

УДК 538.915

**К. А. Воронин, Л. А. Сюракшина, П. П. Гладышев, В. Ю. Юшанхай****Электронная структура гибридных органо-неорганических перовскитов**

*Впервые сформулирована мультиорбитальная модель, описывающая универсальные электронные свойства широкого семейства галогенидных перовскитов  $ABX_3$ , где  $A = Cs, NH_4, CH_3NH_3$ ;  $B = Sn, Pb$ ;  $X = Cl, Br, I$ . Проведен теоретический анализ локальной электронной структуры и электронного зонного спектра отдельных представителей семейства.*

*Ключевые слова: электронная структура, мультиорбитальная модель, фотоэлектрические преобразователи, солнечные элементы, гибридные органо-неорганические перовскиты.*

**Об авторах**

**Воронин Кирилл Андреевич** — аспирант кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна».

**Гладышев Павел Павлович** — доктор химических наук, профессор, заместитель заведующего кафедрой химии, новых технологий и материалов по научной работе Государственного университета «Дубна», главный научный сотрудник Центра высоких технологий ФГУП НИИ прикладной акустики.

**Юшанхай Виктор Юлиевич** — доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории теоретической физики Объединенного института ядерных исследований, профессор кафедры теоретической физики Государственного университета «Дубна».

**Сюракшина Людмила Александровна** — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории информационных технологий Объединенного института ядерных исследований.

Построение электронной модели галогенидного перовскита  $ABX_3$  мы основываем на приближении сильной связи между атомными орбиталями элемента в позиции  $B$  ( $= Sn, Pb$ ) и октаэдрически координированных с ним галогенами  $X = Cl, Br, I$ . Химическая связь в неорганическом остове перовскита, образованном октаэдрами  $BX_6$  с общими вершинами по трем ортогональным направлениям, имеет ионно-ковалентный характер. В основном состоянии и в пределе ионной связи катион  $B^{2+}$  находится в электронной конфигурации  $ns^2np^0$  ( $n=5$  для  $Sn$  и  $n=6$  для  $Pb$ ), а анион  $X^{1-}$  — в конфигурации  $n's^2n'p^6$  ( $n'=3,4,5$  соответственно для  $Cl, Br, I$ ). Модель ковалентной связи включает в себя  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбитали элемента  $B$  и полный набор  $p$ -орбиталей галогенов, образующих  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи с орбиталями элемента  $B$ . Как неоднократно отмечалось в литературе [2—6], роль однозарядных сферических катионов  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$  и полярных катионов метиламмония  $[CH_3NH_3]^+$  в позициях  $A$  сводится, в основ-

ном, к стабилизации перовскитной решетки, а их заполненные и пустые электронные уровни далеко отстоят от энергетических полос, отвечающих валентной зоне и зоне проводимости.

Фиксация значений параметров модели, а именно, энергий  $\epsilon$  различных орбиталей, параметров гибридизации  $t$  различных пар соседних орбиталей основаны, во-первых, на общих принципах электронной теории [1] и, во-вторых, на представленных в литературе [2—6] результатах расчёта электронных зон в галогенидных перовскитах на основе современных методов теории функционала плотности (ТФП). Хорошо известно, что несмотря на свою плодотворность, методы ТФП имеют ряд существенных ограничений, связанных, в основном, с произволом в выборе аналитической формы обменно-корреляционных потенциалов при расчёте конкретных материалов. В этой связи, построение и исследование эвристических электронных моделей, подобных развиваемой в нашем исследовании, позволяют выявить многие детали электронной структуры, скрытые в ТФП вычислениях, но не-

обходимые для анализа физических свойств конкретного материала.

**Формулировка модели**

На первом этапе рассмотрим перовскитную решетку с кубической точечной симметрией  $O_h$ . Именно такой симметрией обладает высокотемпературная фаза галогенидных перовскитов  $ABX_3$ . Эффекты понижения симметрии решетки  $O_h \rightarrow C_{4h}$  при переходе в тетрагональную фазу будут учтены на заключительном этапе расчетов зонного спектра.

