

Міністерство освіти і науки України
Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича

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

**РОЗРАХУНОК ЕЛЕКТРОННИХ І ОПТИЧНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЕРОВСКІТІВ CsSnBr₃ ТА CsGeBr₃
МЕТОДОМ DFT**

Кваліфікаційна робота

Рівень вищої освіти - перший (бакалаврський)

Виконав:

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

_____ **Коцур Любомир Вадимович**

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 електронних і оптичних властивостей твердих тіл. Даним методом розраховано електронний спектр перовскитів CsGeBr₃ і CsSnBr₃. Показано, що дані напівпровідники є прямозонними напівпровідниками. Мінімальне значення ширини забороненої зони спостерігається в точці *R* зони Бріллюена і дорівнює $E_g = 1,29$ eV для CsGeBr₃ і $E_g = 1,09$ eV CsSnBr₃. Розраховано та проаналізовано частотні залежності коефіцієнта поглинання показника заломлення та діелектричної функції перовскитів CsGeBr₃ і CsSnBr₃. Визначені області енергій, в яких частотні залежності коефіцієнта поглинання та показника заломлення набувають максимальних значень. Отримано значення діелектричної проникності та показника заломлення даних кристалів.

Ключові слова: DFT, перовскит, напівпровідник, CsGeBr₃, CsSnBr₃, зонна структура, ширина забороненої зони, показник заломлення, показник поглинання.

Анотація

The features of the DFT method for the calculation of the electronic and optical properties of solids are considered. The band structure of the CsGeBr₃ and CsSnBr₃ perovskites were studied by this method. It is shown that these semiconductors are straight-band semiconductors with a minimum band gap width at the *R* point of the Brillouin zone $E_g = 1.29$ eV for CsGeBr₃ and $E_g = 1.09$ eV CsSnBr₃. The frequency dependences of the dielectric function, refractive index and absorption coefficient of the CsGeBr₃ and CsSnBr₃ perovskites are calculated and analyzed. The energy regions in which these optical characteristics acquire maximum values are determined. The values of dielectric constant and refractive index of these crystals are obtained.

Ключові слова: DFT, perovskite, semiconductor, CsGeBr₃, CsSnBr₃, band structure, band gap, refractive index, absorption rate.

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

_____ Л.В. Коцур

ЗМІСТ

ВСТУП	4
Розділ 1. ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ФУНКЦІОНАЛУ ГУСТИНИ ДЛЯ РОЗРАХУНКУ ЕЛЕКТРОННИХ І ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІЧНИХ ТВЕРДИХ ТІЛ	5
1.1. Основи методу функціоналу густини.....	5
1.2. Теорема Хохенберга-Кона.....	8
1.3. Узагальнення на інші системи.....	10
1.4. Рівняння Кона-Шема. Модельна система.....	13
1.5. Варіаційний принцип Кона-Хохенберга.....	15
1.6. Обмінно-кореляційна енергія.....	18
1.7. Метод знаходження розв'язку рівняння Кона-Шема.....	19
Розділ 2. ЕЛЕКТРОННІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ CsGeBr₃ та CsSnBr₃	22
2.1 Визначення сталої ґратки та модуль всебічного стиску методом функціоналу густини.....	22
2.2 Електронний спектр CsGeBr ₃ та CsSnBr ₃	26
2.3 Оптичні властивості CsGeBr ₃ та CsSnBr ₃	29
ВИСНОВКИ	40
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	41
ДОДАТОК	43

ВСТУП

Перовскити, як сімейство матеріалів з поєднанням різних елементів, мають останнім часом численні практичні застосування в мікроелектроніці [1, 2]. Оксидні перовскити демонструють хороші діелектричні властивості, халькогенідні перовскити знаходять застосування як просвітлюючі покриття, датчики та пристрої перетворення світлової енергії в електричну, а галогенідні перовскити володіють хорошими фотонними властивостями і застосовуються в області твердотільного освітлення [3, 5].

У сонячній енергетиці перовскіту приділяється особлива увага, завдяки тому, що він дешевший у виготовленні ніж традиційний кремній. На даний час в багат шарових сонячних елементах на основі перовскіту коефіцієнт корисної дії перетворення сонячного світла на електрику досягає 26%. Але ефективність сонячних елементів – це не єдина область, де є можливості для вдосконалення. Щоб стати повністю безпечними для комерційного використання, перовскітні сонячні батареї не повинні містити свинець, який є у більшості з них. Тому важливим проривом у дослідженнях перовскіту є відмова від матеріалів на основі свинцю та пошук нових нетоксичних та більш стабільних матеріалів. Прогнозується, що використання перовскитів з кремнієм, германієм, станумом та галогеновим компонентом (бромом та/або йодом) має хороші перспективи для створення високоефективних сонячних батарей. Заміна кремнію в сонячних батареях, швидше за все, буде поступовою, адже перовскіт найчастіше використовується в парі з ним у сонячних тандемних елементах. У таких пристроях шар перовскіту наноситься поверх шару кремнію, і ці два матеріали працюють разом, щоб перетворювати на електрику більше фотонів, ніж кожен окремо.

З огляду на широке практичне застосування експериментальному та теоретичному дослідженню властивостей кристалів та плівок перовскитів на основі нетоксичних компонентів приділяється останнім часом значна увага [6-

8]. В даній роботі представлено результати теоретичних досліджень методом функціоналу густини електронних та оптичних властивостей галогенідних перовскитів CsGeBr_3 та CsSnBr_3 . Метод функціоналу густини на даний час є найбільш достовірним методом моделювання різноманітних властивостей матеріалів [11]. Розрахунки даним методом можуть передувати експериментальним дослідження і дозволяють передбачити ряд важливих для практичних застосувань властивостей матеріалів.

Електронний спектр носіїв заряду визначає основні фізичні властивості напівпровідникового матеріалу. В роботі значна увага приділяється розрахунку електронного спектру перовскитів, на основі якого проводиться дослідження ряду оптичних властивостей матеріалів, таких як частотна залежність дійсної та уявної частини діелектричної функції. Розрахунки повної енергії елементарної комірки перовскитів методом функціоналу густини та їх електронного спектру проведені з використанням програмного пакету Quantum ESPRESSO [2]. В даному програмному пакеті як базис використовують плоскі хвилі, а для опису властивостей електронів використовують псевдопотенціали. Дана програма є потужним інструментом для розрахунку властивостей багатоелектронних систем і дозволяє використовувати для опису електро-іонних кореляцій гібридні функціонали, що є особливо важливим для правильного розрахунку зонної структури напівпровідника та величини ширини забороненої зони. HSE06.

РОЗДІЛ 1. ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ФУНКЦІОНАЛУ ГУСТИНИ ДЛЯ РОЗРАХУНКУ ЕЛЕКТРОННИХ І ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІЧНИХ ТВЕРДИХ ТІЛ.

1.1. Основи методу функціоналу густини.

Основні ідеї методу функціоналу густини (Density functional theory) ґрунтуються на факті, що найважливіші властивості системи взаємодіючих частинок можуть бути виражені за допомогою функціоналу електронної густини $n(r)$. Ця скалярна функція трьох змінних визначає практично всю інформацію про основний стан системи. Існування такого функціоналу для багатоелектронної системи, яка знаходиться при нульовій температурі, вперше було доведено в роботі Кона і Хоенберга [8]. В роботі Мерміна доведення теореми типу Кона і Хоенберга поширені на системи при довільній температурі [8]. Однак в цих роботах не містилось конкретного способу побудови такого функціоналу. Практичний спосіб побудови функціоналу густини показаний в роботі Кона і Шема [8]. З того часу з'явилося велике число публікацій, в яких виконано побудову функціоналу густини і на її основі виконані розрахунки конкретних фізичних систем. Для більш поглибленого вивчення методу функціоналу густини слід звернутися до монографій та оглядових статей.

Метод Томаса-Фермі можна вважати попередником методу Кона-Шема, оскільки тут вперше вказано про можливість опису властивостей взаємодіючих частинок на мові електронної густини [8]. Розглянемо спочатку ідею методу Томаса-Фермі. В основі методу полягає допущення про те, що кінетична енергія взаємодіючих електронів які рухаються в зовнішньому полі, може бути апроксимована виразом, який справедливий для вільних електронів:

$$\frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int dr (n(r))^{5/3}. \quad (1.1)$$

Зауважимо, що вибрана атомна система одиниць, коли довжина вимірюється в борівських радіусах: $a = h^2 / me^2$, а енергія в одиницях: e^2 / a .

Комбінуючи вирази, можна отримати [8]:

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int dr (n(r))^{5/3} + \int dr v_{ext}(r) n(r) + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}. \quad (1.2)$$

Необхідно врахувати умову, яка фіксує число частинок в системі:

$$\int dr n(r) = N. \quad (1.3)$$

Щоб провести варіювання по густині вводиться множник Лагранжа. З цією метод формують функціонал:

$$\Omega_{TF}[n] = E_{TF}[n] - \mu (\int dr n(r) - N). \quad (1.4)$$

Проваріювавши функціонал, отримуємо:

$$\int dr \left\{ \frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} + v(r) - \mu \right\} \delta n(r) = 0, \quad (1.5)$$

де

$$v(r) = v_{ext}(r) + \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} \quad (1.6)$$

є повний потенціал, в якому рухається електрон. Тут другий доданок обумовлено рештою електронів (самоузгоджене поле).

Умова стаціонарності дозволяє записати:

$$\frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} (n(r))^{2/3} + v(r) - \mu = 0. \quad (1.7)$$

Цей вираз можна записати у такому вигляді:

$$n(r) = \left(\frac{2}{(3\pi^2)^{2/3}} (\mu - v(r)) \right)^{3/2}. \quad (1.8)$$

Якщо уявити електрон, який рухається у зовнішньому самоузгодженому полі $v(r)$ і вважати, що справедливим є квазікласичне приближення і статистика Фермі, то можна отримати формулу (1.8). З іншого погляду, самоузгоджене поле підпорядковується рівнянню Пуассона, розв'язок якого якраз і є формула (1.6). Якщо ж густина електронів знайдена і задано зовнішній потенціал, то можна отримати енергію електронного газу та інші характеристики.

Теорія Томаса-Фермі була доопрацьована за різними напрямками: 1) були враховані квантові поправки; 2) обмінні ефекти; 3) кінцеві температури. Оскільки метод Томаса-Фермі ґрунтується на квазікласичному приближенні, він не може претендувати на послідовний опис реальних систем.

1.2. Теорема Хюенберга-Кона.

Теорія Томаса-Фермі вказує на одну важливу властивість взаємодіючого електронного газу: середня енергія визначається тільки густиною $n(r)$. Звісно, вираз (1.2) є приблизним, але можна вважати, що така ж властивість буде справедлива і в більш загальному випадку. Теорема Кона і Хюенберга встановлюють точну відповідність між електронною густиною, зовнішнім потенціалом і хвильовою функцією [].

