ЕЛЕКТРОННИЙ ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР КРИСТАЛІВ CsPbBr_3 ТА CsPbI_3 , МОДИФІКОВАНИЙ СПІН-ОРБІТАЛЬНОЮ ВЗАЄМОДІЄЮ

С. В. Сиротюк¹, Я. М. Чорнодольський², А. С. Волошиновський², Ю. В. Кліско¹

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

(Отримано 28 листопада 2018.; в остаточному вигляді — 07 березня 2019 р.)

Мета цієї праці — встановити вплив спин-орбітальної взаємодії на електронний енергетичний спектр кристалів CsPbBr_3 та CsPbI_3 . На першому етапі розраховано парціальні густини електронних станів і виконано симетрійний аналіз електронної структури кристалів. Обчислення проведено з перших принципів у формалізмі функціонала повної електронної густини в базисі проекційно приєднаних хвиль (PAW). Напівлокальний обмінно-кореляційний потенціал обрано в узагальненому градієнтному наближенні (GGA). На другому етапі електронні енергетичні зони були отримані без урахування спин-орбітальної взаємодії. Третій етап полягав в одержанні електронного енергетичного спектра кристалів із включенням спин-орбітальної взаємодії в схему розрахунку. Виявлено значний вплив спин-орбітальної взаємодії на значення міжзонних щілин обох кристалів. Зокрема, встановлено, що спин-орбітальна взаємодія спричинює зменшення міжзонних щілин $\Delta E(\mathbf{k})$ у кристалі CsPbBr_3 в точках Γ , X , M та R першої зони Бріллюена на 0.17, 0.22, 0.66 та 1.01 еВ відповідно. У кристалі CsPbI_3 виявлено зменшення міжзонних щілин у тих же точках на 0.31, 0.25, 0.73 та 1.08 еВ, відповідно. Такі значні залежності значень параметра $\Delta E(\mathbf{k})$ від квазіімпульсу свідчать про сильну нелокальність оператора спин-орбітальної взаємодії кристалів CsPbBr_3 та CsPbI_3 . Отже, порівняння з експериментом розрахованих параметрів електронного енергетичного спектра, отриманих без урахування спин-орбітальної взаємодії, для кристалів CsPbBr_3 та CsPbI_3 буде некоректним. Нехтування спин-орбітальною взаємодією може призводити до значних похибок у розрахунках оптичних констант кристалів, що містять важкі елементи. Одержані параметри $\Delta E(\mathbf{k})$ можна застосовувати для виправлення значень міжзонних щілин кристалів CsPbBr_3 та CsPbI_3 , знайдених без використання спин-орбітальної взаємодії на основі інших теоретичних методик.

Ключові слова: базис PAW, ефективний гамільтоніан, електронний енергетичний спектр, спин-орбітальна взаємодія.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.23.2704>

PACS number(s): 71.15.Mb; 71.20.-b

I. ВСТУП

Неорганічні перовськіти CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) виявляють добрі напівпровідникові та світлопоглинальні властивості з високою ефективністю перетворення енергії [1–3]. Ефективність матеріалів для сонячних елементів залежить від ширини їхньої забороненої зони. Своєю чергою ширина забороненої зони залежить від особливостей структури кристалів [4]. Ширина забороненої зони цих матеріалів може варіюватися від 1.1 до 3.1 еВ. Для збільшення ефективності сонячної батареї необхідно знати всі енергетичні параметри, які будуть поліпшувати її характеристики. Структурні, електронні та оптичні властивості цих перовськітних матеріалів вивчено в роботах [5,6] і на сьогодні їх дослідження також залишається актуальним завданням.

II. ТЕОРІЯ

Електронний енергетичний спектр кристала отримано за допомогою програми ABINIT [7] на основі базису проекційно приєднаних хвиль (PAW) [8]. Ос-

тання були згенеровані для атомів Cs, Pb, Br та I за допомогою програми AtomPAW [9].