Для каждого узла решетки  $\vec{l}$  можно выделить октаэдр лигандов  $X$ , расположенных в узлах  $\vec{l} \pm \frac{\vec{a}_x}{2}$ ,  $\vec{l} \pm \frac{\vec{a}_y}{2}$  и  $\vec{l} \pm \frac{\vec{a}_z}{2}$ , где  $\vec{a}_x$ ,  $\vec{a}_y$

и  $\vec{a}_z$  — элементарные векторы трансляции. В каждой позиции  $X$  одну из трех  $p$ -орбиталей следует рассматривать как  $\sigma$ -орбиталь, а две — как  $\pi$ -орбитали. Так,  $\sigma$ -орбитали  $\left| p_x(\vec{l} \pm \frac{\vec{a}_x}{2}) \right\rangle$ ,  $\left| p_y(\vec{l} \pm \frac{\vec{a}_y}{2}) \right\rangle$  и  $\left| p_z(\vec{l} \pm \frac{\vec{a}_z}{2}) \right\rangle$  образуют  $\sigma$ -связи с орбиталями  $\left| S(\vec{l}) \right\rangle$  и  $\left| P_\alpha(\vec{l}) \right\rangle$ , где  $\alpha=x,y,z$  соответственно. В качестве примера на рис. 1 показаны две  $\sigma$ -орбитали и четыре  $\pi$ -орбитали лигандов, гибридные с орбиталью  $\left| P_x(\vec{l}) \right\rangle$  центрального атома.

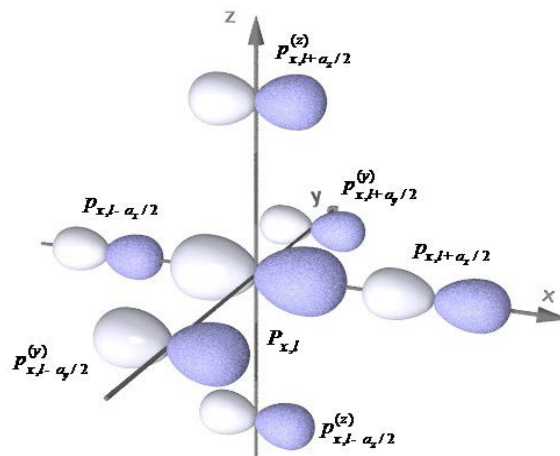


Рис. 1. Репрезентативный пример орбитали  $\left| P_{x,\vec{l}} \right\rangle$ , образующей две  $\sigma$  связи с параметрами  $+t_{pp}$  в направлении  $\pm x$ , и четыре  $\pi$ -связи с параметром  $-t_{p\pi}$  в направлениях  $\pm y$ ,  $\pm z$

Приведенные выше аргументы позволяют сформулировать мультиорбитальную модель сильной связи в представлении вторичного квантования с использованием операторов рождения и уничтожения электронов в следующем виде ( $q$  — квазиимпульс, заданный в первой зоне Бриллюэна):

$$H = \sum_q (H_o(q) + \sum_{ab} H_{hyb}(q)), \text{ где}$$

$$H_o = \varepsilon_S S_q^+ S_q + \varepsilon_P \sum_\alpha P_\alpha^+(q) P_\alpha(q) +$$

$$+ \varepsilon_P \sum_\alpha p_\alpha^+(q) p_\alpha(q) + \varepsilon_\pi \sum_\alpha \sum_{\beta \neq \alpha} \pi_\beta^{(\alpha)+}(q) \pi_\beta^{(\alpha)}(q) +$$

$$+ \varepsilon_D (D_{xy}^+(q) D_{xy}(q) + D_{xz}^+(q) D_{xz}(q) +$$

$$+ D_{yz}^+(q) D_{yz}(q)),$$

$$H_{hyb} = 2it_{sp} \sum_\alpha \sin \frac{q_\alpha}{2} S_\alpha^+(q) p_\alpha(q) +$$

$$+ 2t_{pp} \sum_\alpha \cos \frac{q_\alpha}{2} P_\alpha^+(q) p_\alpha(q) -$$

$$- 2t_{pp}^{(-)} \sum_\alpha \sum_{\beta \neq \alpha} \sin \frac{q_\alpha}{2} \sin \frac{q_\beta}{2} p_\alpha^+(q) p_\beta(q) -$$

$$- 2t_{pp}^{(+)} \sum_\alpha \sum_{\beta \neq \alpha} \cos \frac{q_\beta}{2} P_\alpha^+(q) \pi_\alpha^\beta(q) +$$