Теорема 1. Для будь-якої системи взаємодіючих електронів, які знаходяться в зовнішньому потенціалі $v_{ext}(r)$, потенціал $v_{ext}(r)$ визначається однозначно (з точністю до константи) електронною густиною основного стану $n(r)$. В умовах теореми, мова йде про систему взаємодіючих електронів:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}. \quad (1.9)$$

Перший доданок описує кінетичну енергію електронів, другий – енергію електронів у зовнішньому полі, а останній описує взаємодію електронів між собою. Зручно використати метод вторинного квантування, визначивши ферміонні оператори народження і знищення:

$$\hat{\Psi}(r) = \sum_{i\sigma} \hat{c}_{i\sigma}(r), \quad \hat{\Psi}^+(r) = \sum_{i\sigma} \hat{c}_{i\sigma}^+ \Psi_{i\sigma}^*(r), \quad (1.10)$$

де, $\hat{c}_{i\sigma}^+$ і $\hat{c}_{i\sigma}$ – відповідно оператори народження і знищення, які підпорядковуються антикомутаційним співвідношенням:

$$\hat{c}_{i\sigma} \hat{c}_{i'\sigma'}^+ + \hat{c}_{i'\sigma'}^+ \hat{c}_{i\sigma} = \delta_{ii'} \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (1.11)$$

Гамільтоніан (1.9) можна записати у вигляді:

$$H = T + V_{ext} + U, \quad (1.12)$$

де,

$$T = \frac{1}{2} \int dr \nabla \hat{\Psi}^+(r) \nabla \hat{\Psi}(r), \quad (1.13)$$

$$V_{ext} = \int dr v_{ext}(r) \hat{\Psi}^+(r) \hat{\Psi}(r), \quad (1.14)$$

$$U = \frac{1}{2} \int dr dr' \hat{\Psi}^+(r') \hat{\Psi}^+(r) \frac{1}{|r-r'|} \hat{\Psi}(r) \hat{\Psi}(r'). \quad (1.15)$$

Електронна густина визначається усередненням оператора густини $\hat{\Psi}^+(r) \hat{\Psi}(r)$ за основним станом ψ , співвідношенням:

$$n(r) = \langle \psi | \hat{\Psi}^+(r) \hat{\Psi}(r) | \psi \rangle. \quad (1.16)$$

Середню енергію можна розрахувати виходячи, використовуючи вираз [8]:

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | (V + T + U) | \psi \rangle = \\ &= \int dr v_{ext}(r) n(r) + \langle \psi | T + U | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (1.17)$$

Розглянемо коротко доведення теореми, яке проводиться від протилежного. Нехай, $(n)r$ – густина N електронів в потенціалі v_{ext}^1 , з відповідною функцією ψ^1 і середньою енергією E^1 . Тоді,

$$\begin{aligned} E^1 &= \langle \psi^1 | H^1 | \psi^1 \rangle = \int dr v_{ext}^1(r) n(r) + \\ &+ \langle \psi^1 | (T + U) | \psi^1 \rangle. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Де, H^1 – повний гамільтоніан системи в потенціалі v_{ext}^1 . Нехай тепер існує другий потенціал v_{ext}^2 , який недорівнює $v_{ext}^1 + const$, і відповідає хвильовій функції ψ^2 , яка дає ту ж саму густину $n(r)$. Тоді,

$$E^2 = \langle \psi^2 | H^2 | \psi^2 \rangle = \int dr v_{ext}^2(r) n(r) + \langle \psi^2 | (T + U) | \psi^2 \rangle. \quad (1.19)$$

Так як ψ^1 передбачається невиродженою, варіаційний принцип дає для ψ^1 наступну оцінку:

$$\begin{aligned} E^1 &= \langle \psi^1 | H^1 | \psi^1 \rangle = \int dr v_{ext}^1(r) n(r) + \langle \psi^1 | (T + U) | \psi^1 \rangle = \\ &= E^2 + \int dr [v_{ext}^1(r) - v_{ext}^2(r)] n(r). \end{aligned} \quad (1.20)$$

Таким чином, отримаємо:

$$E^2 = \langle \psi^1 | H^2 | \psi^1 \rangle = E^1 + \int dr [v_{ext}^2(r) - v_{ext}^1(r)] n(r). \quad (1.21)$$

Складаючи вирази (20) і (21), будемо мати:

$$E^1 + E^2 < E^1 + E^2. \quad (1.22)$$

В результаті наведених міркувань, можна зробити висновок, що припущення щодо існування другого потенціалу v_{ext}^2 , який недорівнює $v_{ext}^1 + const$, і відповідає тій же самій густині (n), є неправильне.

Теорема II. Існує універсальний функціонал $E[n]$ електронної густини, справедливий для будь-якого зовнішнього потенціалу $v_{ext}(r)$. Для деякого цілком визначеного зовнішнього потенціалу $v_{ext}(r)$ екстремум $E[n]$ досягається для електронної густини основного стану $n(r)$.

Згідно першій теоремі Кона-Хоенберга є взаємно однозначна відповідність між зовнішнім потенціалом і густиною електронів. Для таких систем електронна густина однозначно визначає довільний функціонал від густини, наприклад, середню енергію $E[n]$. Так як всі властивості однозначно визначаються густиною, то існує функціонал:

$$E_{\text{HK}}[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int dr v_{\text{ext}}(r)n(r), \quad (1.23)$$

або

$$E_{\text{HK}}[n] = F_{\text{HK}}[n] + \int dr v_{\text{ext}}(r)n(r), \quad (1.24)$$

де,

$$F_{\text{HK}}[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n]. \quad (1.25)$$

Функціонал $F_{\text{HK}}[n]$ визначається всіма внутрішніми властивостями системи: кінетичною енергією і взаємодією електронів.

1.3. Узагальнення на інші системи.

Теореми Кона і Хоенберга дозволяють розділити функціонал середньої енергії $E_{\text{HK}}[n]$ на дві складові:

$$E_{\text{HK}}[n] = F_{\text{HK}}[n] + \int dr v_{\text{ext}}(r)n(r). \quad (1.26)$$

Перша з них – універсальний функціонал $F_{\text{HK}}[n]$, який визначається внутрішніми властивостями системи: кінетичною енергією і взаємодією електронів, а $\int dr v_{\text{ext}}(r)n(r)$ – описує взаємодію електронів із зовнішнім полем.

Розгляд проводиться при нульовій температурі. Якщо включити взаємодію, то отримується вироджений Фермі-газ при кінцевій температурі. Виникає питання: чи можна узагальнити проведені дослідження на випадок взаємодіючих електронів при кінцевих температурах?

Виходячи з великого канонічного розподілу, термодинамічний потенціал можна представити у вигляді виразу [8]:

$$\Omega[n] = F_{\text{HK}}[n] + \int dr v_{\text{ext}}(r)n(r), \quad (1.27)$$

мінімум якого визначає рівноважну електронну густину, однозначно зв'язану із зовнішнім потенціалом. Щоб показати це, термодинамічний потенціал потрібно виразити через матрицю густини ρ :

$$\Omega[n] = Tr \rho \left(H - \mu N + \frac{1}{\beta} \ln \rho \right), \quad (1.28)$$

мінімум якого дає рівноважний розподіл:

$$\rho_0 = \frac{e^{-\beta(H-\mu N)}}{Tr e^{-\beta(H-\mu N)}}, \quad (1.29)$$

а електронна густина визначається виразом:

$$n(r) = Tr \rho_0 \hat{\psi}^+(r) \hat{\psi}^+(r). \quad (1.30)$$

Зазначимо, що для термодинамічного потенціалу справедлива нерівність:

$$\Omega[\rho] \geq \Omega[\rho_0], \rho \neq \rho_0. \quad (1.31)$$

Доведемо тепер теорему Кона-Хоенберга-Мерміна. Схема доведення абсолютно аналогічна доведенню теореми Кона-Хоенберга, тому відзначимо лише найбільш важливі моменти. Діємо за аналогією: нехай $n(r)$ густина N електронів в потенціалі v_{ext}^1 , з відповідною матрицею ρ^1 і потенціалом Ω^1 . Тоді:

$$\begin{aligned} \Omega^2 &= Tr \rho^2 \left(H^2 - \mu N + \frac{1}{\beta} \ln \rho^2 \right) < Tr \rho^1 \left(H^2 - \mu N + \frac{1}{\beta} \ln \rho^1 \right) = \\ &= \Omega^1 + \int dr (v_{ext}^2(r) - v_{ext}^1(r)) n(r), \end{aligned} \quad (1.32)$$

Розмірковуючи у зворотньому порядку, можна отримати обернену нерівність, які в сукупності призводять до протиріччя:

$$\Omega^1 + \Omega^2 < \Omega^1 + \Omega^2. \quad (1.33)$$

Отже, можна зробити висновок про однозначний зв'язок між густиною електронів і зовнішнім потенціалом. Також важливо, що проведені вище

міркування встановлюють зв'язок між густиною частинок і відповідною матрицею густини $n \leftrightarrow \rho_0$. Звідси можна зробити (по аналогії зі попередньою теоремою Кона-Хоенберга) висновок про існування універсального функціоналу:

$$F[n] = \text{Tr} \rho_0 \left(T + U + \frac{1}{\beta} \ln \rho_0 \right). \quad (1.34)$$

Теорема Кона-Хоенберга може бути узагальнена на випадок систем, що володіють набором хвильових функцій основного стану, тобто, для вироджених систем [8]. Важливе значення має опис електронів у феромагнітних металах, де є поляризація за спіном. Для системи, поляризованої за спіном, слід розглядати дві групи електронів з густинами n_{\uparrow} і n_{\downarrow} . Подібну теорему можна також довести і для надпровідників.

Є також узагальнення теорії Кона-Хоенберга на випадок систем, які знаходяться у зовнішніх полях: електричному і магнітному. Особливість в присутності тут магнітного поля полягає в тому, що крім скалярного потенціалу необхідно ввести векторний потенціал. В цьому випадку встановлюється однозначна відповідність між двома парами змінних: скалярним потенціалом і густиною електронів, і векторним потенціалом, і струмом. Розвинута за даною схемою теорія може бути застосована для розрахунку магнітного відгуку багатоелектронних систем.

1.4. Рівняння Кона-Шема. Модельна система.

Доведені у попередньому розділі теореми мають важливе значення, проте вони не дають практичні методи для обчислення спостережуваних величин. Вигляд функціоналу Кона-Хоенберга можна встановити тільки для невзаємодіючого газу або для системи частинок, що описуються у наближенні Томаса-Фермі. Практичного значення метод набув тільки після того, як Кон і Шем запропонували підхід для обчислення функціоналу густини. Ідея

полягала у тому, щоб замінити істинний функціонал на функціонал допоміжної системи вільних частинок. Це рівняння і стало основою для успішних розрахунків електронної структури конденсованих систем.

Ідея Кона та Шема полягає у заміні гамільтоніана складної системи (1.9) на систему, для якої функціонал густини може бути обчислений у явному вигляді. Відмітимо, що цей пункт є найслабшим місцем у теорії, оскільки виконати такі обчислення не завжди можливо. Спочатку обговоримо ситуацію, коли основний інтерес викликає основний стан. Цей випадок є найбільш зрозумілим. Потім буде показано що, власне, і спектр збуджень може бути виражений через електронну густину, що належить до основного стану.

Підхід Кона-Шема ґрунтується на двох припущеннях:

1. Точна електронна густина основного стану можна замінити на густину вільних частинок допоміжної системи;

2. Допоміжний гамільтоніан вибирається таким чином, щоб він мав звичайну кінетичну енергію та ефективний локальний потенціал, який відповідальний за кулонівську взаємодію, кореляцію та обмін.

