвищує якість розрахунків як структурних параметрів молекул, так і енергетичних характеристик.

### 1.6. Гібридні обмінно-кореляційні потенціали.

Останнім часом отримали розвиток так звані гібридні методи, в яких у вираз для  $E_x$  вноситься внесок, що розраховується так само, як обмінна енергія в методі Хартрі-Фока (тільки використовуються, звичайно, орбіталі Кона-Шема). Наприклад, трипараметровий функціонал Бекке (B3) – приклад гібридного функціоналу:

$$E_{XC}^{B3} = (1 - a)E_X^{LSDA} + a \cdot E_X^{HF} + b \cdot \Delta E_X^{B88} + E_C^{VWN} + c \cdot \Delta E_C^{GGA}, \quad (1.20)$$

Останній член суми є градієнтна корекція кореляційного функціоналу. Залежно від вигляду поправки виходить та чи інша конкретна реалізація DFT гібридного способу. В методі DFT, який найбільш часто застосовують в даний час використовується кореляційний функціонал Лі, Янга і Парра LYP. Даний функціонал містить як локальний, так і нелокальний доданки, тобто обмінно-кореляційно функціонал насправді має вигляд:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + a \cdot E_X^{HF} + b \cdot \Delta E_X^{B88} + (1 - c)E_C^{VWN} + c \cdot E_C^{LYP}, \quad (1.20)$$

$a$ ,  $b$  і  $c$  – константи, які підбираються на основі надійних експериментальних даних для набору порівняно простих хімічних сполук (так званий G1-набір).

Інші приклади гібридних функціоналів: MPW1PW91 – однопараметричний гібридний функціонал з модифікованим обмінним функціоналом Пердью та Ванга та кореляційним функціоналом PW91. Даний метод DFT використовується для розрахунку хімічних реакцій та констант надтонкої взаємодії, спектрів ЯМР з хорошим ступенем точності. G96LYP – однопараметричний гібридний функціонал з обмінним функціоналом Джилла G96 та кореляційним функціоналом LYP тощо.

Широке практичне використання гібридних DFT методів обумовлено унікальним поєднанням низької витратності наближення і високого ступеня точності результатів розрахунків, порівнянної з точністю таких складних багатодетермінантних методів як MP2, MP4, QCISD та CCSD.



Оскільки сам функціонал  $V_{xc}$  складним чином залежить від змінної інтегрування (через електронну густину), знайти цей інтеграл можна лише чисельно. Для цього вибирається просторова сітка інтегрування. Зазвичай вибирають 1000 – 30000 точок інтегрування на кожний атом. Розглянемо розміри сітки інтегрування на прикладі найвідоміших квантовохімічних програм. За замовчуванням у Gaussian сітка інтегрування (75, 302), тобто. Вона складається з 75 радіальних оболонок з 302 кутових точок на кожну оболонку. У програмі GAMESS сітка гірша (63, 302), однак, вона може налаштовуватися більш тонко, ніж у програмі Gaussian (наприклад, для кожного типу атомів може бути обрана своя сітка інтегрування).

Очевидно, що більшою є сітка, тобто меншим крок інтегрування, тим точніше результат чисельного інтегрування. Тому енергія молекули в методах DFT в загальному випадку буде залежати від вибору сітки. Тому проводити порівняння порівнювати енергії різних систем можна тільки для однакових сіток. Сітка для  $E_{xc}$  відіграє таку ж роль, як основа для інших вкладів енергії в повну енергію. Більш того, недосконалість сітки може обумовлювати помилки суперпозиції сіток аналогічно до помилок суперпозиції базисних наборів для недосконалих базисів.

На закінчення розглянемо питання, чи є методи DFT напівемпіричними чи ab initio методами? Якщо ab initio означає відсутність емпіричних параметрів, підібраних для відповідності розрахункових характеристик експериментальним, то деякі різновиди DFT є ab initio, а деякі – ні. Проте, число цих параметрів значно менше, ніж у традиційних напівемпіричних методах. Наприклад, PM3 метод використовує по 18 підібраних параметрів для кожного атома періодичної таблиці, тоді як B88 обмінний функціонал включає тільки одну підібрану константу, що використовується для всієї періодичної таблиці.

Якщо ab initio означає, що цей метод, в принципі, здатний дати точний результат, то методи DFT, безумовно, є ab initio методами. За умови використання досконалого базисного набору єдиною проблемою DFT методів

є невідома форма функціоналу для розрахунку кореляційно-обмінної енергії. Нарешті, DFT методи характеризуються виключно високою точністю, абсолютно недоступною навіть для кращих напівемпіричних методів і порівнянної з точністю досить складних *ab initio* методів, заснованих на використанні теорії обурень і конфігураційної взаємодії.

## РОЗДІЛ 2.

## РОЗРАХУНОК ЕЛЕКТРОННИХ ТА ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

CsSnBr<sub>3</sub> та CsGeBr<sub>3</sub>.

## 2.1. Розрахунок модуля всебічного стиску та сталої ґратки.

Перовскити CsGeBr<sub>3</sub> та CsSnBr<sub>3</sub> як випливає з численних експериментальних досліджень кристалізуються переважно в кубічній структурі. Дана структура складається з 5 атомів в елементарній комірці – три атоми Br та по одному атому Cs і Ge (Sn) [8, 18]. Просторовою групою таких перовскитів є група *Pm3m*. В елементарній комірці атоми розташовуються в таких поизціях: Br:  $a(0,5, 0,0)$ , Ge(Sn):  $a(0, 0, 0)$  і Cs:  $a(0.5, 0.5, 0.5)$ , де  $a$  – стала кубічної ґратки. Наближчими сусідами кожного кожного атома цезію є 12 атомів Br, тоді як найближчими сусідами кожного атома Ge(Sn) є 6 атомів Br. Кожний атом атома Br оточений чотирма атомами Cs і двома атомами Ge(Sn). Елементарна комірка такої структури наведена рис. 2.

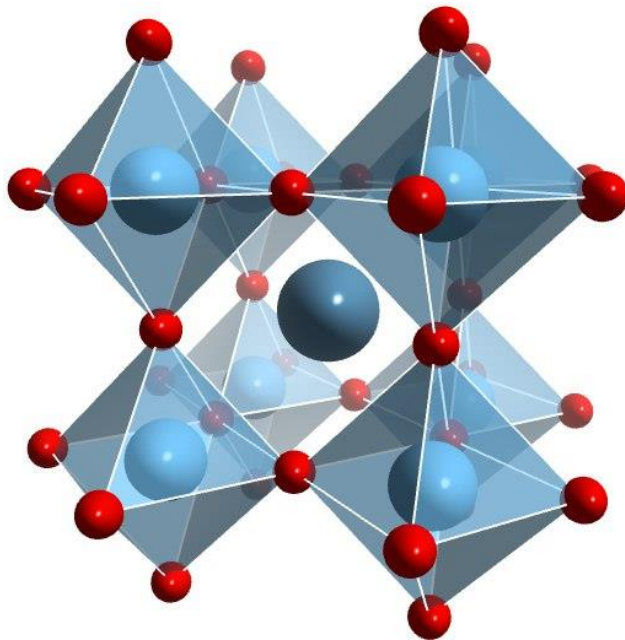


Рис. 1. Елементарна комірка кристалічна структури перовскитів CsGeBr<sub>3</sub> та CsSnBr<sub>3</sub>.