$$+ 2t_{p\pi} \sum_\alpha \sum_{\beta \neq \alpha} \cos \frac{q_\alpha}{2} \cos \frac{q_\beta}{2} P_\alpha^+(q) \pi_\alpha^\beta(q) +$$

$$+ 2it_{pp}^{(-)} \sum_\alpha \sum_{\beta \neq \alpha} \sin \frac{q_\alpha + q_\beta}{2} (\pi_\alpha^{\beta+}(q) \pi_\beta^\alpha(q)) +$$

$$+ 2it_{d\pi} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \sin \frac{q_{\alpha}}{2} (D_{\alpha\beta}^{+}(q) \pi_{\alpha}^{\beta}(q)) + h.c.,$$

где  $t_{pp}^{(-)} = 1/2 t_{pp}^{\sigma}$ ,  $t_{pp}^{(+)} = 3/2 t_{pp}^{\sigma}$ . Данная модель не учитывает спин-орбитальное взаимодействие (COB) в  $p$ - и  $d$ -оболочках атомов  $Pb$  и  $Sn$ .

### Модельные вычисления и их сравнения с результатами ТФП

Далее представлены результаты расчета на основе этой модели электронного зонного спектра в  $CzSnI_3$  и  $MaPbI_3$ . Результаты модельного расчета сравниваются со спектрами, представленными в литературе и полученными методами ТФП. В следующем разделе обсуждаются эффекты включения в модель спин-орбитального взаимодействия. На рис. 2, 3 показаны зонные спектры (без учета COB), полученные для  $CzSnI_3$  соответственно методами ТФП и из модельных

расчетов. Из сравнения следует, что модель воспроизводит результаты ТФП не только в основных чертах, но и во многих деталях.

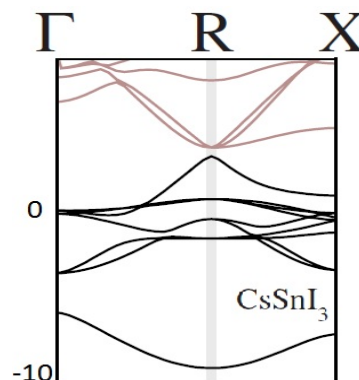


Рис. 2. Теоретический зонный спектр (без учета COB), полученный методами ТФП для  $CzSnI_3$  (адаптировано из [2])

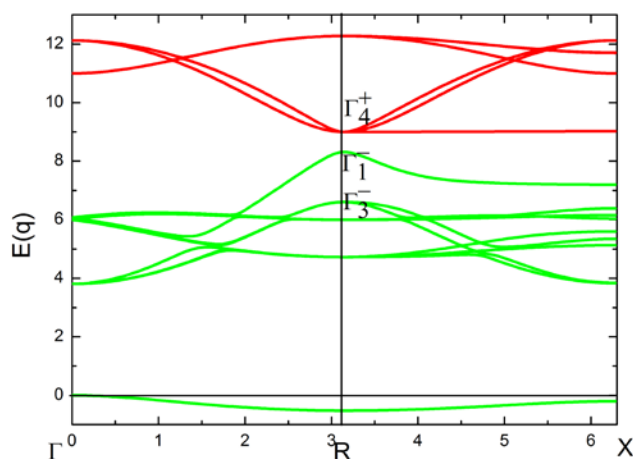


Рис. 3. Расчетный зонный спектр (без учета COB) для  $CzSnI_3$  с указанием орбитальной симметрии волновых функций электронных состояний в точке  $R$  зоны Бриллюэна

Данные расчета электронных зон для  $MaPbI_3$ , выполненные с учетом COB методами ТФП, представлены на рис. 4.