Розглянемо простий прикладу з використанням наближення Хартрі. У цьому наближенні кожен електрон рухається в ефективному одночастковому потенціалі:

$$v_H(r) = -\frac{Y}{r} + \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|}, \quad (1.35)$$

де перший доданок описує потенціал ядра із зарядом Y (в атомних одиницях), а другий – потенціал, обумовлений іншими електронами з густиною $n(r)$. Таким чином хвильова функція кожного електрона підпорядковується рівнянню:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(r)\right)\psi_j(r) = \varepsilon_j\psi_j(r), \quad (1.36)$$

де індекс j означає просторові індекси і спін. Середня густина електронів визначається виразом:

$$n(r) = \sum_j |\psi_j(r)|^2, \quad (1.37)$$

де індекс j пробігає по всіх станах, які заповнені електронами згідно з принципом Паулі. Рівняння (1.35)-(1.37) називаються рівняннями самоузгодженого поля або рівняння Хартрі.

Рівняння (1.36) має вигляд одночасткового рівняння Шредінгера для невзаємодіючих електронів, які рухаються у зовнішньому полі $v_H(r)$. Тепер можна застосувати ідею Кона-Хоенберга для такої системи. Функціонал Кона-Хоенберга запишемо у вигляді:

$$E_{\text{HK}}[n] = T_s[n] + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + \int dr v_{\text{ext}}(r)n(r), \quad (1.38)$$

де перший доданок $T_s[n]$ – кінетична енергія однакових електронів з густиною $n(r)$, яка відповідає енергії основного стану. Варіюючи співвідношення (1.38) за густиною, ми отримаємо:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + v_{\text{ext}}(r) - \varepsilon = 0, \quad (1.39)$$

де введено множник Лагранжа, яких зв'язаний зі збереженням числа частинок. Другий і третій доданок є якраз ефективний потенціал типу (1.35) (якщо покласти $v_{\text{ext}}(r) = -\frac{Y}{r}$) і рівняння (1.36) при умові (1.37). Таким чином, екстремум функціоналу Кона-Хоенберга при відповідному виборі кінетичної енергії призводить до того ж результату що й теорія Хартрі.

1.5 Варіаційний принцип Кона-Хохенберга.

Розглянемо знову систему взаємодіючих електронів, дещо переформулювавши варіаційний тип. Рівняння Шредінгера можна отримати з варіаційного принципу [8]:

$$E[\psi] = \langle \psi | H | \psi \rangle, \quad (1.40)$$

при умові, що варіаційна функція нормована умовою: $\langle \psi | \psi \rangle = 1$. Згідно Кону-Хоенбергу, функція основного стану однозначно зв'язана з густиною електронів, оскільки ми маємо відображення [6]:

$$\begin{array}{ccc} v_{ext} & \Leftarrow & n(r) \\ \Downarrow & & \Uparrow \\ \psi & \Rightarrow & \psi_{gs} \end{array}$$

Тут ψ_{gs} – хвильова функція основного стану.

Таким чином, процедуру варіювання зручно розбити на два етапи. Оскільки пробна функція ψ зв'язана з густиною $n(r)$, то на першій стадії фіксуємо $n(r)$ і будемо варіювати функціонал відносно хвильової функції; назвемо її $\psi[n]$:

$$E[n] = \min_{\psi} \langle \psi[n] | H | \psi[n] \rangle. \quad (1.41)$$

На другому етапі проваріюємо $E[n]$ відносно n . Тим самим ми отримаємо функціонал Кона-Шема, виражений через густину, відповідну основному стану.

Для виведення рівняння Кона-Шема з урахуванням вище сформульованих теорем, перепишемо функціонал для середньої енергії у вигляді:

$$\begin{aligned} E[n] &= \langle \psi[n] | (\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext}) | \psi[n] \rangle = T + U + V_{ext} = \\ &= T_s + V_H + V_{ext} + (T - T_s + U - V_H) \end{aligned} \quad (1.42)$$

Останній доданок називається обмінно-кореляційною енергією (exchange-correlation):

$$V_{XC} = (T - T_s + U - V_H). \quad (1.43)$$

Вирза (1.43) представляє собою суму двох доданків: перший – це різниця кінетичної енергії взаємодіючих і енергії вільних частинок, а другий – різниця точної енергії кулонівської взаємодії і енергії Хатрі.

Перш ніж переходити до конкретних розрахунків, функціонал Кона-Шема записують у вигляді, який підкреслює функціональну залежність окремих доданків:

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + V_H[n] + V_{ext}[n] + V_{XC}[n]. \quad (1.44)$$

Ланцюжок співвідношень, наведених нижче, дозволяє здійснити варіювання:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_{i\sigma}(r)} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_{i\sigma}(r)} + \left[\frac{\delta V_H}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{XC}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \psi_{i\sigma}(r)} = 0. \quad (1.45)$$

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_{i\sigma}(r)} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_{i\sigma}(r), \quad \frac{\delta n(r)}{\delta \psi_{i\sigma}(r)} = \psi_{i\sigma}(r). \quad (1.46)$$

Умову нормування можна врахувати, ввівши множник Лагранжа ($\varepsilon_{i\sigma}$). Складаючи всі вирази разом, отримуємо рівняння рівняння Кона-Шема:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_{i\sigma}(r) + v_{KS}(r) \psi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(r), \quad (1.47)$$

Де потенціал Кона-Шема визначається виразом:

$$v_{KS}(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{XC}(r), \quad (1.48)$$

$$v_H(r) = \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|}, \quad (1.49)$$

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta V_{XC}}{\delta n(r)}, \quad (1.50)$$

$$n(r) = \sum_{i\sigma} |\psi_{i\sigma}(r)|^2. \quad (1.51)$$

Рівняння (1.47) (насправді це система рівнянь) і є відоме рівняння Кона-Шема. Як видно, воно має вигляд одночасткового рівняння Шредінгера для частинки, яка рухається в самоузгодженому потенціалі, структуру якого видно з виразу (1.48). Відмінність перших двох доданків, які визначають потенціал, від рівня Хартрі полягає в обмінно-кореляційному потенціалі, а також в інтерпретації власного значення $\varepsilon_{i\sigma}$.

Рівняння Кона-Шема може розглядатися як формальне узагальнення теорії Хартрі. Якщо точний вираз для обмінно-кореляційної енергії був би

відомий, то опис багатоелектронних ефектів був би точним. Ми бачимо яку важливу роль відіграє обмінно-кореляційний потенціал в даній теорії, тому більш детально розглянемо його структуру.

1.6 Обмінно-кореляційна енергія.

Теорія Кона-Шема була представлена як формальна математична концепція, яка показує можливість виразити функціонал Кона-Шема через електронну густину. Але насправді явний вираз для кореляційної енергії невідомий. Як виявилось, для обмінно-кореляційної енергії можна знайти вдалу апроксимацію, яка і обумовлює успіх теорії Кона-Шема в практичному застосуванні.

Найбільш проста – це так звана наближення локальної густини (Local-density approximation або LDA). Дане наближення для кореляційної енергії означає, що:

$$V_{xc}^{LDA} = \int dr v_{xc}(n(r))n(r), \quad (1.52)$$

де $v_{xc}(n)$ – обмінно-кореляційна енергія на одну частинку однорідного електронного газу. Обмінна частина енергії для однорідного газу може бути розрахована і в атомних одиницях має вигляд:

$$v_x(n) = -\frac{0.458}{r_s(n)}, \quad (1.53)$$

де $r_s(n) = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3}$.

Кореляційна частина енергії для однорідного газу була розрахована Е.П. Вігнером [8].

$$v_c(n) = -\frac{0.44}{r_s(n)+7.8}. \quad (1.54)$$

Інтерполяційна формула

$$v_{xc}(n) = -\frac{1.222}{r_s(n)} - 0.0661n \left(1 + \frac{11.4}{r_s(n)}\right) \quad (1.55)$$

дозволяє отримати вираз для обмінно-кореляційної енергії, який справедливий при довільній густині. Цей вираз був перевірений прямим розрахунком методом Монте-Карло. Він справедливий з точністю до $\pm 1\%$.

Існує велика кількість робіт в яких були запропоновані численні узагальнення і удосконалення наближення локальної густини [8]. Коротко перерахуємо основні підходи:

1) Отримано вираз для обмінно-кореляційної енергії, який більш точно враховує розподіл електронної густини для так званої обмінно-кореляційної дірки. В цьому підході вводяться парні кореляційні функції за певних припущень;

2) Побудована теорія, яка враховує неоднорідний розподіл електронної густини, або так зване узагальнене градієнтне наближення (generalized gradient approximation- GGA). В цьому підході вираз для обмінно-кореляційної енергії записується як розклад за похідними градієнта густини. Вираз для розкладу вигляд:

$$V_{xc}^{GGA} = V_{xc}^{LDA} + \int dr f(n(r), |\nabla n(r)|)n(r), \quad (1.56)$$

де $f(n(r), |\nabla n(r)|)$ – функція, для якої отриманий наближений вираз.

1.7. Метод знаходження розв’язку рівняння Кона-Шема.

Рівняння Кона-Шема дозволяє знайти електронну густину та енергію основного стану багатоелектронної системи в рамках одночасткової системи рівнянь (1.47). Наведемо схему знаходження розв’язку рівняння у випадку, коли електрони формально розбиті на дві розділені за спіном підгрупи (рис. 1).

1) Спочатку задається деяка густина (“початкова” або initial guess):

$$n(r).$$

Self-Consistent Kohn-Sham Equations

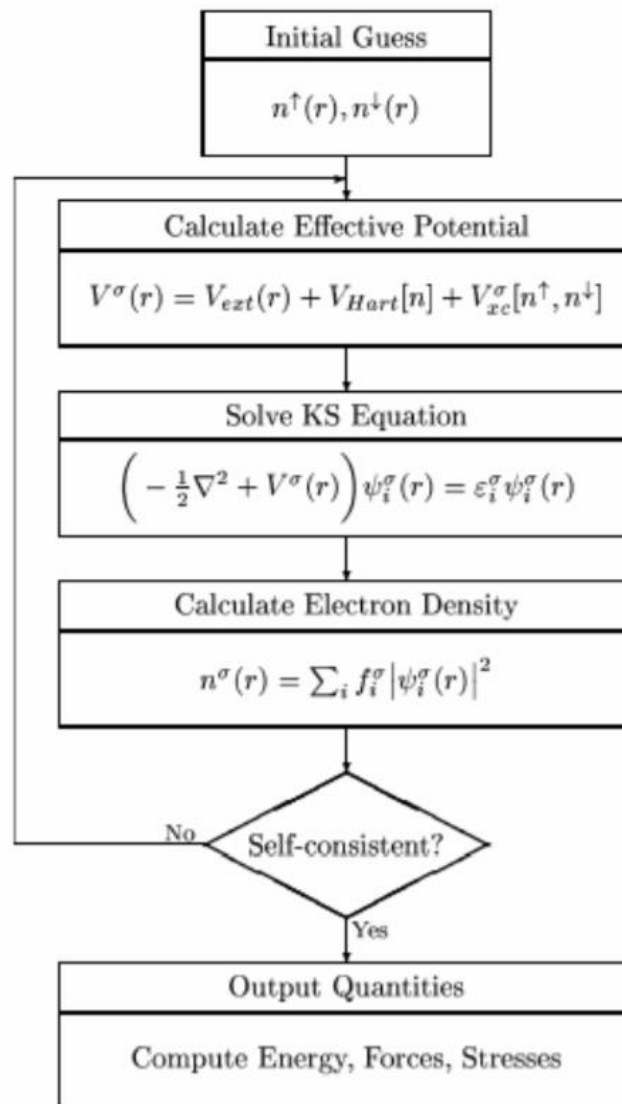


Рис. 1. Блок схема інтегрування рівняння Кона-Шема. На першому етапі задається затравна густина заряду, далі обчислюється самоузгоджений потенціал, потім вирішується рівняння Кона-Шема, рішення якого дозволяє знайти уточнене значення електронної густини. Далі процедура повторюється поки не буде досягнута збіжність. Отримані значення густини та енергій використовуються для розрахунку спостережуваних показників системи.