Методом функціоналу густини можна розрахувати повну енергію  $E_{\text{пов}}$  елементарної комірки кристалічної структури для заданого розташування атомів. У випадку кристалів перовскитів  $\text{CsGeBr}_3$ ,  $\text{CsSnBr}_3$  розрахунки проводяться для одного атома цезію і стануму (германію) та трьох атомів бромів в елементарній комірці.

Щоб визначити кристалічну структуру кристалу, що володіє кубічною симетрією, необхідно проводити розрахунки, змінюючи лише величину ребра куба елементарної комірки, тобто сталу ґратки. При зміні величини об'єму елементарної комірки, у випадку, коли відносне розташування атомів залишається однаковим, розрахунками отримується залежність повної енергії від величини ребра куба. Тоді, значення ребра куба, тобто сталої ґратки, для якого повна енергія має мінімум і буде визначати рівноважну кристалічну структуру матеріалу.

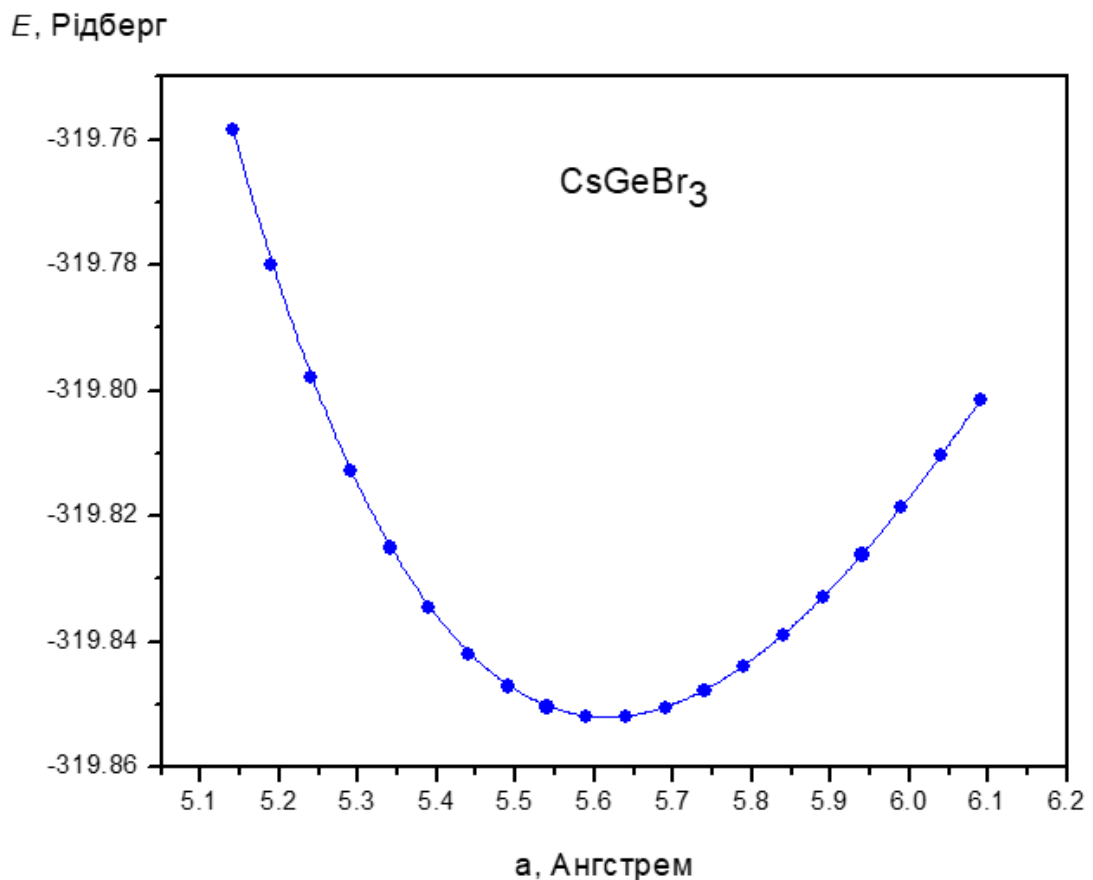


Рис. 2. Повна енергія елементарної комірки кристалу  $\text{CsGeBr}_3$  в залежності від сталої ґратки.

На рис. 2, 3 наведена розрахована залежність повної енергії елементарної комірки перовскитів  $\text{CsGeBr}_3$ ,  $\text{CsSnBr}_3$  від сталої ґратки. Аналізуючи отриману залежність на мінімум можна теоретично визначити сталу ґратки перовскитів  $\text{CsGeBr}_3$  та  $\text{CsSnBr}_3$ . Як свідчать розрахунки, мінімум повної енергії елементарної комірки даних перовскитів має місце для значень ґратки  $a = 5,48 \text{ \AA}$  для  $\text{CsGeBr}_3$  та  $a = 5,77 \text{ \AA}$  для  $\text{CsSnBr}_3$  відповідно.