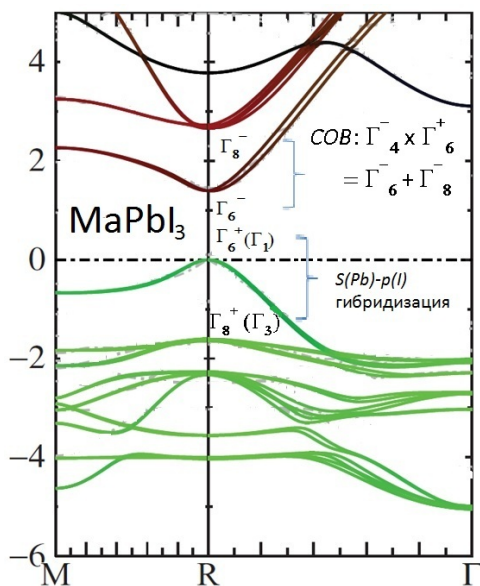


Рис. 4. Зонный спектр, полученный для  $\text{MaPbI}_3$  методами теории функционала плотности с учетом COB (адаптировано из [3]). Нами установлена симметрия (тип представления  $\Gamma$ ) волновых функций электронных состояний в точке  $R$  зоны Бриллюэна и добавлен текстовый комментарий, указывающий на источники расщепления ветвей спектра (слабодисперсная ветка в области низких энергий, ниже  $-6\text{эВ}$ , здесь не показана)

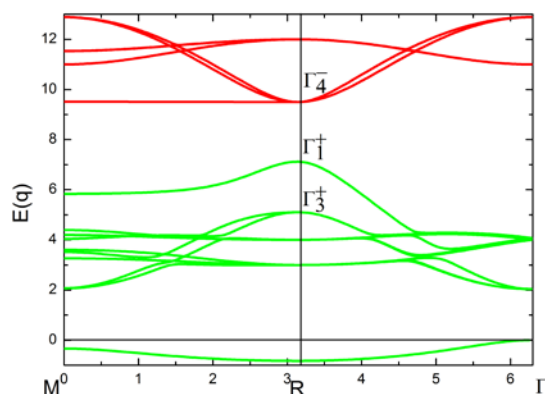


Рис. 5. Модельный (без учета COB) зонный спектр для  $\text{MaPbI}_3$  с указанием симметрии волновых функций электронных состояний в точке  $R$  зоны Бриллюэна. В минимуме зоны проводимости состояния трехкратно вырождены

Таблица 1. Параметры модели, использованные для расчетов электронных зонных спектров (энергии орбиталей отсчитываются от уровня  $\epsilon_S = 0$ )

	$\epsilon_P$	$\epsilon_p$	$\epsilon_\pi$	$\epsilon_D$	$t_{Sp}$	$t_{Pp}$	$t_{pp}^\sigma$	$t_{P\pi}$	$t_{D\pi}$	$\lambda$
$\text{CzSnI}_3$ (рис. 4)	9	7	6	11	2	0,6	0,3	0,15	1	0
$\text{MaPbI}_3$ (рис. 6)	9,5	5,5	4	11	2,5	0,7	0,3	0,15	1	0
$\text{MaPbI}_3$ (модель с учетом COB, рис. 6)	9,5	5,5	–	–	2,5	0,7	–	–	–	1,1

### Эффекты спин-орбитального взаимодействия и тетрагонального искажения структуры решетки

Включение COB перепутывает спиновые и орбитальные степени свободы независимо в  $p$  и  $d$  оболочках Pb, так что новые электронные состояния этих оболочек строятся из базисных функций произведения двух представлений. Например, для  $p$  оболочки имеем  $\Gamma_4^- \times \Gamma_6^+ = \Gamma_6^- + \Gamma_8^-$ , где указано разложение произведения на два неприводимых представления в случае кубической симметрии. Набор базисных функций произведения  $\Gamma_4^- \times \Gamma_6^+$  определяются как  $|P_\alpha(\vec{l}; \sigma)\rangle = |P_\alpha(\vec{l})\rangle \cdot |X_\sigma(1/2)\rangle$ , где  $|P_\alpha(\vec{l})\rangle$  —

определенные ранее орбитальные функции представления  $\Gamma_4^-$ , а  $|X_\sigma(1/2)\rangle$  — спиновые

функции представления  $\Gamma_6^+$ . Тогда локальные базисные функции двумерного и четырехмерного представлений, соответственно  $\Gamma_6^-$  и  $\Gamma_8^-$ , находим стандартным способом

$$|P_i(1/2, \gamma)\rangle = \sum_\sigma \sum_\alpha |P_{\alpha, i}; \sigma\rangle \langle 1/2 \sigma \Gamma_4 \alpha | \Gamma_6 \gamma \rangle,$$

где  $\gamma = \pm 1/2$ , и

$$|Q_i(3/2, \gamma)\rangle = \sum_\sigma \sum_\alpha |P_{\alpha, i}; \sigma\rangle \langle 1/2 \sigma \Gamma_4 \alpha | \Gamma_8 \gamma \rangle,$$