2) На наступному кроці розраховується потенціал, наприклад, за формулами типу:

$$v_{KS}(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r), \quad v_H = \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|}$$

$$v_{xc}(n) = -\frac{1.222}{r_s(n)} - 0.0661n \left(1 + \frac{11.4}{r_s(n)}\right).$$

3) Потім знаходиться хвильова функція $\psi_{i\sigma}$ і енергії $\varepsilon_{i\sigma}$ згідно (1.47).

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_{i\sigma}(r) + v_{KS}(r)\psi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma}\psi_{i\sigma}(r).$$

4) На наступному етапі знаходять уточнене значення електронної густини

$$n(r) = \sum_{i\sigma} |\psi_{i\sigma}(r)|^2.$$

Далі процедуру повторюють, поки не будуть виконані певні критерії збіжності (рис 1). Схематично, процес ітерацій виглядає так:

$$n_0 \rightarrow V_1 \rightarrow n_1 \rightarrow V_2 \rightarrow \dots n_i \rightarrow V_{i+1} \rightarrow \dots$$

Методом контролю даного ітераціонного процесу є збіжність функціоналу повної енергії. За обчисленими значеннями густини здійснюється розрахунок спостережуваних характеристик системи.

РОЗДІЛ 2. ЕЛЕКТРОННІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ CsGeBr_3 та CsSnBr_3 .

2.1. Визначення сталої ґратки та модуль всебічного стиску методом функціоналу густини.

Перовскити CsGeBr_3 та CsSnBr_3 , як свідчать численні експериментальні дослідження, мають переважно кубічну кристалічну ґратку з 5 атомами в елементарній комірці – по одному атому Cs і Ge (Sn) та три атоми Br [8, 18]. Таким перовскитам відповідає просторова група $Pm\bar{3}m$. В елементарній комірці атоми займають такі позиції : Ge(Sn): $a(0, 0, 0)$; Cs: $a(0.5, 0.5, 0.5)$ і Br: $a(0, 0.5, 0)$, де a – стала кубічної ґратки. В результаті кожний атома цезію оточений є 12 атомами Br. Оточенням кожного атома Ge(Sn) є 6 атомів Br. Щодо найближчого оточення атомів Br, то його складає чотири атоми Cs і два атоми Ge(Sn). Кристалічна структура перовскитів наведена на рис. 2.

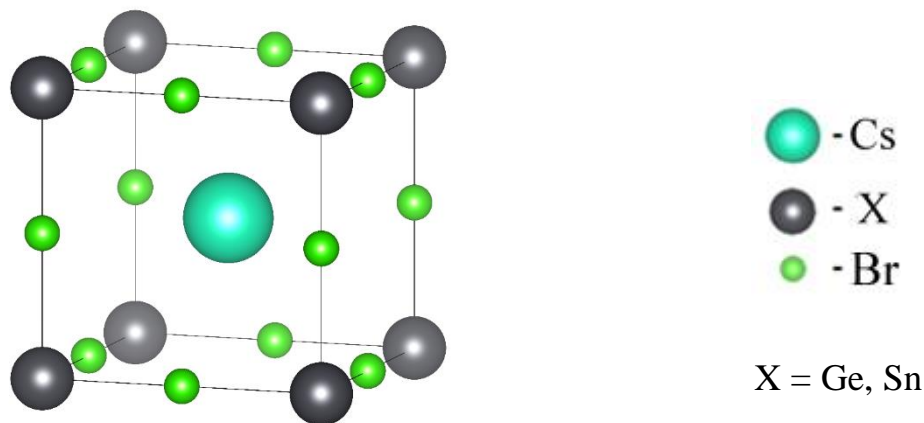


Рис. 1. Елементарна комірка кристалів перовскитів CsGeBr_3 та CsSnBr_3 .

Для визначення кристалічної структури кристалу з кубічною ґраткою достатньо визначити лише величину ребра куба, тобто сталу ґратки. Змінюючи величину ребра кубу, таким чином, щоб відносно розташування

атомів залишалося незмінним, та розраховуючи для кожного значення сталої ґратки повну енергію, можна отримати залежність повної енергії елементарної комірки від величини сталої ґратки чи об'єму елементарної комірки. Аналіз даної залежності на мінімум дозволяє визначити величину сталої ґратки.

Розрахунок повної енергії $E_{\text{пов}}$ елементарної комірки кристалу проводився методом функціоналу густини для заданого розташування атомів (для кристалу перовскитів CsGeBr_3 , CsSnBr_3 – одного атома цезію і германію (стануму) та трьох атомів броду) для різних значень сталої ґратки a кристалу. Отримана залежність для CsGeBr_3 представлена на рис. 2, а для CsSnBr_3 — на рис. 3.

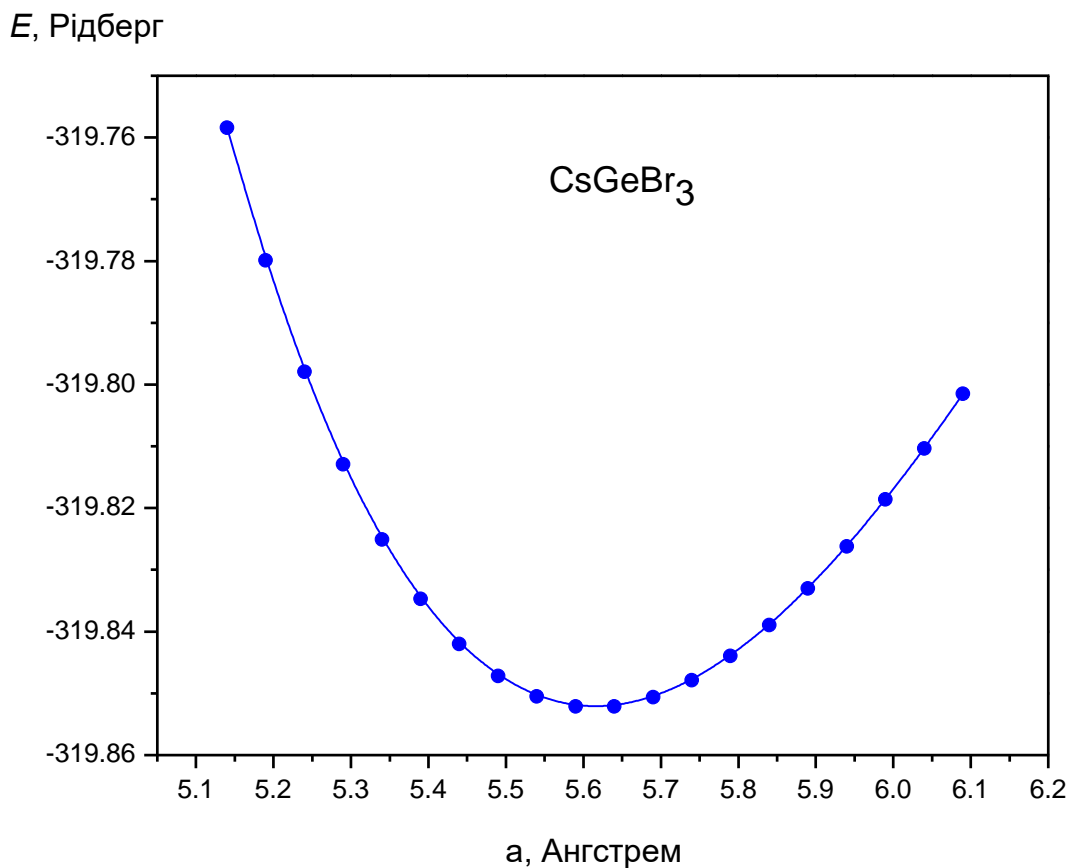


Рис. 2. Повна енергія елементарної комірки кристалу CsGeBr_3 в залежності від сталої ґратки. Суцільна лінія — залежність енергії, отримана з рівняння стану Берча-Мурнагана.

Як впливає з рисунків, мінімум повної енергії $E_{\text{пов}}(a)$ для кристалів перовскиту CsGeBr_3 спостерігається для значення сталої ґратки $a = 5,62 \text{ \AA}$, а для кристалів CsSnBr_3 для $a = 5,90 \text{ \AA}$. Це і є теоретично розраховані методом функціоналу густини значення сталих ґратки цих кристалічних структур.

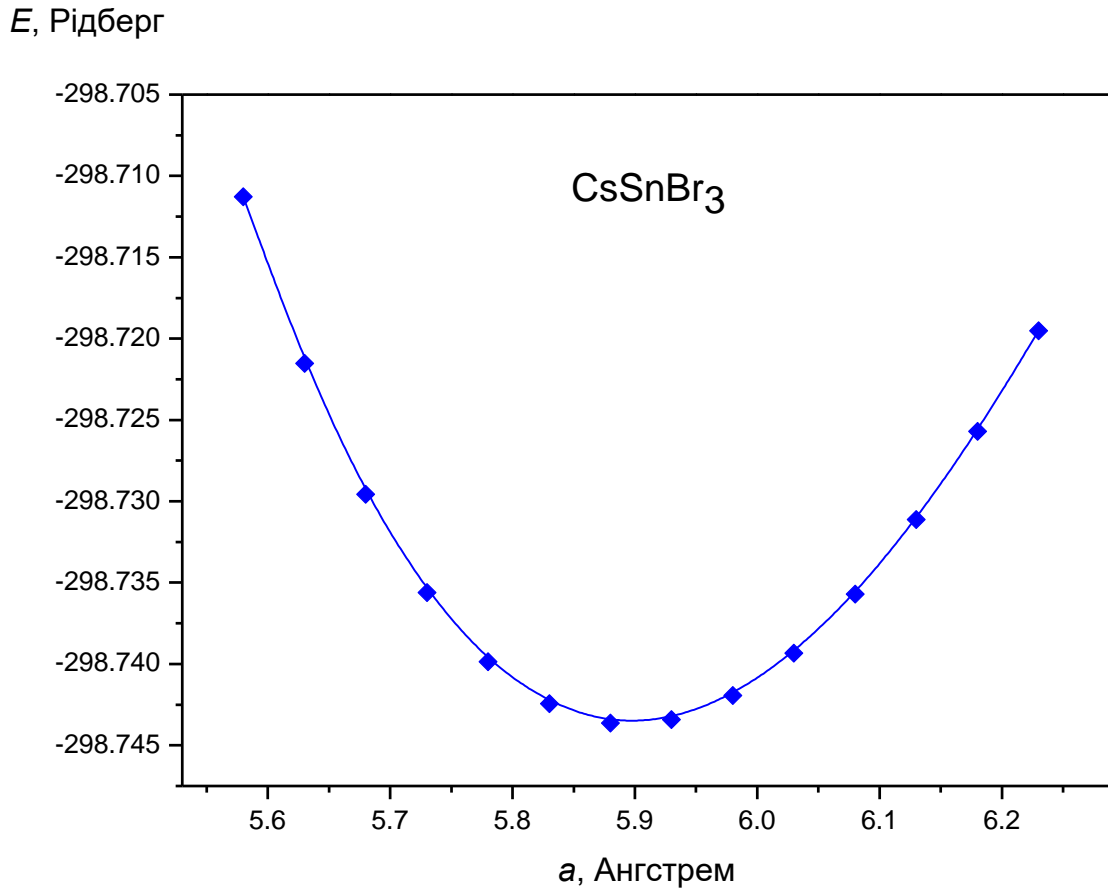


Рис. 3. Повна енергія елементарної комірки кристалу CsSnBr_3 в залежності від сталої ґратки. Суцільна лінія — залежність енергії, отримана з рівняння стану Берча-Мурнагана.