У методі PAW осцилююча всеелектронна функція ψ_t отримується внаслідок дії оператора τ на деяку плавну функцію $\tilde{\psi}_t$,

$$\psi_t = \tau \tilde{\psi}_t, \quad (1)$$

де перетворення

$$\tau = 1 + \sum_a \sum_t (|\phi_t^a\rangle - |\tilde{\phi}_t^a\rangle) \langle \tilde{p}_t^a| \quad (2)$$

будується на всеелектронних ϕ_t , псевдохвильових $\tilde{\phi}_t$ та проекторних $\tilde{p}_t$ функціях відповідно. Електронний енергетичний спектр $\varepsilon_{t\mathbf{k}}$ та хвильові функції $\psi_{t\mathbf{k}}$ шукаємо з рівняння Шредингера [8]:

$$H|\psi_{t\mathbf{k}}\rangle = E_{t\mathbf{k}}|\psi_{t\mathbf{k}}\rangle. \quad (3)$$

Індекс $t = \{n, l, m\}$ визначає квантові числа n , l , m , а $\mathbf{k}$ — квазіхвильовий вектор першої зони Бріллюена.

Зробивши заміну (1) у рівнянні (3), отримуємо трансформоване псевдохвильове рівняння

$$\tau^+ H \tau |\tilde{\psi}_{t\mathbf{k}}\rangle = \tau^+ \tau |\tilde{\psi}_{t\mathbf{k}}\rangle E_{t\mathbf{k}}. \quad (4)$$

Енергетичні спектри в рівняннях (3) і (4) ідентичні, оскільки перетворення подібності $\tau^+ H \tau$ ермітового оператора H не змінює його спектра. Ефективний гамільтоніан без спин-орбітальної взаємодії [8]

$$\tilde{H} = \tau^+ H \tau. \quad (5)$$

Підсумком самоузгодженого розв'язання системи рівнянь (4), (5) є електронний енергетичний спектр $E_{t\mathbf{k}}$ та плавна безвузлова псевдохвильова функція $\tilde{\psi}_{t\mathbf{k}}$. З останньої, з формул (1), (2), отримуємо всеелектронну хвильову функцію $\psi_{t\mathbf{k}}$, яка є основою для одержання потенціалу Гартрі, а також структурних [7, 10], магнітних [7, 11], оптичних [7, 12] і кінетичних [13, 14] характеристик кристалів.

Густина електронів у кристалі визначається через всеелектронну хвильову функцію стану в зоні номер t і в точці $\mathbf{k}$ першої зони Бріллюена [9]:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{t,\mathbf{k}} f_{t\mathbf{k}} |\psi_{t\mathbf{k}}|^2 \quad (6)$$

і є сумою трьох внесків,

$$n(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r}) + n^1(\mathbf{r}) - \tilde{n}^1(\mathbf{r}), \quad (7)$$

де перший складник

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \sum_{t,\mathbf{k}} f_{t\mathbf{k}} |\tilde{\psi}_{t\mathbf{k}}|^2 \quad (8)$$

визначається у всій елементарній комірці плавними псевдохвильовими функціями $\tilde{\psi}$, розвиненими за плоскими хвилями. Другий складник визначається всеелектронними атомними функціями ϕ всередині атомної сфери:

$$n^1(\mathbf{r}) = \sum_{i,j} w_{ij} \phi_i^* \phi_j \quad (9)$$

Третій складник — псевдоатомними функціями $\tilde{\phi}$ всередині атомної сфери:

$$\tilde{n}^1(\mathbf{r}) = \sum_{i,j} w_{ij} \tilde{\phi}_i^* \tilde{\phi}_j, \quad (10)$$

де

$$w_{ij} = \sum_{t,\mathbf{k}} f_{t\mathbf{k}} \langle \tilde{\psi}_{t\mathbf{k}} | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_{t\mathbf{k}} \rangle. \quad (11)$$

Фактор $f_{t\mathbf{k}}$ є добутком числа заповнення на ваговий множник, за допомогою якого проводимо інтегрування за квазіімпульсом у першій зоні Бріллюена. Інтеграли $\langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_{t\mathbf{k}} \rangle = c_{t,\mathbf{k},j}$ є коефіцієнтами розвинення всередині сфери приєднання плавної псевдохвильової функції $\psi_{t\mathbf{k}}$ лінійною комбінацією атомних псевдохвиль, тобто

$$|\tilde{\psi}_{t\mathbf{k}}\rangle = \sum_j c_{t,\mathbf{k},j} \tilde{\phi}_j, \quad (12)$$