$E$ , Рідберг

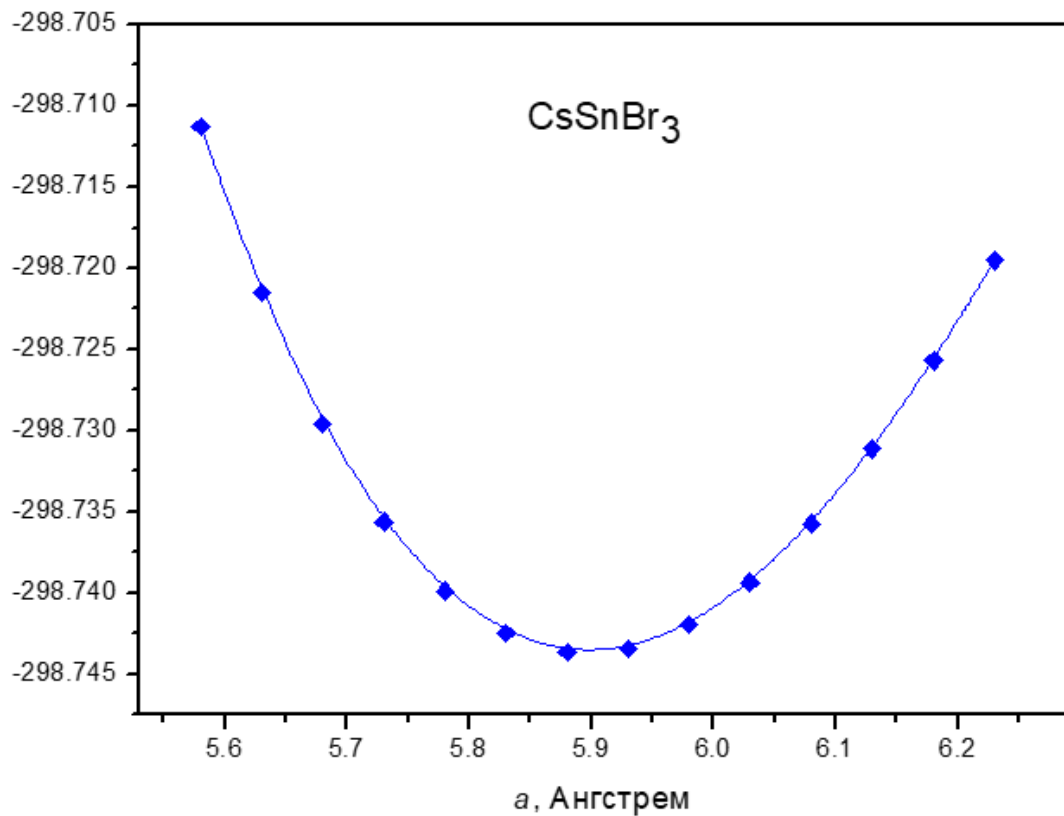


Рис. 3. Повна енергія елементарної комірки кристалу  $\text{CsSnBr}_3$  залежності від сталої ґратки.

Для залежності повної енергії кристалічного твердого тіла від його об'єму  $E(V)$  справедливим є рівнянням стану Берча-Мурнагана, яке має такий вигляд:

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}, \quad (2.1)$$

В даному рівнянні через  $E_0$  позначено мінімальне значенням енергії кристалічного твердого тіла, яке спостерігається при рівноважному об'ємі  $V_0$ . Деформація об'єму по відношенню до рівноважного об'єму збільшує значення повної енергії елементарної комірки. Через  $B_0$  в рівнянні позначено модуль всебічного стиску, а через  $B'_0$  – його похідну по об'єму. Отже, в рівнянні входять чотири параметри. Дане рівняння містить чотири параметри  $B_0$ ,  $B'_0$ ,  $E_0$ ,  $V_0$ , які можна визначити, маючи теоретично розраховані методом функціоналу густини значення повної енергії кристалу для набору значень об'єму кристалу. Найкраще співпадіння розрахованої залежності енергії від об'єму згідно формули Берча-Мурнагана з результатами розрахунку методом функціоналу густини дає можливість визначити рівноважний об'єм кристалу, а отже сталу гракти, а також модуль всебічного стиску. На рис Рис. 2, 3 суцільною лінією представлено дану залежність, отриману з набором оптимізованих параметрів, а значення параметрів для для досліджуваних перовскитів є такими:

$$\begin{aligned} E_0 &= -319.85 \text{ Ry}, \quad V_0 = 164.10 \text{ \AA}^3, \quad B_0 = 26,38 \text{ ГПа} \quad \text{для CsGeBr}_3, \\ E_0 &= -298.74 \text{ Ry}, \quad V_0 = 191.74 \text{ \AA}^3, \quad B_0 = 22,04 \text{ ГПа} \quad \text{для CsSnBr}_3. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Визначивши значення рівноважного об'єму, можна отримати величину сталої ґратки кристалів. Для  $\text{CsGeBr}_3$  вона складає  $a = 5.62 \text{ \AA}$ , а для  $\text{CsSnBr}_3$  –  $a = 5.90 \text{ \AA}$ . Дані значення сталої ґратки та модуля всебічного стиску представлені в таблиці 1. В таблиці наведені також відомі з літературних джерел експериментальні дані. Як свідчать розрахунки метод функціоналу густини дозволяє отримати непогані результати для величини сталої ґратки – відносна похибка результатів порівняно з експериментальними даними складає менше 1%.

Структурні характеристики CsGeBr<sub>3</sub> та CsSnBr<sub>3</sub>

	CsGeBr <sub>3</sub>		CsSnBr <sub>3</sub>	
	Розрахунок	Експеримент	Розрахунок	Експеримент
Стала ґратки $a$ (Å)	5.62	5.64 [16] 5.69 [17]	5.90	5.797 [18]
Модуль всєбічного стиску $B$ (ГПа)	26,38		22,04	

## 2.2. Пружні сталі кристалу з кубічною ґраткою.

Розглянемо деформації у твердому тілі, що виникають в результаті дії зовнішніх механічних сил. Такі властивості матеріалів, як правило, вивчають шляхом вимірювання «кривих напруження-деформація». Вони задають співвідношення між напругою, тобто сукупністю механічних сил, прикладених до зразка, і деформацією, тобто результуючою зміною форми і розміру твердого тіла.

З точки зору механічних властивостей, тверді тіла можна поділити на дві групи: крихкі або пластичні. На рис. 1 представлено залежність напруги, прикладеної до тіла, від результуючої деформації. В тому випадку, коли напруга напруга,  $\sigma$ , пропорційна деформації  $\epsilon$ , режим називають пружним і для такого режиму визначають модуль Юнга, як коефіцієнт пропорційності  $Y = \sigma/\epsilon$ . Крихкі тверді тіла проявляють пружну реакцію до тих пір, поки вони не починають руйнуватися (розколюватися) при деякому критичному значенні напруги розтягу. Типовими прикладами крихких твердих тіл є кераміка, наприклад глинозем, і напівпровідники, наприклад кремній. З мікроскопічної точки зору для крихких твердих тіл характерними є направлені ковалентні зв'язки. Електронна густина в такому випадку концентрується уздовж ліній, що з'єднують атоми найближчих сусідів.

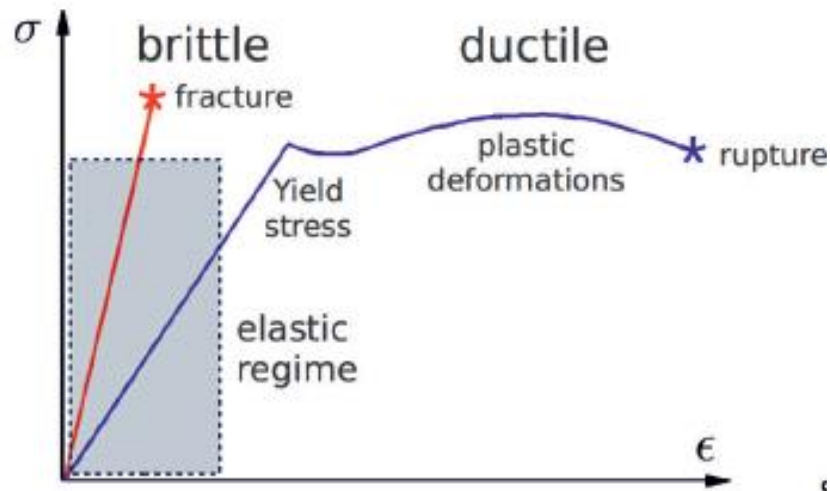


Рис. 4. Залежність напруги від деформації для крихких та пластичних твердих тіл.