Сталу ґратки кристалічної структури твердого тіла можна також визначити, аналізуючи рівнянням стану Берча-Мурнагана, яке добре описує залежність повної енергії твердого тіла від його об'єму $E(V)$:

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

Значення енергії E_0 є мінімальним значенням енергії твердого тіла, якому відповідає рівноважний об'єм V_0 . Внаслідок деформації об'єму порівняно рівноважним, енергія кристалу збільшується з відхиленням від рівноважного. В рівняння (2.1) B_0 – модуль всебічного стиску, а B'_0 – похідна модуля всебічного стиску по об'єму. Рівняння має ряд параметрів: E_0 , V_0 , B_0 , B'_0 , які визначаються з найкращого узгодження розрахованими методом функціоналу густини значеннями повної енергії елементарної комірки зі значеннями енергії, отриманими з рівняння (2.1). Отримані значення параметрів дозволяють крім рівноважного значення сталої ґратки також визначити модуль всебічного стиску. На рис. 2, 3 наведено графік залежності повної енергії з оптимізованими параметрами поряд з результатами розрахунку методом функціоналу густини. Отримані значення оптимізованих параметрів для досліджуваних перовскитів є такими:

$$E_0 = -319.85 \text{ Ry}, \quad V_0 = 164.10 \text{ \AA}^3, \quad B_0 = 26,38 \text{ ГПа} \quad \text{для CsGeBr}_3.$$

$$E_0 = -298.74 \text{ Ry}, \quad V_0 = 191.74 \text{ \AA}^3, \quad B_0 = 22,04 \text{ ГПа} \quad \text{для CsSnBr}_3. \quad (2.2)$$

Використовуючи отримані значення рівноважного об'єму, знаходимо уточнені значення сталої ґратки кристалів перовскитів CsGeBr_3 та CsSnBr_3 . В таблиці 1 наведені теоретично розраховані величина сталої ґратки та модуля всебічного стиску, а також відомі експериментальні дані.

Таблиця 1

Структурні характеристики CsGeBr_3 та CsSnBr_3 .

	CsGeBr_3		CsSnBr_3	
	Розрахунок	Експеримент	Розрахунок	Експеримент
Стала ґратки a (Å)	5.62	5.64 [101] 5.69 [102]	5.90	5.797 [103]
Модуль всебічного стиску B (ГПа)	26,38		22,04	

Як свідчать розрахунки, розбіжність експериментальних даних зі значеннями сталої ґратки та модуля всебічного стиску, отриманими методом функціоналу густини для перовскитів CsGeBr_3 та CsSnBr_3 складає менше 1%.

3.2. Електронний спектр CsGeBr_3 .

Зонна структура є важливою характеристикою кристалу і визначає енергію дозволених станів електронів твердого тіла. Дані стани можуть бути заповненими і тоді вони формують валентні зони напівпровідника, а незаповнені електронами стани – зони провідності. З аналізу зонної структури можна зробити висновок про величину ширини забороненої зони, ефективні маси носії електронів і дірок, чи напівпровідник є прямозонний тощо. Величина ширини забороненої зони напівпровідника визначається як мінімальна різниця між найвищим за енергією заповненим електроном рівнем і найнижчим за енергією рівнем, на якому електрони відсутні. У прямозонному напівпровіднику структура енергетичного спектру електронів така, що максимум валентної зони і мінімум зони провідності спостерігаються для однієї точки зони Бріллюена.

Враховуючи періодичність кристалічної ґратки в прямому просторі, зонну структуру в просторі хвильового вектора представляють як залежність енергії електрона від його хвильового вектора. Дана залежність володіє періодичністю оберненої ґратки. Тому, зонну структуру, як правило, зображають вздовж деяких високосиметричних напрямків в межах першої зони Бріллюена.

Для кристалів кубічної симетрії, таких як перовскити CsGeBr_3 та CsSnBr_3 , перша зона Бріллюена є кубом з ребром $2\cdot\pi/a$. Тут a – стала кубічної ґратки (Рис. 4).

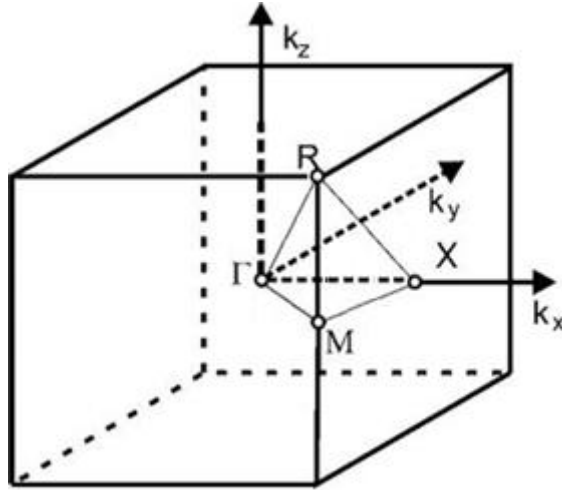


Рис. 4. Зона Бріллюєна кубічної ґратки.

Важливим є аналіз зонної структури у високосиметричних точка зони Бріллюєна, які для кристалів кубічної симетрії мають такі координати:

$$\begin{aligned} \Gamma &= (0,0,0), \quad R = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad X = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, 0, 0 \right), \\ M &= \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Електронний спектр кристалу прийнято представляти у вигляді залежності енергії електронів від хвильового вектора для деяких високосиметричних напрямків зони Бріллюєна. Розрахована методом функціоналу густини зонна структура CsGeBr_3 та CsSnBr_3 для напрямків зони Бріллюєна $\Gamma \rightarrow R$, $R \rightarrow M$, $M \rightarrow X$, $X \rightarrow \Gamma$ представлена на рис. 5, 6.

Як свідчать результати розрахунку (рис. 5), максимум валентної зони та мінімум дна зони провідності напівпровідника розташовані в одній і тій же точці R зони Бріллюєна, тобто напівпровідник CsGeBr_3 є прямозонним напівпровідником. Ширина забороненої зони в точці R точці складає $E_g = 1,29$ еВ. Дещо більші значення ширини забороненої зони спостерігаються в точках M , X та Γ . Аналогічні висновки можна зробити з аналізу електронного спектру напівпровідника CsSnBr_3 (Рис. 6). Загалом зонна структура первоскиту

CsSnBr_3 в загальних рисах схожа із зонною структурою CsGeBr_3 , напівпровідники є також прямозонним з мінімальною шириною забороненої зони в точці R зони Бріллюена. Проте ширина забороненої зони для даного напівпровідника є дещо меншою і дорівнює $E_g = 1,09$ еВ. Відповідно в інших точках зони Бріллюена енергетичні проміжки в забороненій зоні є також дещо меншими. В таблиці 2 представлені розраховані значення ширини забороненої зони поряд з розрахунками методом функціоналу густини іншими авторами []. Зауважимо, що відомі з літератури експериментальні дані щодо ширини забороненої зони даних напівпровідників є сумнівними або взагалі відсутні.

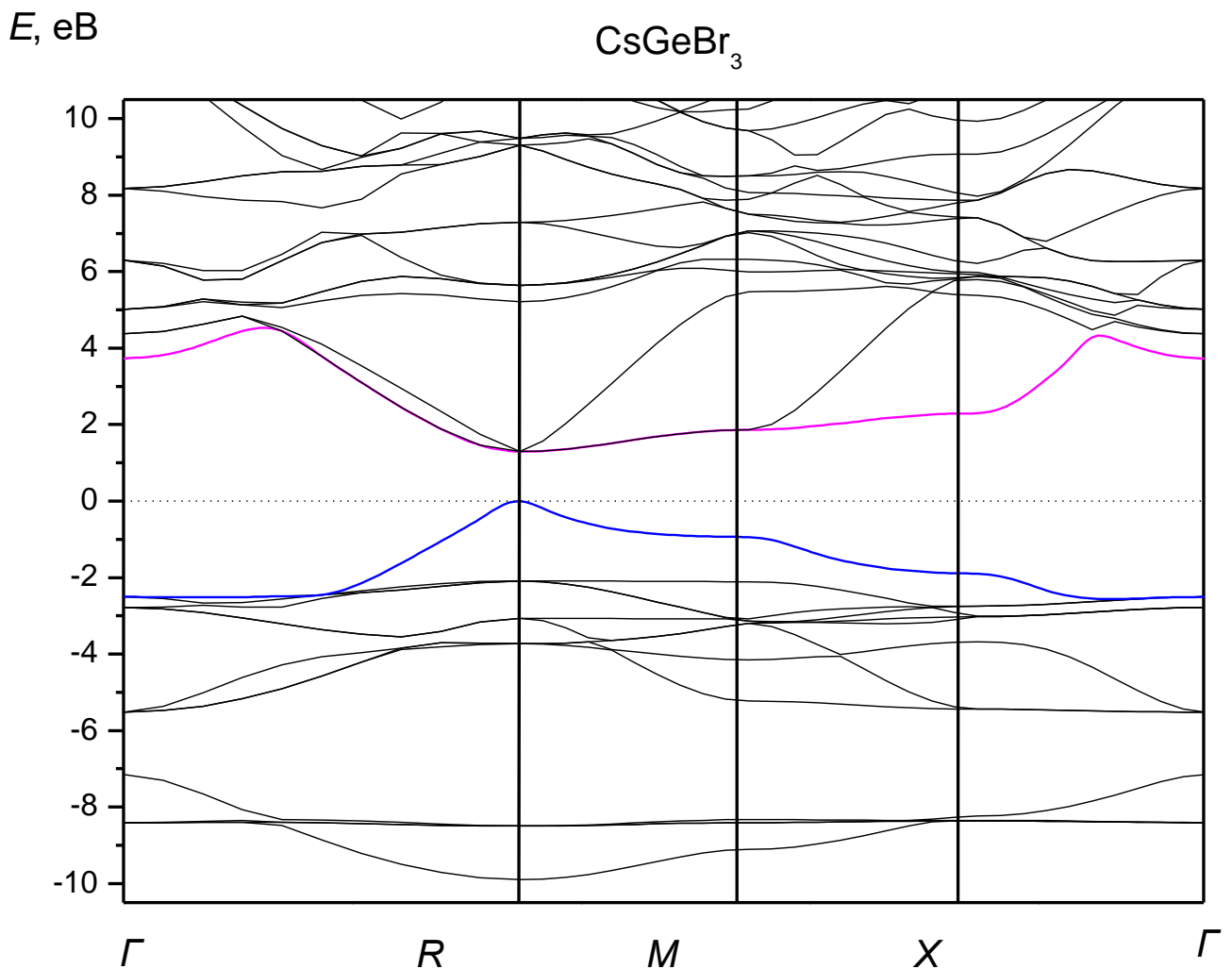


Рис. 5. Зонна структура CsGeBr_3 вздовж напрямків $\Gamma \rightarrow R$, $R \rightarrow M$, $M \rightarrow X$, $X \rightarrow \Gamma$ зони Бріллюена.