і всеелектронної хвильової функції $\psi_{t\mathbf{k}}$ лінійною комбінацією атомних хвиль:

$$|\psi_{t\mathbf{k}}\rangle = \sum_j c_{t,\mathbf{k},j} \phi_j. \quad (13)$$

У базисі PAW повна кінетична енергія електронів

$$T = \tilde{T} + T^1 - \tilde{T}^1, \quad (14)$$

тобто її математична структура аналогічна до такої для густини електронів (7). Намагання надати повний електростатичній енергії такої самої форми привело до потреби введення компенсаційної густини електронів $\hat{n}$, з якою формула (7) набуває вигляду

$$n(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r}) + \hat{n}(\mathbf{r}). \quad (15)$$

Компенсаційна густина $\hat{n}(\mathbf{r})$ конструюється так, що її мультипольні моменти збігаються з такими для різниці $n^1(\mathbf{r}) - \tilde{n}^1(\mathbf{r})$ усередині сфери приєднання.

Різниця густин електронів усередині сфери приєднання

$$\begin{aligned} n^1(\mathbf{r}) - \tilde{n}^1(\mathbf{r}) &= \sum_{i,j} \rho_{ij} (\phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) - \tilde{\phi}_i^*(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_j(\mathbf{r})) \\ &= \sum_{i,j} \rho_{ij} Q_{ij}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (16)$$

де введена функція Q_{ij} є основою для визначення компенсаційної густини:

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i,j} \rho_{ij} \sum_L \hat{Q}_{ij}^L(\mathbf{r}) \quad (17)$$

через її моменти порядку L .

Наступним етапом є розрахунок локального псевдопотенціала кристалу

$$\tilde{\nu}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \nu_H [n_{zc} + \tilde{n} + \hat{n}] + \nu_{xc} [\tilde{n} + \hat{n} + n_c], \quad (18)$$

який визначається потенціалами Хартрі ν_H та обмінно-кореляційним ν_{xc} , а також екранованого потенціала всередині сфер приєднання

$$\nu_{\text{eff}}^1(\mathbf{r}) = \nu_H [n_{zc} + n^1] + \nu_{xc} [n^1 + n_c], \quad (19)$$

та екранованого атомного псевдопотенціалу всередині сфер приєднання

$$\tilde{\nu}_{\text{eff}}^1(\mathbf{r}) = \nu_H [\tilde{n}_{zc} + \tilde{n}^1 + \hat{n}] + \nu_{xc} [\tilde{n}^1 + \hat{n} + n_c]. \quad (20)$$

У формулах (18)–(20) густина заряду $n_{zc} = n_z + n_c$, де n_z — заряд ядра атома, а n_c — густина електронів його внутрішніх глибоких оболонок.

Тепер наведемо матриці, які визначають нелокальну частину псевдопотенціалу:

$$\hat{D}_{ij} = \sum_L \int \tilde{\nu}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \hat{Q}_{ij}^L(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (21)$$

$$D_{ij}^1 = \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + \nu_{\text{eff}}^1(\mathbf{r}) | \phi_j \rangle, \quad (22)$$

$$\tilde{D}_{ij}^1 = \langle \tilde{\phi}_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + \tilde{v}_{\text{eff}}^1(\mathbf{r}) | \tilde{\phi}_j \rangle. \quad (23)$$

Ефективний гамільтоніан (5) у базисі PAW без урахування спіно-орбітальної взаємодії виглядає так [8]:

$$\tilde{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu_{\text{eff}} + \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle D_{ij} \langle \tilde{p}_j|, \quad (24)$$

де

$$D_{ij} = \hat{D}_{ij} + D_{ij}^1 - \tilde{D}_{ij}^1, \quad (25)$$

У методі PAW включення спіно-орбітальної взаємодії полягає у зміні лише останнього доданка формули (24) [15, 16]:

$$\tilde{H}_{\alpha\beta} = -\frac{1}{2}\nabla^2 \delta_{\alpha\beta} + \tilde{v}_{\text{eff}}^{\alpha\beta} + \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle (D_{ij}^{\alpha\beta} + (D_{ij}^{so})^{\alpha\beta}) \langle \tilde{p}_j|, \quad (26)$$

де аналогічно до (25)

$$D_{ij}^{so} = \tilde{d}_{ij} + d_{ij}^1 - \tilde{d}_{ij}^1, \quad (27)$$

а спінори α, β відповідають спінам ($\uparrow$) та ($\downarrow$) відповідно. Внесками формули (27), що відповідають плав-