Пластичні тверді тіла виявляють пружну поведінку до певних значень зовнішньої напруги, що носить назву межі текучості. При більших значеннях напруги виникають незворотні пластичні деформації, доки не відбудеться руйнування матеріалу. Типовими прикладами таких матеріалів є платина, мідь, вольфрам тощо. Пластична поведінка твердих тіл зазвичай пов'язана з присутністю металевого зв'язку в матеріалі. В цьому випадку електронна густина розподілена по всьому кристалу. Крихке руйнування і пластичні деформації є надзвичайно складними процесами, пов'язаними з наявністю дислокацій і границь зерен. В даній роботі розглядається виключно пружний режим, для якого деформація пропорційна прикладеній зовнішній нарузі.

Вихідною точкою для вивчення залежностей деформації від прикладеного зовнішньої напруги у твердих тілах у пружному режимі є визначення напруги з точки зору атомістичних властивостей. При розтязі зразка твердого тіла в напрямку перпендикулярного напрямку до двох його поверхонь геометричне розташуванні атомів змінюється таким чином, що сили, які діють на атоми скомпенсувалися, за виключенням сил, що діють на атоми поверхневих шарів. Фактично в такій конфігурації зразок твердого тіла є напруженим, і для підтримки нової рівноваги необхідні зовнішні сили.



Внутрішні сили на атоми в поверхневому шарі компенсуються зовнішніми силами, які є причиною деформації. Отже, елементарна комірка твердого тіла зазнає деформації і піддається напруженню, навіть якщо сили на кожний атом всередині елементарної комірки зникають. Це свідчить про те, що напругу можна розрахувати, безпосередньо вивчаючи деформацію кристалографічної елементарної комірки.

Виведемо загальні співвідношення між напругою, деформацією та повною енергією твердого тіла. Першим кроком є використання того факту, що внутрішні сили, які діють на атоми повністю визначаються поверхнею потенціальної енергії  $U(R_1, \dots, R_M)$ . Другий крок – це використання теореми з класичної механіки про роботу сили. Відповідно до цієї теореми робота зовнішніх сил на систему дорівнює збільшенню її сумарної кінетичної та потенціальної енергії. Оскільки ми розглядаємо статичну деформацію, то робота зовнішніх сил змінює лише повну потенціальну енергію. Тоді зміна повної енергії твердого тіла буде дорівнювати роботі зовнішніх сил:

$$\Delta U = \int_h^{h+\Delta z} F(z) dz, \quad (2.3)$$

де  $F$  – сума зовнішніх сил, що діють на атоми самого верхнього шару зразка твердого тіла, які зміщуються з висоти  $h$  на висоту  $h + \Delta z$ . Нижній шар будемо вважати зафіксованим, тому робота, виконана зовнішніми силами в цьому випадку дорівнює нулю. Враховуючи, що за визначенням прикладена напруга відповідає зовнішній силі на одиницю площі,  $\sigma = F/S$ , а зміщення верхнього шару можна виразити через деформацію,  $\epsilon = \Delta z/h$ , рівняння (2.3) можна записати наступним чином:

$$\Delta U = \Omega \int_0^\epsilon \sigma d\epsilon, \quad (2.4)$$

де  $\Omega = Sh$  – об'єм однієї періодичної повторюваної одиниці пластини. Ввівши пружну константу  $C$ , таким чином, щоб

$$\sigma = C\epsilon, \quad (2.5)$$

отримуємо:

$$\frac{\Delta U}{\Omega} = \frac{1}{2} C \epsilon^2. \quad (2.6)$$

Отже, похідна від енергії по деформації визначає напругу

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial U}{\partial \epsilon}. \quad (2.7)$$

Незважаючи на спрощений розгляд, рівняння (2.6) і (2.7) є загальним результатом і становлять основу для практичних розрахунків пружних властивостей твердих тіл методом функціоналу густини. В наведеному розгляді було зроблено припущення, що деформація і напруження лежать уздовж одного і того ж напрямку, тобто перпендикулярно поверхням зразка. В загальному випадку вони не є колінеарними і вимагають застосування тензора пружних сталей.

У найбільш загальному випадку лінійну деформацію твердого тіла можна описати зміною координат кожного атома відносно рівноважної конфігурації:

$$R'_{I\alpha} = \sum_{\beta} (\delta_{\alpha\beta} + e_{\alpha\beta}) R_{I\beta}. \quad (2.8)$$

У цьому виразі  $R_{I\alpha}$  і  $R'_{I\alpha}$  є координатами атомів в недеформованому і напруженому твердому тілі, відповідно. Величина  $e_{\alpha\beta}$  є матрицею  $3 \times 3$  з дуже малими елементами ( $e_{\alpha\beta} \ll 1$ ), а  $\delta_{\alpha\beta}$  – дельта-символ Кронекера. Грецькі індекси набувають значення декартових координат так, що  $\alpha = 1, 2, 3$  відповідають координатам  $x, y$  і  $z$  відповідно. В позначеннях Ейнштейна рівняння (2.8) можна переписати так:

$$R'_{I\alpha} = (\delta_{\alpha\beta} + e_{\alpha\beta}) R_{I\beta}. \quad (2.9)$$

Як ілюстрацію розглянемо деформацію квадратної ґратки зі стороною  $a$  у двох вимірах (рис. 5).

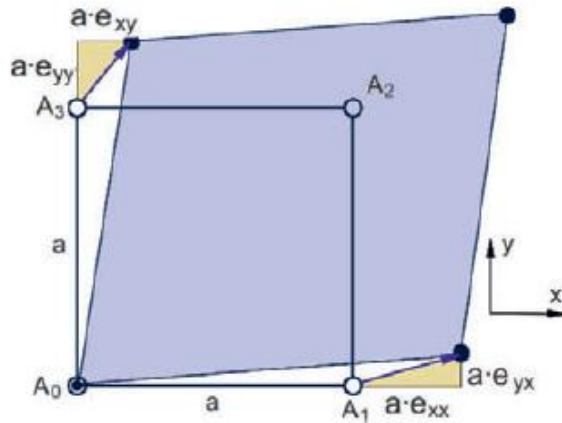


Рис. 5. Пружна деформація двовимірної квадратної ґратки.