Ширина забороненої зони CsGeBr₃ та CsSnBr₃ у точці R зони Бріллюена

	CsGeBr ₃	CsSnBr ₃
Розрахунок E _g , eВ	1,29	1,09
Інші розрахунки E _g , eВ	0,99 [?] 1,66 [?]	
Експеримент E _g , eВ	2,38 [200]	1,75 [103]

E, eВ

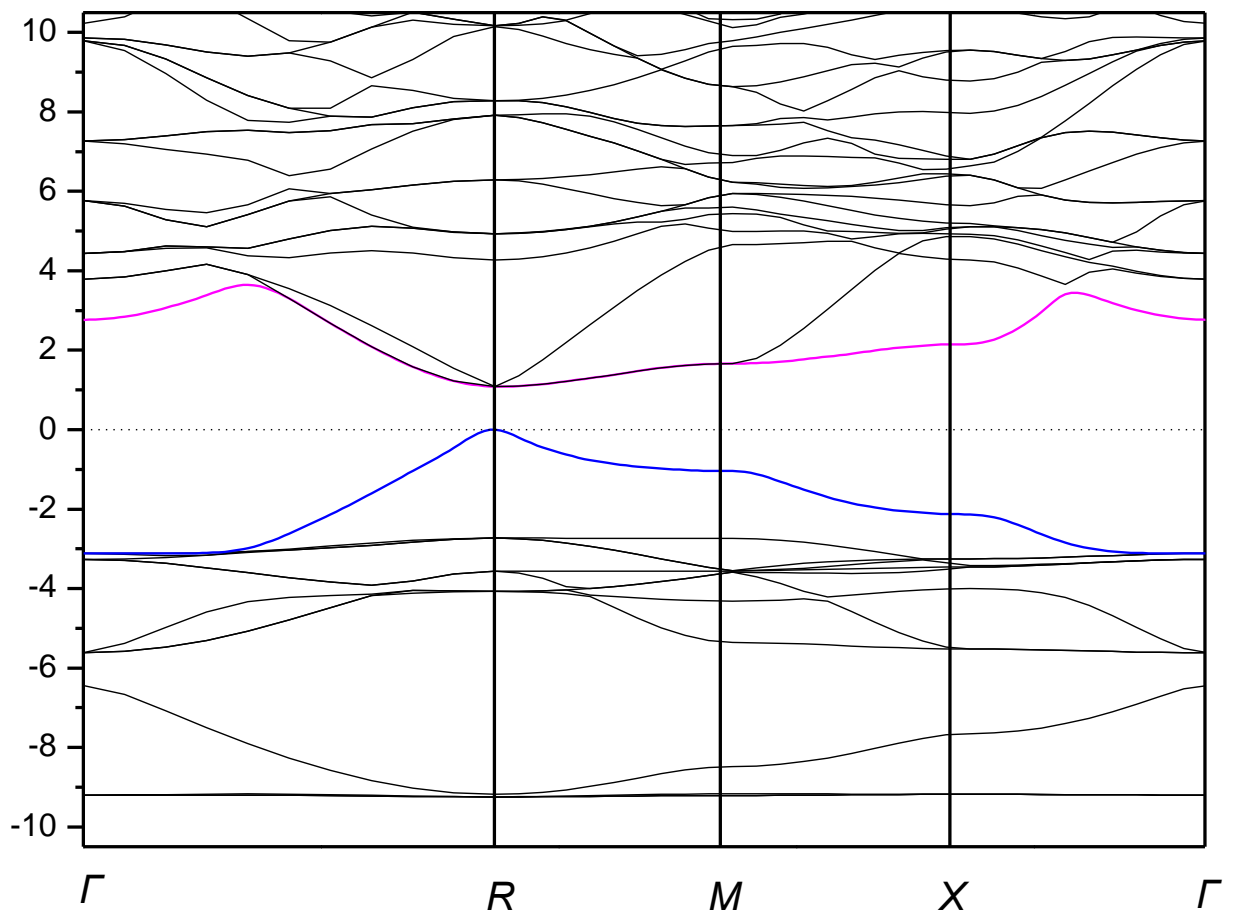
CsSnBr₃

Рис. 6. Зонна структура CsSnBr₃ вздовж напрямків $\Gamma \rightarrow R$, $R \rightarrow M$, $M \rightarrow X$, $X \rightarrow \Gamma$ зони Бріллюена.

Ширина найвищої заповненої електронами валентної зони перовскитів CsGeBr_3 та CsSnBr_3 складає близько 6 еВ і є порівняно невеликою. В той час як зона провідності даних напівпровідників складається з декількох зон, які накладаються одна на одну, і має значну ширину. Це можна пояснити тим, що у зону провідності помітний внесок дають сильно делокалізовані стани Cs, тоді як валентну зону формують значно більш локалізовані стани станами Br та Ge чи Sn. Валентні зони нижче 6 еВ формуються виключно сильно локалізованими станами і мають невелику ширину, величина якої складає для обох напівпровідників менше 3 еВ.

2.3. Оптичні властивості CsGeBr_3 та CsSnBr_3 .

Оптичні властивості матеріалу визначають його здатність реагувати на електромагнітне випромінювання. В результаті взаємодії електромагнітного випромінювання з матеріалом відбувається зміна інтенсивності електромагнітної хвилі I_0 :

$$I_0 = I_A + I_R + I_T, \quad (2.4)$$

де I_A – інтенсивність поглинутої, I_R – інтенсивність поглинутої та I_T – інтенсивність хвилі, що пройшла в середовище. Рівняння (2.4) можна записати в іншому вигляді, якщо використати коефіцієнти поглинання, відбивання та пропускання: $A = I_A/I_0$, $R = I_R/I_0$, $T = I_T/I_0$.

$$A + R + T = 1. \quad (2.5)$$

В макроскопічному підході взаємодію електромагнітного випромінювання з матеріалом можна пояснити на основі його зонної структури. Результатом взаємодії електромагнітної хвилі з електронами матеріалу є два основні явища – переходи між станами електронів та електронна поляризація. Електромагнітна хвиля в матеріалі передає частину своєї енергії електронам і сповільнюється та поглинається. В результаті

спостерігаються явище рефракції, за яке відповідає показник заломлення. У випадку коли енергія фотона перевищує або дорівнює ширині забороненої зони, між заповненими та незаповненими станами електронів відбуваються електронні переходи. Електрони зі збуджених станів, в свою чергу, можуть переходити у незбуджені стани, випромінюючи фотони. Дане явище носить назву люмінесценції.

Діелектрична функція матеріалу пов'язує його електронну структуру з оптичними властивостями і є важливою характеристикою матеріалу. Електромагнітне випромінювання $E(\omega) = E_0 \exp(i\omega t)$, що потрапляє в матеріал, обумовлює поляризацію у ньому зв'язаних зарядів. Використовуючи класичну теорію Максвелла для вектора електричного зміщення можна записати: $D = \epsilon_0 E + P$, де P – вектор поляризації, а ϵ_0 – діелектрична проникність вакууму. В загальному випадку зв'язок між електричним зміщенням та вектором електричного поля електромагнітної хвилі виражається через діелектричну функцію, яка залежить від частоти і є тензором другого рангу:

$$D_i(\omega) = \epsilon_{ij}(\omega) \epsilon_0 E_j(\omega). \quad (2.6)$$

Діелектрична функція є комплексною функцією частоти:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_r(\omega) + i\epsilon_i(\omega), \quad (2.7)$$

де $\epsilon_r(\omega)$, $\epsilon_i(\omega)$ – дійсна і уявна частина діелектричної функції.

В твердих тілах комплексна діелектрична функція визначається зонною структурою кристалу. За ймовірність поглинання фотону твердим тілом відповідає уявна частина діелектричної функції $\epsilon_i(\omega)$, яку можна розрахувати за формулою:

$$\epsilon_i(\omega) = \frac{h^2 e^2}{\pi \omega^2 m^2} \sum_{c,v} \int M_{cv}^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \omega) d\mathbf{k}, \quad (2.8)$$

де M_{cv}^2 – матричний елемент дипольного переходу між електронним станом у валентній зоні з енергією $E_v(\mathbf{k})$ та електронним станом у зоні провідності з

енергією $E_c(k)$. Використовуючи співвідношень Крамерса-Кронінга можна отримати дійсну частину функції, якщо відома уявна:

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int \frac{\omega' \varepsilon_i(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' . \quad (2.9)$$

Комплексний показник заломлення N описує затухання електромагнітної хвилі в середовищі

$$E(\omega) = E_0 \exp\left[i\omega\left(\frac{nx}{c} - t\right)\right] \exp\left[-\frac{k\omega x}{c}\right] . \quad (2.10)$$

Тут n – дійсний показник заломлення, який є відношенням фазової швидкості електромагнітної хвилі у середовищі до швидкості світла, а k – коефіцієнт затухання. В загальному випадку комплексний показник заломлення є функцією частоти:

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega). \quad (2.10)$$

Комплексний показник заломлення описує явища, що відбуваються при проходженні електромагнітної хвилі через границю розділу двох середовищ. Дійсна частина показника заломлення визначає закон заломлення хвилі при її проходженні границі двох матеріалів, а уявна частина відповідає за затухання електромагнітної хвилі внаслідок поглинання у середовищі. Коефіцієнт поглинання α , який входить в закон поглинання світла в середовищі

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x), \quad (2.10)$$

можна виразити через коефіцієнт затухання k таким чином:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi k(\omega)}{\lambda}, \quad (2.11)$$

де λ – довжина хвилі випромінювання.

Коефіцієнт затухання та показник заломлення пов'язані з уявною і дійсною частинами діелектричної функції наступними рівняннями:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\varepsilon_r(\omega)^2 + \varepsilon_i(\omega)^2)^{1/2} + \varepsilon_r(\omega) \right]^{1/2}, \quad (2.12)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\varepsilon_r(\omega)^2 + \varepsilon_i(\omega)^2)^{1/2} - \varepsilon_r(\omega) \right]^{1/2}, \quad (2.13)$$

Таким чином, якщо зонна структура твердого тіла відома, то на її основі можна розрахувати за формулою (2.8) уявну частину діелектричної функції, за формулою (2.9) – дійсну частину діелектричної функції, а, використовуючи формули (2.12), (2.13), можна розрахувати частотні залежності показника заломлення та коефіцієнт поглинання матеріалу.

На рис. 7, 8 представлено розраховану частотну залежності дійсної та уявної частини діелектричної функції перовскиту CsGeBr₃. Значення дійсної частини діелектричної функції для нульової частоти $\omega = 0$ відповідають діелектричній проникності перовскиту CsGeBr₃ $\varepsilon(0) = 4,61$. Дійсна частина діелектричної функції зі збільшенням частоти зростає, досягаючи максимуму в області енергій близько 3 еВ, а при більших частотах починає спадати.