где  $\gamma = \pm 1/2, \pm 3/2$ , и  $\langle 1/2 \sigma \Gamma_4 \alpha | \Gamma_{6,8} \gamma \rangle$  — коэффициенты Клебша — Гордана кубической

группы  $O_h$ . Найденные функции диагонализуют гамильтониан СОВ  $H_{SO} = \lambda \vec{L}_i \vec{S}_i$  на каждом узле, так что состояния дублета  $|P_i(1/2, \gamma)\rangle$  сдвигаются по энергии вниз на величину  $-\lambda$ , а состояния квартета  $|Q_i(3/2, \gamma)\rangle$  — вверх на величину  $+\lambda/2$ .

Используя новые переменные и переходя от узельного к (квази)импульсному пространству, получаем, что размерность матрицы полного гамильтониана удваивается до 32. Диагонализация такой матрицы и расчёт зонного спектра не приводит к принципиальным трудностям. Анализ численных результатов позволяет сделать вывод о том, что включение СОВ приводит к а) значительному уменьшению ширины запрещенной зоны, б) существенной перестройке структуры зоны проводимости, но при этом в) слабо воздействует на электронные состояния внутри валентной зоны и г) практически не влияет на состояния у верхнего края валентной зоны. Причина такого слабого влияния СОВ на верхние валентные состояния производные от  $p(\sigma)$  орбиталей лигандов

$$H_0 = \varepsilon_S \sum_{q\sigma} S_{q\sigma}^+ S_{q\sigma} + (\varepsilon_P - \lambda) \sum_{q\uparrow} P_q^+(1/2, \gamma) P_q(1/2, \gamma) + (\varepsilon_P + \lambda/2) \sum_{q\downarrow} Q_q^+(3/2, \gamma) Q_q(3/2, \gamma) + \varepsilon_P \sum_{\alpha} \sum_{q\sigma} P_{\alpha, q\sigma}^+ P_{\alpha, q\sigma},$$

$$H_{hyb} = 2it_{sp} \sum_{\alpha} \sum_{q\sigma} \sin(\frac{q_{\alpha}}{2}) S_{q\sigma}^+ P_{\alpha, q\sigma} + 2t_{pp} \sum_q \{ \cos(\frac{q_x}{2}) p_{x, q\uparrow}^+ [ -\frac{1}{\sqrt{3}} P_q(1/2, -1/2) + \frac{1}{\sqrt{6}} Q_q(3/2, -1/2) + \frac{1}{\sqrt{2}} Q_q(3/2, 3/2) ] +$$

$$+ \cos(\frac{q_x}{2}) p_{x, q\downarrow}^+ [ -\frac{1}{\sqrt{3}} P_q(1/2, 1/2) + \frac{1}{\sqrt{6}} Q_q(3/2, 1/2) + \frac{1}{\sqrt{2}} Q_q(3/2, -3/2) ] + \cos(\frac{q_y}{2}) p_{y, q\uparrow}^+ [ \frac{i}{\sqrt{3}} P_q(1/2, -1/2) -$$

$$- \frac{i}{\sqrt{6}} Q_q(3/2, -1/2) + \frac{i}{\sqrt{2}} Q_q(3/2, 3/2) ] + \cos(\frac{q_y}{2}) p_{y, q\downarrow}^+ [ -\frac{i}{\sqrt{3}} P_q(1/2, 1/2) + \frac{i}{\sqrt{6}} Q_q(3/2, 1/2) + \frac{i}{\sqrt{2}} Q_q(3/2, -3/2) ] +$$

$$+ \cos(\frac{q_z}{2}) p_{z, q\uparrow}^+ [ \frac{1}{\sqrt{3}} P_q(1/2, 1/2) + \frac{\sqrt{2}}{3} Q_q(3/2, 1/2) ] + \cos(\frac{q_z}{2}) p_{z, q\downarrow}^+ [ \frac{1}{\sqrt{3}} P_q(1/2, -1/2) + \frac{\sqrt{2}}{3} Q_q(3/2, -1/2) ] \} + h.c.$$

На рис. 6 показан зонный спектр редуцированной модели, рассчитанный с параметрами  $\varepsilon_S = 0$ ;  $\varepsilon_P = 9.5$ ;  $\varepsilon_p = 5.5$ ;  $t_{sp} = 2.5$ ;  $t_{pp} = 0.7$ ;  $\lambda = 1.1$  эВ. Ранее вырожденная, при  $\lambda = 0$ , нижняя ветвь зоны проводимости расщепляется на нижнюю ветвь дублета и верхнюю ветвь квартета с относительным расстоянием  $\approx 3/2\lambda$  между ними.