З рисунку випливає, що координати атомів  $A_1$  і  $A_3$  перетворюються таким чином:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}'_1 &= \mathbf{R}_1 + a(e_{xx}\mathbf{u}_x + e_{yx}\mathbf{u}_y), \\ \mathbf{R}'_3 &= \mathbf{R}_3 + a(e_{xy}\mathbf{u}_x + e_{yy}\mathbf{u}_y). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Дана деформація неявно включає жорстке обертання двох атомів навколо початку системи координат. Фактично зв'язок між атомами  $A_0$ – $A_1$  обертається проти годинникової стрілки на такий кут  $\gamma$ , що  $e_{yx}a = \tan\gamma a$ . У випадку, коли компоненти матриці  $e_{\alpha\beta}$  є дуже малими,  $\tan\gamma \approx \gamma$  і кут повороту точно дорівнює  $e_{yx}$ . Так само і зв'язок між атомами  $A_0$ – $A_3$  обертається за годинниковою стрілкою на кут  $e_{xy}$ . Тому середнє значення обертання квадрата проти годинникової стрілки дорівнює  $(e_{yx} - e_{xy})/2$ . Для того, щоб описати деформацію твердого тіла без обертання, потрібно відняти обертання від перетворення координат при деформації. Для атома атома  $A_1$  зміна його координати без обертання запишеться наступним чином:

$$\mathbf{R}''_1 = \mathbf{R}'_1 - \frac{a}{2}(e_{yx} - e_{xy})\mathbf{u}_y = \mathbf{R}_1 + a \left[ e_{xx}\mathbf{u}_x + \frac{1}{2}(e_{xy} + e_{yx})\mathbf{u}_y \right]. \quad (2.11)$$

Подібний вираз можна отримати і для зміни координати атома  $A_3$ . Отже чиста пружна деформація твердого тіла визначається симетричною частиною  $e_{\alpha\beta}$ :

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(e_{\alpha\beta} + e_{\beta\alpha}), \quad (2.12)$$

тоді як антисиметрична частина матриці описує обертання. Величину  $\epsilon_{\alpha\beta}$  у рівнянні (2.12) називають тензором деформації і вона є узагальненням скалярної деформації  $\epsilon$ . Застосування до цієї величини назви «тензор» на відміну від «матриця» відображає той факт, що  $e_{\alpha\beta}$  – це не просто довільна матриця, а матриця яка залишається незмінною при зміні системи координат.

Залежність повної енергії від деформації, враховуючи рівняння (2.12), в найбільш загальному випадку можна записати у вигляді:

$$\frac{\Delta U}{\Omega} = \frac{1}{2} C_{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon_{\alpha\beta} \epsilon_{\gamma\delta}, \quad (2.13)$$

де  $\Omega$  – об'єм елементарної комірки, а  $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$  є тензором, що містить 81 пружну константу. Квадратична залежність енергії від деформації в рівнянні (2.13) є прямим наслідком того факту, що ми розглядаємо невеликі відхилення від рівноваги. Узагальнення виразу для повної енергії (2.4) дозволяє виразити компоненти тензора напруги через часткові похідні енергії по компонентам тензора деформації:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial U}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}}, \quad (2.14)$$

Об'єднавши рівняння (2.13) і рівняння (2.14), отримуємо загальний вираз, який пов'язує деформацію та напругу в пружному режимі:

$$\sigma_{\alpha\beta} = C_{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon_{\gamma\delta}. \quad (2.15)$$

Дане співвідношення є відомим законом Гука в теорії пружності.

З рівнянь (2.15) відразу випливає, що тензор напруг є також симетричним, тобто  $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta\alpha}$ . Насправді симетрія тензора деформації дозволяє нам це зробити помінявши місцями індекси  $\alpha$  і  $\beta$  в правій частині рівняння (2.12), не змінюючи результат. Фізично симетрія тензора напружень відображає те, що в розгляді виключають можливі обертання твердого тіла, залишивши виключно чисту деформацію. У випадку коли

тензор напруг не є симетричним, то результатом такого зовнішнього впливу на тверде тіло буде крім деформації, також і його обертання.

Симетрична природа як тензора деформації, так і тензора напруг означає, що кожен з них має лише шість незалежних компонентів матриці  $3 \times 3$ . Як самостійні компоненти такої матриці прийнято вибирати елементи верхньої трикутної частини матриці і перепозначити їх відповідно до циклічного впорядкування проти годинникової стрілки:

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ & & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \rightarrow \epsilon_i = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & \epsilon_6 & \epsilon_5 \\ & \epsilon_2 & \epsilon_4 \\ & & \epsilon_3 \end{pmatrix}. \quad (2.15)$$

Оскільки деформація і напруження мають лише шість незалежних компонентів кожен, найбільш загальне лінійне співвідношення між ними буде містити  $6 \times 6$  коефіцієнтів. Тому з 81 елемента тензора напруг в рівнянні (2.15) лише 36 є нееквівалентними. Кількість незалежних елементів додатково зменшується до 21 внаслідок врахування симетрії, яка присутня в рівнянні (2.15). З урахуванням симетрії тензора деформації, напруг та пружності закон Гука можна переформулювати в позначеннях Фойгта таким чином:

$$\sigma_i = C_{ij}\epsilon_j. \quad (2.16)$$

Правило для отримання  $C_{ij}$  із  $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$  таке саме, як у рівнянні (2.15) для кожної пари індекси  $\alpha\beta$  і  $\gamma\delta$ . В таких позначення співвідношення між повною енергією твердого тіла і пов'язаною з нею деформацією запишеться у вигляді

$$\frac{\Delta U}{\Omega} = \frac{1}{2} C_{ij} u_i u_j, \text{ де } u_i = \begin{cases} \epsilon_i & i = 1, 2, 3 \\ 2\epsilon_i & i = 4, 5, 6 \end{cases} \quad (2.17)$$

Модифіковані вектори деформацій  $u_i$  введені для того, що забезпечити формальну подібність між рівняннями (2.15) і рівняннями (2.17). Якби використовувалися вектори деформації  $\epsilon_{\alpha\beta}$ , то рівняння 6.15 мало би трохи складніший вираз, оскільки недиагональні компоненти  $\epsilon_4$ ,  $\epsilon_5$  і  $\epsilon_6$  входили би у



напрямків. Деформація зсуву при цьому дорівнює нулю. Тоді рівняння (2.19) набуває вигляду:

$$u_1 = u_2 = u_3 = \eta, \quad u_4 = u_5 = u_6 = 0,$$

$$\frac{\Delta U}{\Omega} = \frac{3}{2}(C_{11} + 2C_{12})\eta^2. \quad (2.20)$$

Цей результат означає, що ми можемо визначити суму  $C_{11} + 2C_{12}$ , обчисливши повну енергія  $U$  в недеформованому кристалі та кристалі новою сталою ґратки  $a' = (1 + \eta)a$ .