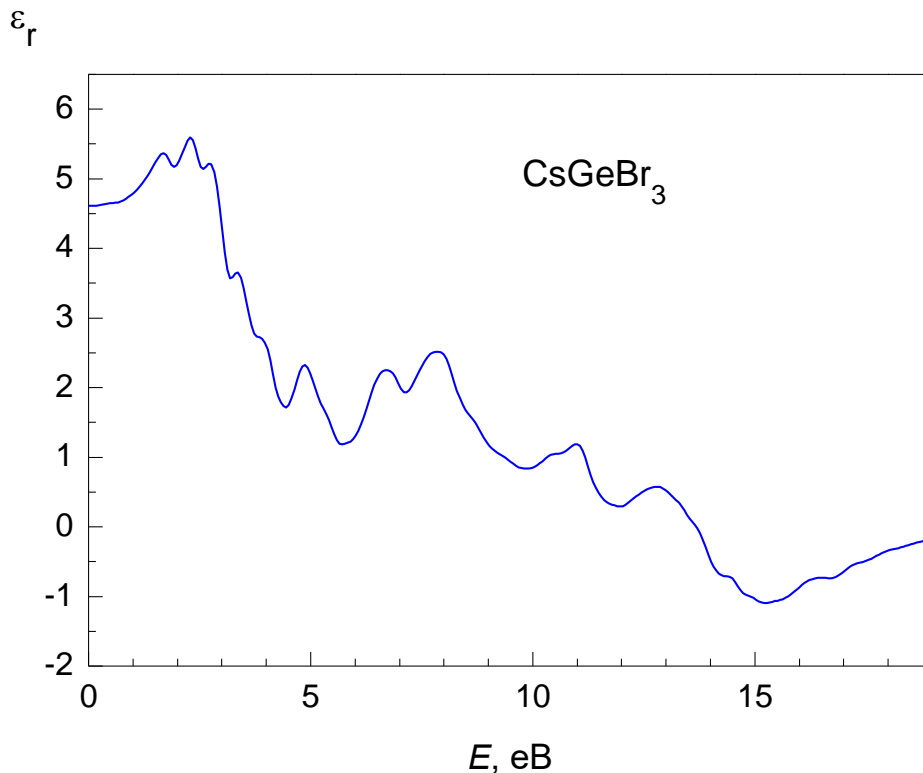


Рис. 7. Частотна залежність дійсної частини діелектричною функції CsGeBr₃.

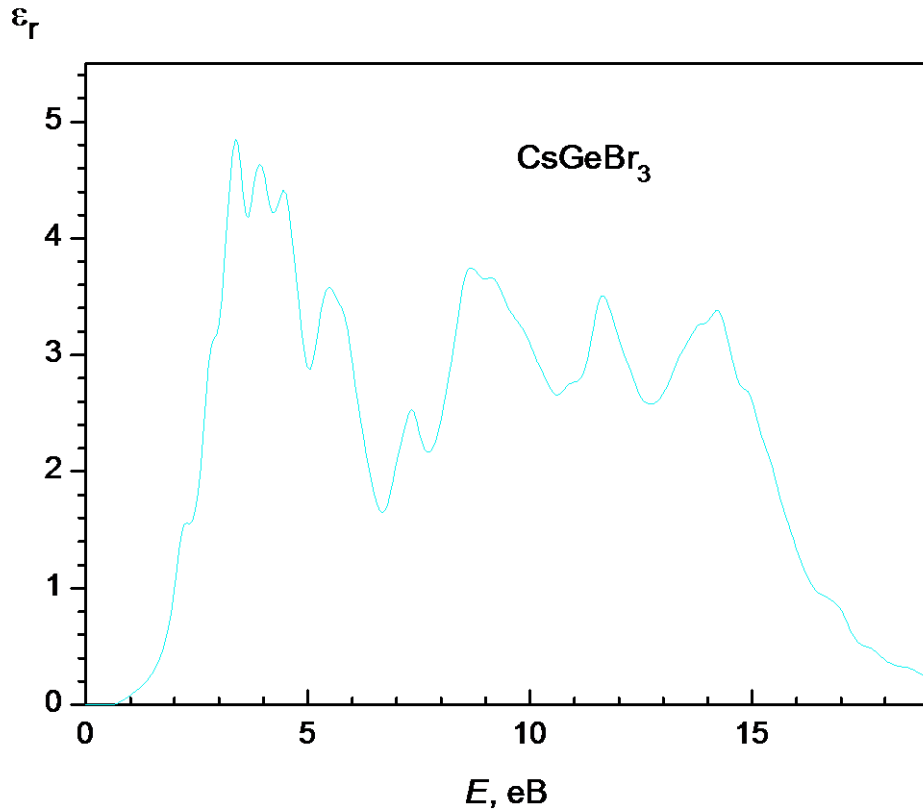
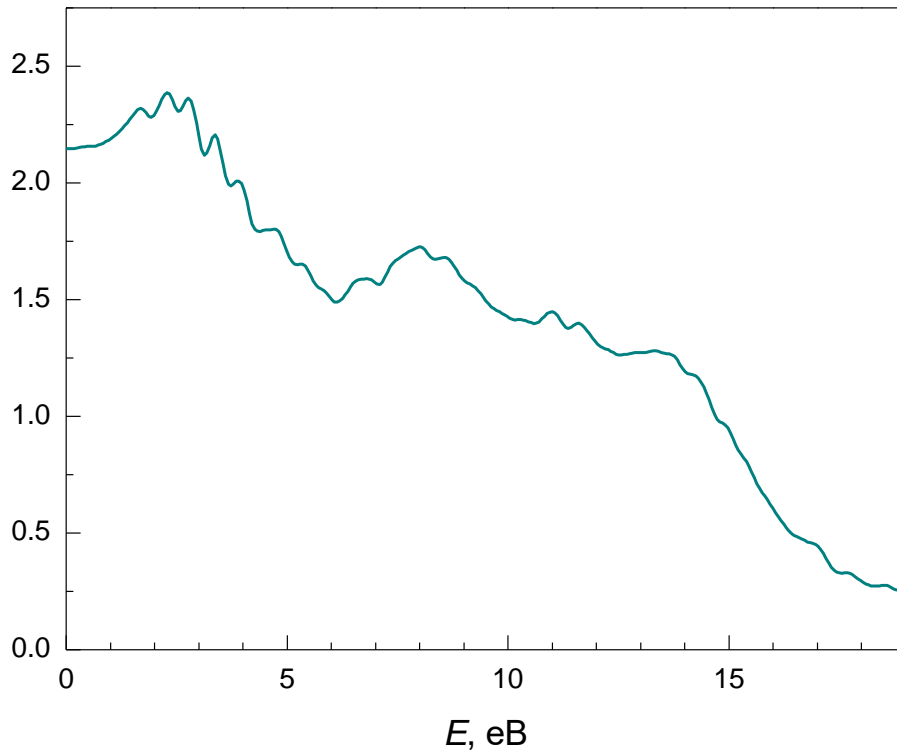
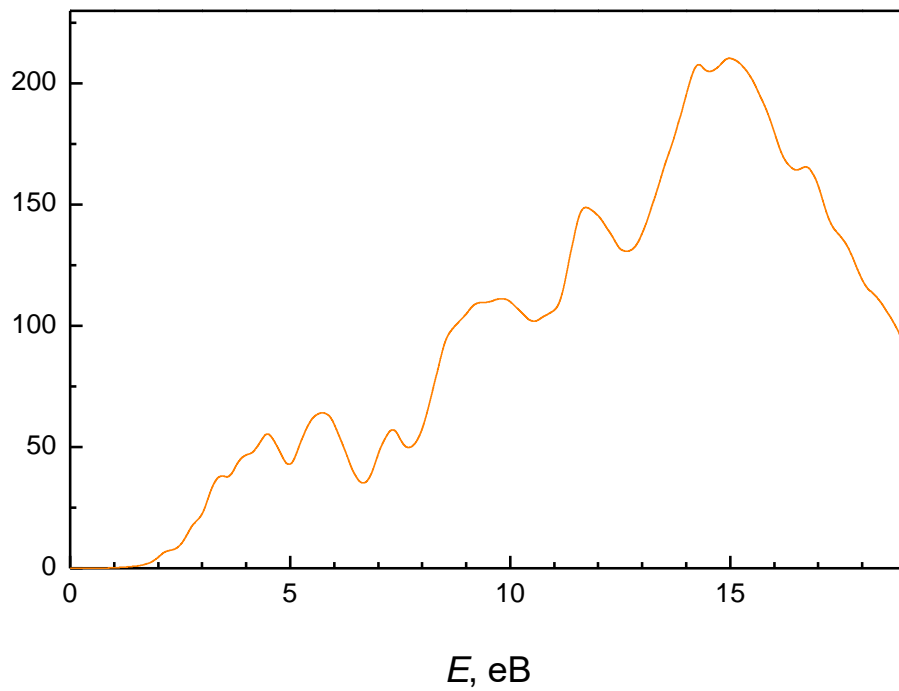


Рис. 8. Частотна залежність уявної частини діелектричної функції CsGeBr₃.

Уявна частина діелектричної функції визначає поглинання електромагнітного випромінювання твердим тілом. На залежності уявної частини діелектричної функції від частоти присутні декілька характерних піків, яким можна співставити переходи між певними станами валентної зони та станами зони провідності напівпровідника. Таки чином, даним пікам можна поставити у відповідність певні піки в залежності густини електронних станів від енергії. Перші два піки при 3 eV і 5,5 eV відповідають електронним переходам з *p*-станів Br у валентній зоні на *p*-стани Ge у зоні провідності. За два піки при більших енергіях 9 eV та 12 eV відповідальними є переходи з *p*-станів Cs у валентній зоні на *p*-стани Ge у зоні провідності. Аналогічні пояснення

Результати розрахунку за формулами (2.12), (2.13) частотних залежностей показника заломлення та коефіцієнта поглинання перовскиту CsGeBr₃ представлено на рис. 9, 10.

n Рис. 9. Частотна залежність показника заломлення CsGeBr_3 . $\alpha, 10^4 \text{ см}^{-1}$ Рис. 10. Частотна залежність коефіцієнта поглинання CsGeBr_3 .

Частотна залежність поглинання перовскиту CsGeBr_3 з точки зору присутності піків в загальних рисах повторює залежність уявної частини діелектричної функції. Як свідчать результати розрахунку максимальне поглинання у спостерігається для енергій поблизу 15 еВ. У області енергій спектру трохи більшій за видиму значення показника поглинання складають близько $15 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. Залежність від частоти показника заломлення визначається переважно дійсною частиною діелектричної функції. Для нульової частоти значення показника заломлення складає $n(0) = 2,15$. Максимальні значення показника заломлення $n(0) = 2,41$ спостерігаються для в області енергій поблизу 3 еВ.

Аналогічні розрахунки були проведені також для перовскиту CsSnBr_3 . Частотні залежності дійсної та уявної частини діелектричної функції наведені на рис. 11, 12.