Отметим, что одноэлектронные состояния в точке  $R$  зоны Бриллюэна классифицируются по представлению точечной группы  $O_h$  как локальные состояния узлов  $B$ .

обусловлена ослаблением их связи с волновыми состояниями зоны проводимости

$$|P_q(1/2, \gamma)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{iqi} |P_i(1/2, \gamma)\rangle$$

$$|Q_q(3/2, \gamma)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{iqi} |Q_i(3/2, \gamma)\rangle \quad (1)$$

Вблизи  $R$  точки зоны Бриллюэна. Действительно  $t_{pp} \cos(q_{\alpha}/2) \rightarrow 0$  при  $q_{\alpha} \rightarrow \pi$ .

Перестройка структуры зоны проводимости может быть рассчитана с гамильтонианом матрицей в пространстве состояний редуцированным до размерности 14. Такое пространство состояний включает в себя два вектора  $|S(q); \sigma\rangle$  и шесть векторов (1), производных от  $S$  и  $p$  орбиталей  $Pb$ , а также шесть векторов  $|p_{\alpha}(q); \sigma\rangle$  ( $\alpha = x, y, z$ ), производных от  $p$  состояний лигандов. Гамильтониан редуцированной модели имеет вид  $H = H_0 + H_{hyb}$ , где

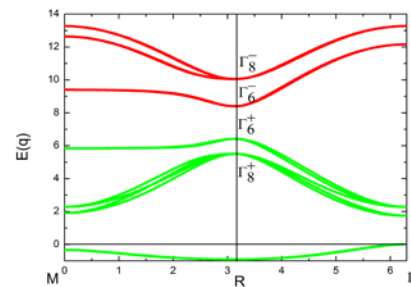


Рис. 6. Расчетный зонный спектр для редуцированной модели  $\text{MaPbI}_3$  с учетом СОВ и указанием симметрии волновых функций электронных состояний в точке  $R$  зоны Бриллюэна

В отсутствии СОВ набор из шести исходных волновых функций с учетом спина  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  у дна зоны проводимости в точке

$R = (\pi, \pi, \pi)$  определяется следующим образом ( $\alpha = x, y, z$ ):

$$|P_{\alpha,R}; \sigma\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i (-1)^{\sum_{\beta} l_{\beta}} |P_{\alpha,i}; \sigma\rangle,$$

где суммирование ведется по узлам  $\vec{l} = \sum_{\beta} l_{\beta} \vec{e}_{\beta}$  кубической решетки, и эти состояния с энергией  $\varepsilon_P$  полностью вырождены. Спин-орбитальное взаимодействие  $\lambda \sum_i \vec{L}_i \vec{S}_i$  расщепляет их на дублет

$$\begin{aligned} |P_R(1/2; 1/2)\rangle &= 1/\sqrt{3} |P_{x,R}; \downarrow\rangle - i/\sqrt{3} |P_{y,R}; \downarrow\rangle - 1/\sqrt{3} |P_{z,R}; \uparrow\rangle, \\ |P_R(1/2; -1/2)\rangle &= -1/\sqrt{3} |P_{x,R}; \uparrow\rangle - i/\sqrt{3} |P_{y,R}; \uparrow\rangle - 1/\sqrt{3} |P_{z,R}; \downarrow\rangle, \\ |Q_R(3/2; 1/2)\rangle &= 1/\sqrt{6} |P_{x,R}; \downarrow\rangle + i/\sqrt{6} |P_{y,R}; \downarrow\rangle + \sqrt{2/3} |P_{z,R}; \uparrow\rangle, \\ |Q_R(3/2; -1/2)\rangle &= 1/\sqrt{6} |P_{x,R}; \uparrow\rangle + i/\sqrt{6} |P_{y,R}; \uparrow\rangle + \sqrt{2/3} |P_{z,R}; \downarrow\rangle, \\ |Q_R(3/2; 3/2)\rangle &= 1/\sqrt{2} |P_{x,R}; \uparrow\rangle - i/\sqrt{2} |P_{y,R}; \uparrow\rangle, \\ |Q_R(3/2; -3/2)\rangle &= 1/\sqrt{2} |P_{x,R}; \downarrow\rangle + i/\sqrt{2} |P_{y,R}; \downarrow\rangle, \end{aligned} \quad (2)$$