Інше співвідношення для пружних констант можна отримати, розглянувши тетрагональну деформацію без зсуву. В цьому випадку одна з площин стискається і висота комірки збільшується, зберігаючи об'єм незмінним (до першого порядку за деформацією). При такій деформації рівняння набуває вигляду стає:

$$u_1 = \eta \quad u_2 = -\eta \quad u_3 = 0, \quad u_4 = u_5 = u_6 = 0,$$

$$\frac{\Delta U}{\Omega} = (C_{11} - C_{12})\eta^2. \quad (2.21)$$

У цьому випадку розрахунок повної енергії  $U$  необхідно виконати для двох нових параметрів ґратки з тетрагональною деформацією  $a'=(1 - \eta)a$  і  $c'=(1 + \eta)a$ .

Нарешті, третє співвідношення для пружних констант можна записати, розглянувши чисту деформація зсуву, що призводить до тригональної деформації в площині  $xy$ :

$$u_1 = 0 \quad u_2 = 0 \quad u_3 = 0, \quad u_4 = \eta \quad u_5 = 0 \quad u_6 = 0,$$

$$\frac{\Delta U}{\Omega} = \frac{1}{2}C_{44}\eta^2. \quad (2.22)$$

У найпростішому випадку, коли  $a_1$ ,  $a_2$  і  $a_3$  визначають куб, дане перетворення залишає вісь  $z$  незмінною і деформує базальну площину від квадрата до ромба.

На рис. 6 схематично зображено розглянуті вище три деформації. Інтуїтивне значення пружних констант  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  і  $C_{44}$  можна зрозуміти взявши похідні напруги в рівнянні (2.16) по деформації. Оскільки  $C_{11} = \partial\sigma_1/\partial\epsilon_1$ , ця константа описує співвідношення між напругою розтягу та наступним подовженням в тому ж напрямку. Аналогічно,  $C_{12}$  описує, як тверде тіло стискається у напрямку, поперечному до прикладеної деформації розтягу, а  $C_{44}$  характеризує ступінь деформації ковзання вздовж напрямку деформації зсуву.



Рис. 6. Структурні деформації, які використовуються для визначення пружних констант  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  і  $C_{44}$  кубічного кристала. Схематично зображено двовимірні деформації, а їх величина перебільшена для наочності.

У табл. 3 наведено розраховану методом функціоналу густини повну енергію елементарної комірки перовскіту  $\text{CsGeBr}_3$  для малих пружних деформацій. Значення в таблиці відповідають ізотропній, тетрагональній та тригональній деформаціям і були отримані, використовуючи визначені в рівняннях (2.20)-(2.21) вектори деформації в термінах безрозмірного параметру  $\eta$ .

Залежності повної енергії від безрозмірного параметру  $\eta$  є квадратичними. З найкращого співпадіння розрахованих значень повної енергії з залежністю  $const \cdot \eta^2$  можна визначити константи  $const_1$ , які для трьох різних деформацій матимуть вигляд:



$$const_1 = \frac{3}{2}(C_{11} + 2C_{12})\eta^2.$$

$$const_2 = (C_{11} - C_{12})\eta^2. \quad (2.23)$$

$$const_3 = \frac{1}{2}C_{44}\eta^2$$

Розв'язавши рівняння (2.23), отримуємо пружні константи  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  і  $C_{44}$ .  
Результати розрахунку для  $\text{CsGeBr}_3$  та  $\text{CsSnBr}_3$  представлені в таблиці 3.

Таблиця 3

Повна енергія елементарної комірки  $\text{CsGeBr}_3$  (в Рідбергах) для різних значень величини пружної деформації  $\epsilon$ .

$\epsilon$	-0,006	-0,004	-0,002	0	0,002	0,004	0,006
Ізотропна	-298,744044	-298,744208	-298,744299	-298,744318	-298,744299	-298,744208	-298,744044
Тетрагональна	-298,744174	-298,744254	-298,744302	-298,744318	-298,744302	-298,744254	-298,744174
Тригональна	-298,744287	-298,744304	-298,744314	-298,74431	-298,744314	-298,744304	-298,744287

Таблиця 4

Пружні сталі  $\text{CsGeBr}_3$  та  $\text{CsSnBr}_3$

	$\text{CsGeBr}_3$	$\text{CsSnBr}_3$
$C_{11}$ (ГПа)	58.61	52.56
$C_{12}$ (ГПа)	10.54	7.11
$C_{44}$ (ГПа)	10.36	4.87
$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$ (ГПа)	26,56	22,26

Як випливає з проведених розрахунків за величиною пружні сталі перовскитів  $\text{CsGeBr}_3$  та  $\text{CsSnBr}_3$  є близькими. Проте пружні сталі  $\text{CsGeBr}_3$  є дещо більшими, що пояснюється трохи меншим значення сталої ґратки даного перовскиту порівняно з  $\text{CsSnBr}_3$  ( $a = 5.62 \text{ \AA}$  для  $\text{CsGeBr}_3$ ,  $a = 5.90 \text{ \AA}$  для  $\text{CsSnBr}_3$ ). Це ж справедливо також і для модуля всебічного стиску  $B$ . Зауважимо, що модуль всебічного стиску може бути виражений через пружні константи  $C_{11}$  і  $C_{12}$  наступним чином:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) . \quad (2.23)$$

Отримані значення модуля всебічного стиску  $B$  за формулою (2.23) для даних перовскитів є близькими до розрахованих на основі рівняння Берча-Мурнагана. Дійсно, для  $\text{CsGeBr}_3$  значення модуля всебічного стиску, виражене через пружні сталі дорівнює  $B = 26,56 \text{ ГПа}$ , тоді як значення, розраховане на основі рівняння (2.1) дорівнює  $B = 26,38 \text{ ГПа}$ . Для  $\text{CsSnBr}_3$  відповідно отримуємо  $B = 22,26 \text{ ГПа}$  і  $B = 22,04 \text{ ГПа}$ .

#### **2.4. Вплив гідростатичного тиску на величину пружних сталей $\text{CsGeBr}_3$ та $\text{CsSnBr}_3$ .**

Пружні сталі кристалічних твердих тіл є важливими параметрами матеріалу, що дозволяють встановити зв'язок між механічними властивостями та характером сил у матеріалі. Інформація про величину пружних констант є важливою для аналізу стабільності та жорсткості матеріалу, а також забезпечує динамічну інформацію про здатність кристалу чинити опір зовнішньому тиску. Для розуміння механічних властивостей перовскитів важливими є також дослідження впливу тиску та величину їх сталої ґратки та пружні сталі. В таблиці 5 та на рис. 7 наведені результати розрахунку пружних сталей  $\text{CsGeBr}_3$  та  $\text{CsSnBr}_3$  в залежності від прикладеного до кристалу зовнішнього гідростатичного тиску до 40 ГПа.