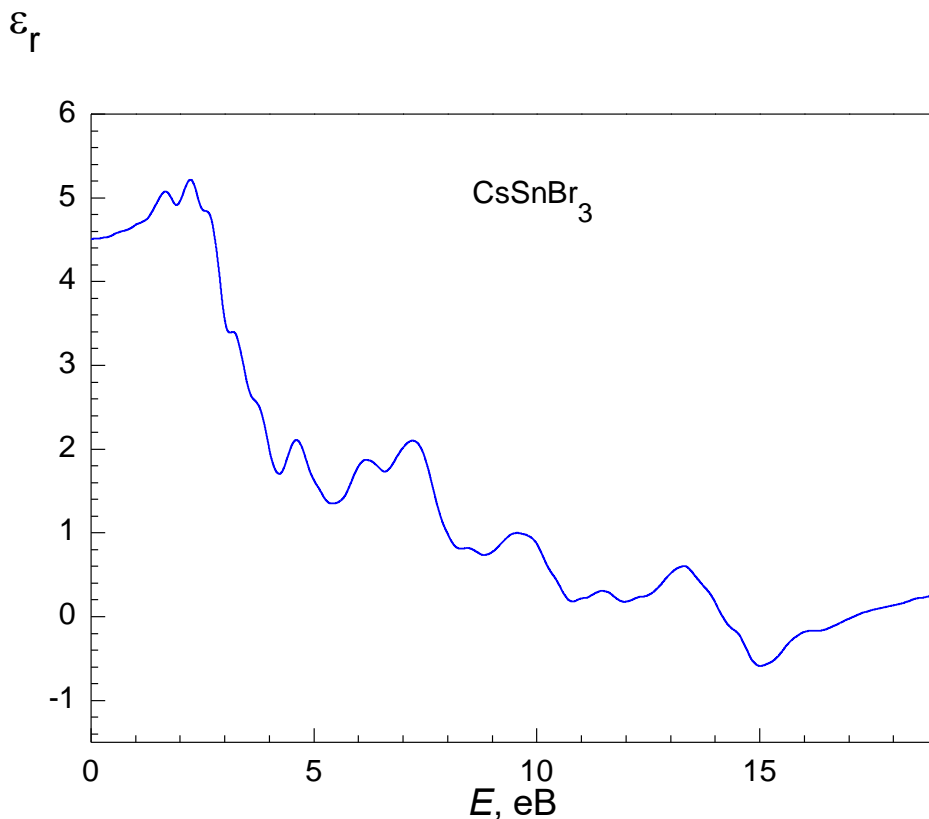


Рис. 11. Частотна залежність дійсної частини діелектричної функції CsSnBr_3 .

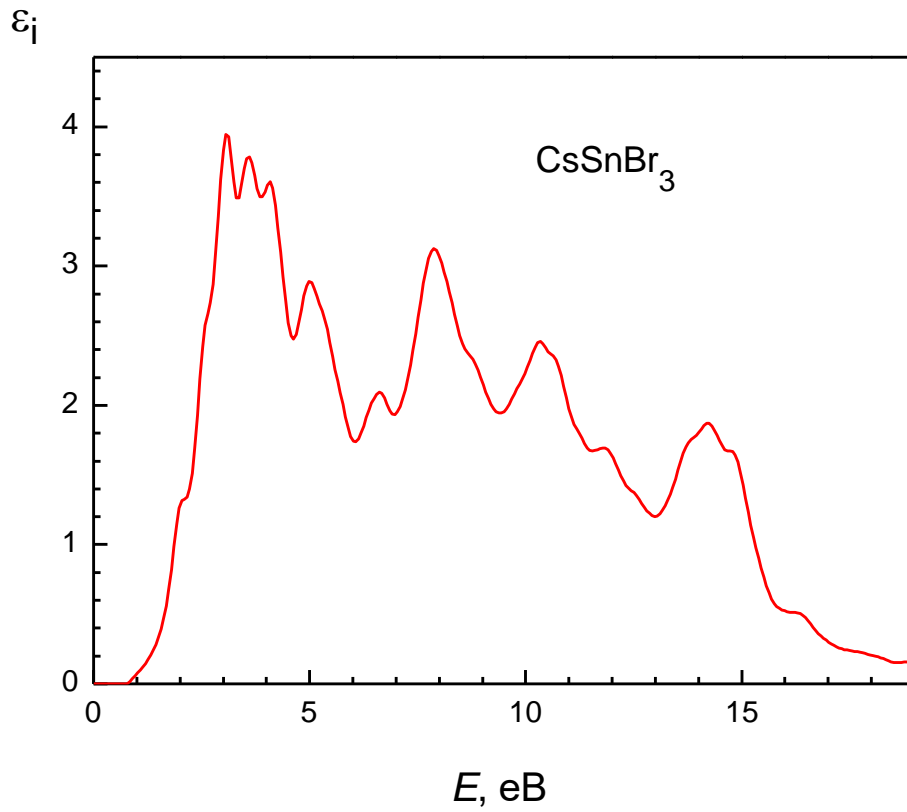


Рис. 12. Частотна залежність уявної частини діелектричною функції CsSnBr₃.

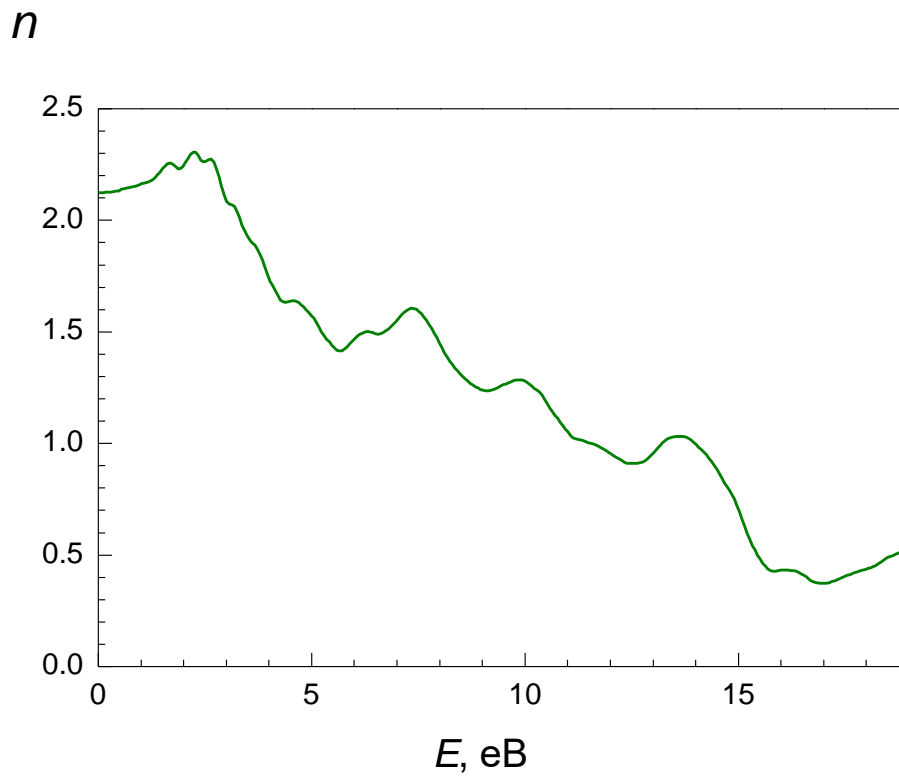


Рис. 13. Частотна залежність показника заломлення CsSnBr₃.

Враховуючи, що енергетичне розташування та ширина валентних та заборонених зона у напівпровіднику CsSnBr_3 є практично такою ж як і напівпровіднику CsGeBr_3 , в залежності від частоти їх діелектричних функцій є багато схожих рис. Так максимуми на даних залежностях спостерігаються практично для однакових енергій. Ширини забороненої зони CsSnBr_3 $E_g = 1,29$ еВ близька до ширини забороненої зони CsGeBr_3 $E_g = 1,09$ еВ. Відповідно для значення дійсної частини діелектричної функції для нульової частоти $\omega = 0$, тобто діелектричної проникності CsSnBr_3 отримується дещо менше значення $\epsilon(0) = 4,51$. Частотні залежності показника заломлення та коефіцієнта поглинання для CsSnBr_3 виявляють схожу поведінку з перовскитом CsGeBr_3 (рис. 13, 14), хоча величини максимального поглинання в CsSnBr_3 є дещо меншою. Величина показника заломлення складає для нульової частоти $n(0) = 2,12$ практично співпадає зі значенням 2,15 для CsGeBr_3 . Розраховані значення діелектричної проникності та показник заломлення досліджуваних напівпровідників наведені в таблиці 3.

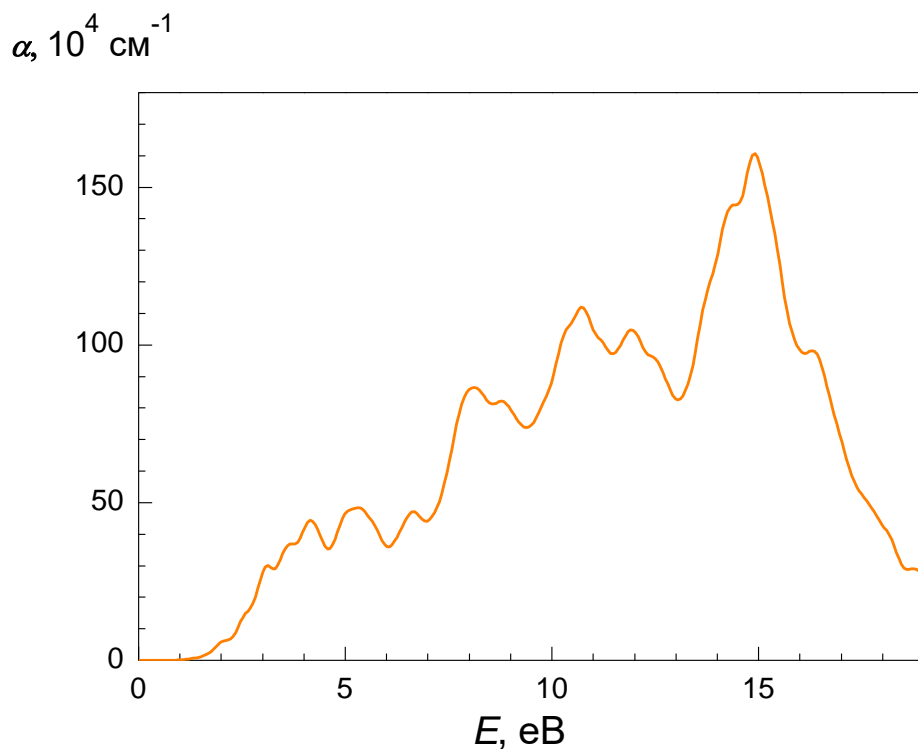


Рис. 14. Частотна залежність коефіцієнта поглинання CsSnBr_3 .

Діелектрична проникність та показник заломлення перовскитів CsGeBr₃ та CsSnBr₃

	CsGeBr ₃	CsSnBr ₃
$\epsilon(0)$	4,61	4,51
$n(0)$	2,15	2,12

ВИСНОВКИ

1. Методом функціоналу густини розраховано електронний спектр перовскитів CsGeBr_3 і CsSnBr_3 . Показано, що дані напівпровідники мають схожу в загальних рисах зонну структуру, є прямозонними напівпровідниками з мінімальним значенням ширини забороненої зони в точці R зони Бріллюена $E_g = 1,29$ еВ для CsGeBr_3 і $E_g = 1,09$ еВ CsSnBr_3 .

2. Розраховано та проаналізовано частотні залежності показника заломлення, коефіцієнта поглинання та діелектричної функції перовскитів CsGeBr_3 і CsSnBr_3 . Визначені області енергій, в яких частотні залежності коефіцієнта поглинання та показника заломлення набувають максимальних значень. Отримано значення діелектричної проникності $\epsilon(0) = 4,61$ для CsGeBr_3 , $\epsilon(0) = 4,51$ для CsSnBr_3 та показника заломлення $n(0) = 2,15$ для CsGeBr_3 , $n(0) = 2,12$ для CsSnBr_3 .

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) 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.