Аналогично, набор исходных волновых функций у потолка валентной зоны в точке  $R$  определяется как

$$|P_{\alpha,R}; \sigma\rangle = i/\sqrt{N} \sum_i (-1)^{\sum_{\beta} l_{\beta}} |P_{\alpha,i+\alpha/2}; \sigma\rangle. \quad (3)$$

Поскольку эти состояния преобразуются по чётному представлению, они не гибридизируют с (2), но гибридизируют с  $|S_R; \sigma\rangle$  с параметром  $\sim t_{sp}$ . Гибридизация снимает кубическое вырождение состояний (3) и расщепляет их на спиновый дублет  $\Gamma_6^+ = \Gamma_1^+ \cdot \Gamma_6^+$  и квартет  $\Gamma_8^+ = \Gamma_3^+ \cdot \Gamma_6^+$ , волновые функции которых имеют вид

$$\begin{aligned} |\tilde{\Psi}_R(\Gamma_1); \sigma\rangle &= 1/\sqrt{3} \sum_{\alpha} |P_{\alpha,R}; \sigma\rangle \\ |\Psi_R(\Gamma_3, e_1); \sigma\rangle &= 1/\sqrt{6} [2|P_{z,R}; \sigma\rangle - |P_{x,R}; \sigma\rangle - |P_{y,R}; \sigma\rangle] \\ |\Psi_R(\Gamma_3, e_2); \sigma\rangle &= 1/\sqrt{2} [|P_{x,R}; \sigma\rangle - |P_{y,R}; \sigma\rangle]. \end{aligned}$$

Квартетные состояния вырождены и лежат на энергии  $\varepsilon_p$ . Смешивание полностью симметричных орбиталей  $|S_R\rangle$  и  $|\tilde{\Psi}_R\rangle$  формирует волновое состояние в максимуме валентной зоны (представление  $\Gamma_6^+$  на рис. 6) с энергией  $\varepsilon_p + 3t_{sp}^2/\varepsilon_p$  и волновой функцией (рис. 7):

$|P_R(1/2; j = \pm 1/2, \pm 3/2)\rangle$  с энергией  $(\varepsilon_P - \lambda)$  и квартет  $|Q_R(3/2; j = \pm 1/2, \pm 3/2)\rangle$  с энергией  $(\varepsilon_P + \lambda/2)$ , где  $\lambda \approx 1.1$  эВ для Pb.

Волновые функции дублета и квартета преобразуются по представлениям, соответственно  $\Gamma_6^-$  и  $\Gamma_8^-$ , и выражаются через  $|P_{\alpha,R}; \sigma\rangle$  следующим образом ( $q=R$ ):

$$|\Psi_R(\Gamma_1); \sigma\rangle = \alpha |\tilde{\Psi}_R(\Gamma_1); \sigma\rangle + \beta |S_R; \sigma\rangle,$$

где  $\beta \approx (1 + 4/3 (\varepsilon_p/t_{sp}))^{-1/2}$  и  $\alpha = i\sqrt{1-\beta^2}$ .

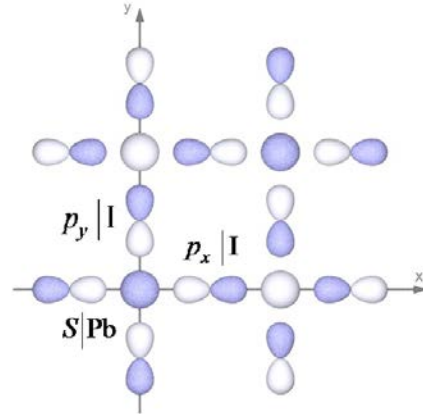


Рис. 7. Волновая функция в максимуме валентной зоны (в сечении XY-плоскостью)

Было обнаружено, что характерные для локальной электронной структуры сдвиги электронных уровней, вызванные тетрагональными искажениями, заведомо меньше 0.1 эВ. Следует отметить, что понижение симметрии  $O_h \rightarrow C_{4h}$  приводит к небольшому, <0.1 эВ, расщеплению квартетных уровней,  $\Gamma_8^+$  и  $\Gamma_8^-$ , каждого на пару дублетных уров-

ней. При этом крамерсовские дублеты,  $\Gamma_6^+$  и  $\Gamma_6^-$ , сохраняют свою идентичность.