Пружні сталі  $\text{CsGeBr}_3$  для різних значень гідростатичного тиску

$P$ (ГПа)	$C_{11}$ (ГПа)	$C_{12}$ (ГПа)	$C_{44}$ (ГПа)	$B_0$ (ГПа)
0	58,61	10,54	10,36	26,56
10	131,72	24,96	15,40	60,54
20	171,01	44,25	17,96	87,78
30	210,06	66,022	20,01	112,47
40	238,52	102,51	20,56	147,84

$C$ , ГПа

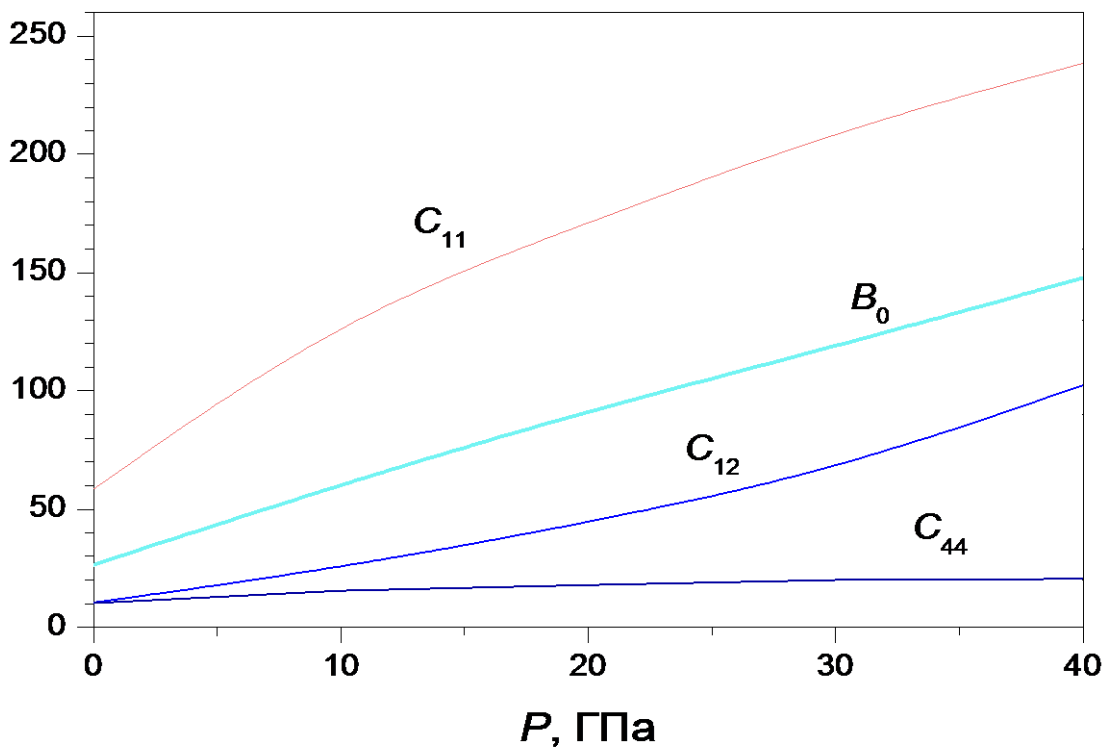


Рис. 7. Залежність пружних сталей  $\text{CsGeBr}_3$  від величини зовнішнього гідростатичного тиску.

Як впливає з розрахунків, пружні сталі  $C_{11}$  і  $C_{12}$  зі збільшенням прикладеного тиску помітно зростають, тоді як зростання сталої  $C_{12}$  є незначним. Значним чином збільшується також величина модуля всебічного тиску. Зауважимо, що механічна стабільність твердих тіл визначається відомим критерієм Борна

$$C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0. \quad (2.24)$$

Отже, кристали перовскіту  $\text{CsGeBr}_3$  є механічно стабільними для всіх значень тиску, для яких проводилися розрахунки, причому міцність матеріалу зі збільшенням тиску зростає в декілька разів. Пояснюється це зменшенням атомних віддалей при стисканні і відповідно утворенням сильніших зв'язків між атомами в кристалі.

Розрахунки пружних сталих кристалів перовскіту  $\text{CsSnBr}_3$  дозволяють зробити аналогічні висновки. Результати представлен в таблиці 5 та на рис. 8.

Таблиці 5

Пружні сталі  $\text{CsGeBr}_3$  для різних значень гідростатичного тиску

P (ГПа)	$C_{11}$ (ГПа)	$C_{12}$ (ГПа)	$C_{44}$ (ГПа)	$B_0$ (ГПа)
0	52,56	7,11	4,87	22,26
10	131,20	18,83	2,37	56,29
20	168,76	36,95	1,94	88,47
30	195,95	53,47	1,59	112,39
40	213,0	71,45	0,89	142,38

$C$ , ГПа

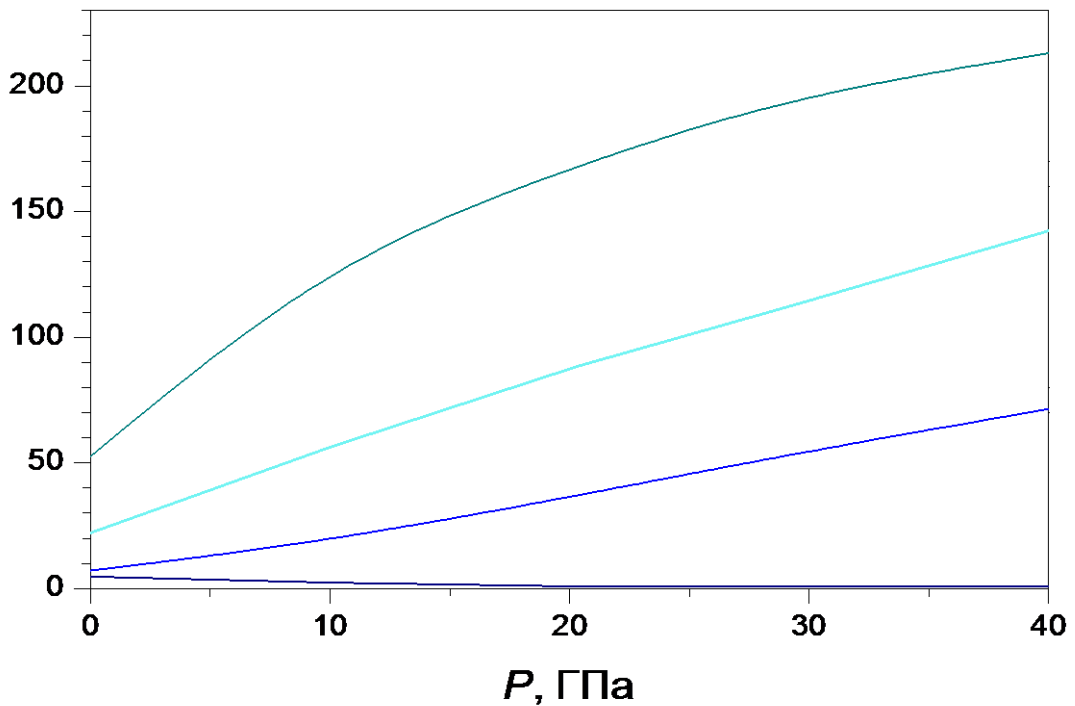


Рис. 8. Залежність пружних сталей  $CsSnBr_3$  від величини зовнішнього гідростатичного тиску.

Як і для кристалів  $CsGeBr_3$ , пружні сталі  $C_{11}$  і  $C_{12}$  зі збільшенням прикладеного тиску зростають, проте стала  $C_{44}$  залишається практично незмінною і навіть зменшується прямуючи до нуля (див рис. 8). Критерій Борна виконується для всіх тисків менших за 40 ГПа. Проте внаслідок зменшення константи  $C_{44}$  і переходу її значень у від'ємну область при тисках більших за 45 ГПа можна зробити висновок про втрату механічної стабільності даного перовскиту.

Відомо, що в залежності від здатності зазнавати пластичної деформації матеріали поділяються на пластичні та крихкі. Пластична деформація відрізняється від пружної тим, що залишається після зняття навантаження і такі матеріали називаються пластичними. Пластична деформація обумовлена

переміщенням атомів в кристалах на відносно великі відстані, Вона викликає зміни форми, структури і властивостей, але без макроскопічних порушень матеріалу. Матеріали, які руйнуються без поміної пластичної деформації, називаються крихкими. Відомим параметром, який вказує на те чи є матеріал пластичним або крихким є різниця пружних сталих  $C_{11} - C_{12}$ . Додатні значення цієї різниці означають, що матеріал виявляє пластичні властивості, тоді як від'ємні значення свідчать про крихкість кристалу. Проведені методом функціоналу густини розрахунки пружних сталих кристалів перовскітів дозволяють стверджувати, що для обох матеріалів  $C_{11} - C_{12} > 0$ , тобто дані кристали є пластичними. Зауважимо, що значення різниці  $C_{11} - C_{12}$  зі збільшенням прикладеного тиску зростає в декілька разів, що означає збільшенні пластичності кристалів під дією гідростатичного тиску.

## ВИСНОВКИ

1. Методом функціоналу густини проведено дослідження ряду структурних властивостей перовскитів  $\text{CsGeBr}_3$  та  $\text{CsSnBr}_3$ . Теоретично визначена стала кубічної ґратки ( $a=5,62 \text{ \AA}$  для  $\text{CsGeBr}_3$ ,  $a=5,90 \text{ \AA}$  для  $\text{CsSnBr}_3$ ) та модуль всебічного стиску ( $B = 26,38 \text{ ГПа}$  для  $\text{CsGeBr}_3$ ,  $B = 22,04 \text{ ГПа}$  для  $\text{CsSnBr}_3$ ) даних кристалів. Результати розрахунку непогано узгоджуються з відомими експериментальними даними.

2. Розраховано пружні константи  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  і  $C_{44}$  кубічних кристалів перовскитів  $\text{CsGeBr}_3$  та  $\text{CsSnBr}_3$ . Проаналізовано вплив гідростатичного тиску на пружні властивості кристалів та величину пружних констант. Розрахунки показують, що дані перовскити є механічно стабільними та пластичними, причому вказані характеристики зростають під дією гідростатичного тиску.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Yang S., Fu W., Zhang Z., Chen H., Li C.Z. Recent advances in perovskite solar cells: efficiency, stability and lead-free perovskite // *J. Mater. Chem. A*, –2017. – V.5. – P. 11462-11482.
2. Schileo G., Grancini G. Halide Perovskites: Current Issues and New Strategies to Push Material and Device Stability // *Journal of Physics: Energy*. – 2020. – V. 2, N 2. – P. 021005.
3. Aslihan B., et al. Toxicity of organometal halide perovskite solar cells // *Nature materials*. – 2016. –V.15, N.3. – p. 247.
4. Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. –V. N 17. – P. 6050–6051.
5. [1] Wei Z., Eperon G.E., Snaith H.J. Metal halide perovskites for energy applications // *Nature Energy*. – 2016. – V6. – p. 16048.
6. [2] Jian Y.W., Shi T., Yan Y. Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance // *Advanced Materials*. – 2014. – V26. – p. 4653-4658.
7. [1] Houari M., Bouadjemi B., Haid S. et al. Semiconductor behavior of halide perovskites  $AGeX_3$  (A = K, Rb and Cs; X = F, Cl and Br): first-principles calculations // *Indian. J. Phys.* – 2020. – V. 94. – p. 455-467.
8. [4] Huang L., Lambrecht W.R.L. Electronic band structure trends of perovskite halides: Beyond Pb and Sn to Ge and Si // *Physical Review B*. – 2016. – V.93, N.19. – p.123532.
9. Argaman N., Makov G. Density Functional Theory: An Introduction // *American Journal of Physics*. – 2000. – V. 68, N 1. – P. 69–79.
10. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev. B*. – 1964. – V. 136. – P. 864–B871.
11. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev. A*. – 1965. – V. 140. – P. 1133–A1138.



12. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V.77. – P. 3865–3868.
13. Giannozzi P., Barone P., Bonfà P., Brunato D., Car R., Carnimeo I., Cavazzoni C., de Gironcoli S., Delugas P., Ferrari Ruffino F., Ferretti A., Marzari N., Timrov I., Urru A., Baroni S. Quantum ESPRESSO toward the exascale // *J. Chem. Phys.* – 2020. – V. 152. – P. 154105.
14. Hamann D.R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials D. R. Hamann *Phys. Rev. // Phys. Rev.* – 2013. – V. 88. – P. 085117.
15. Perdew J.P., Ernzerhof M., Burke K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations // *J. Chem. Phys.* – 1996. – V. 105, N 22. – P. 9982–9985.
16. [101] Krishnamoorthy T. et al. Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications // *Journal of Materials Chemistry A.* – 2015. – V.3. –p. 23829-23832.
17. [102] Thiele, G., Rotter H.W., Schmidt K.D. Kristallstrukturen und Phasentransformationen von Caesiumtrihalogenogermanaten(II)  $\text{CsGeX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Wiley.* – 1987. – V. 545, N. 2. – p. 148-156.
18. [103] Sabba D., Mulmudi H.K., Prabhakar R.R., Rishnamoorthy T., Baikie T., Boix P.P., Mhaisalkar S., Mathews N. Impact of Anionic Br Substitution on Open Circuit Voltage in Lead Free Perovskite ( $\text{CsSnI}_{3-x}\text{Br}_x$ ) solar cells // *American Chemical Society.* – 2015. – V. 119, N. 4. – p. 1763-1767.
19. [200] Lin Z.-G., Tang L.C., Chou C.P. Study on mid-IR NLO crystals  $\text{CsGe}(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})_3$  // *Optical Materials.* – 2008. – V.31, N.1. – p. 28-34.