### Общие выводы и перспективы применения модели. Оптическое поглощение в галогенидных перовскитах

Выше нами установлены, во-первых, зависимости ветвей зонного спектра от фундаментальных параметров электронной структуры ( $\epsilon$ ,  $t$  и  $\lambda$ ), и, во-вторых, конкретные формы электронных волновых функций у краев валентной зоны и зоны проводимости. Подчеркнем, что полученные результаты имеют универсальный характер и применимы для широкого семейства галогенидных перовскитов  $ABX_3$  ( $A = \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{CH}_3\text{NH}_3$ ;

$B = \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Конкретная реализация модели для отдельных представителей семейства предполагает лишь количественные различия параметров ( $\epsilon$ ,  $t$  и  $\lambda$ ). Такой подход позволит на следующем этапе нашего исследования осуществить сравнительный анализ физических свойств указанного семейства перовскитов. В этом плане важнейшей задачей является расчёт оптического поглощения. Ниже коротко приведены основные пункты такого расчёта.

Коэффициент оптического поглощения  $\alpha(\omega)$  при переходах электрона между различными состояниями валентной ( $v$ ) зоны и зоны проводимости ( $c$ ) выражается следующим образом

$$\alpha(\omega) = (2\pi e/m_0 c)^2 c/n\omega \sum_{v,c} \sum_{\vec{q}} \left| \langle \Psi_q^{(v)} | \vec{\epsilon} \vec{p} | \Psi_q^{(c)} \rangle \right|^2 \delta(E_c(q) - E_v(q) - \hbar\omega), \quad (4)$$

где  $v$  и  $c$  — комбинированные индексы из квантовых чисел, например сорта представления и номера его базисной орбитали, нумерующих ветви зонного спектра;  $\vec{\epsilon}$  — вектор поляризации;  $\vec{p}$  — оператор импульса.

В частности, при фундаментальном поглощении вблизи краев зон получаем для матричного элемента

$$\langle \Psi_q^{(v)} | \vec{\epsilon} \vec{p} | \Psi_q^{(c)} \rangle \approx \langle \Psi_R(\Gamma_1); \sigma | \vec{\epsilon} \vec{p} | P_R(1/2, j) \rangle, \quad (5)$$

и суммирование по  $v, c$  в выражении (4) означает суммирование по  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  и  $j = \pm 1/2$ .

Оценка матричного элемента дипольного перехода при стандартной аппроксимации (5) позволяет свести описание  $\alpha(\omega)$  у края фундаментального поглощения к расчёту комбинированной плотности состояний  $J_{vc}(\omega)$ , так что

$$\alpha(\omega) \sim J_{vc}(\omega) \sum_{\sigma} \sum_j \left| \langle \Psi_R(\Gamma_1); \sigma | \vec{\epsilon} \vec{p} | P_R(1/2, j) \rangle \right|^2.$$

Отметим также, что развитый здесь подход будет также обобщен и применен к

анализу электронных состояний и оптического поглощения в широкой области  $\vec{q}$ -пространства за пределами  $R$  точки зоны Бриллюэна.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта №14-43-03544.*

### Библиографический список

1. Харрисон, У. Электронная структура твердых тел / У. Харрисон. — Москва : Мир, 1983.
2. Borriello I., Cantele G., Ninno D. // Phys. Rev. B 77. — 2008. — P. 235214.
3. Brivio F., Butler K.T., Walsh A. // Phys. Rev. B 89. — 2004. — P. 155204.
4. Brivio F., Walker A.B., Walsh A. // APL Mater. — 2013. — № 1. — P. 042111.
5. Even J., Pedesseau L., Jancu J.-M., Katan C. J. // Phys. Chem. Lett. — 2013. — № 4. — P. 2999.
6. Giorgi G., Fujisawa J.-I., Segawa H., Yamashita K. J. // Phys. Chem. Lett. — 2013. — № 4. — P. 4213.

*Поступила в редакцию  
25.03.2016*