ним доданкам густини (з тильдою), можна знехтувати, тобто найбільше значення зумовлюється всеелектронною одновузловою частиною густини заряду всередині сфери приєднання:

$$D_{ij}^{so} \approx d_{ij}^1(n^1(\mathbf{r})). \quad (28)$$

Елементи матриці (в атомних одиницях) [15]

$$\begin{aligned} (D_{ij}^{so})^{\alpha\beta} &= \langle \alpha | d_{ij}^1(n^1(\mathbf{r})) | \beta \rangle \\ &= \langle \phi_i | \left[\frac{1}{2r} \frac{dV(n^1(r))}{dr} \right] | \phi_j \rangle \langle \alpha | (\mathbf{L}\mathbf{S}) | \beta \rangle, \end{aligned} \quad (29)$$

де $\mathbf{L}$ — оператор моменту кількості руху, $\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$ — спіновий момент, оператор $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ визначений спіновими матрицями Паулі σ_i .

Якщо спектр і власні функції знайдені зі системи рівнянь (4), (24), матриця якої на плоских хвилях має розмір $N \times N$, то після включення спіно-орбітальної взаємодії отримуємо матрицю з розмірами $2N \times 2N$. Два діагональні за спіновими функціями блоки різняться лише спіно-орбітальними внесками, які ми наводимо в декартових координатах,

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i, \alpha | H^{so} | \alpha, \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle = -\frac{i}{4} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | \left(\frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x} \right) | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle, \quad (30)$$

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i, \beta | H^{so} | \beta, \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle = \frac{i}{4} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | \left(\frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x} \right) | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle, \quad (31)$$

а недіагональні гібридні блоки містять лише доданки, які відображають спіно-орбітальну взаємодію, тобто

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i, \alpha | H^{so} | \beta, \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle &= -\frac{i}{4} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | \left(\frac{\partial V}{\partial y} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{\partial V}{\partial z} \frac{\partial}{\partial y} \right) | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle \\ &\quad - \frac{i}{4} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | \left(\frac{\partial V}{\partial z} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial}{\partial z} \right) | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle. \end{aligned} \quad (32)$$

Якщо гібридними (32) блоками знехтувати, то наближено спектр ефективного гамільтоніана (26) буде розраховуватись на основі двох незалежних блоків секулярної матриці, і спіно-орбітальні внески (30), (31) зумовлять розщеплення зонних енергій та спричинять зсуви верху валентної зони й дна зони провідності, тобто приведуть до зміни значень міжзонних щілин.

III. ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Електронний енергетичний спектр кристалів CsPbBr₃ та CsPbI₃ отримано без спіно-орбітальної вза-

ємодії та з урахуванням останньої. Результати розрахунку наведені на рисунках 1–4.

Парціальні густини електронних станів кристала CsPbBr₃, одержані без спіно-орбітальної взаємодії, показані на рис. 1. Зауважимо, що верхня частина валентної зони гібридизована, де домінують стани s -симетрії Br та Pb, а також їхні стани p -симетрії. Нижче у валентній зоні локалізовано гібридизовані стани p -симетрії Cs та s -симетрії Pb. У нижній частині зони провідності домінують гібридизовані стани s -симетрії Br та p -симетрії Pb. Гібридизовані стани d -симетрії є досить далеко від дна зони провідності. Домінують серед них стани Cs і Br, а внесок d -станів Pb малий.

Рис. 1. (Кольоровий онлайн.) Парціальні густини електронних станів у кристалі CsPbBr_3 , отримані в наближенні GGA без спин-орбітальної взаємодії.

Рис. 2. (Кольоровий онлайн.) Електронні енергетичні зони у кристалі CsPbBr_3 . Синій колір — наближення GGA, червоний — зі спин-орбітальною взаємодією.

Рис. 3. (Кольоровий онлайн.) Парціальні густини електронних станів у кристалі CsPbI_3 , отримані в наближенні GGA без спин-орбітальної взаємодії.

А тепер проаналізуємо вплив спин-орбітальної взаємодії на якісні й кількісні параметри електронного енергетичного спектра кристала CsPbBr₃. На рис. 2 зображено суміщені дисперсійні криві, отримані без спин-орбітальної взаємодії та з урахуванням останньої (синій та червоний кольори відповідно). Зауважимо, що найвищі гілки енергетичного спектра у валентній зоні відповідають синглетним станам і тому не зазнають розщеплення, зумовленого спин-орбітальною взаємодією. Тобто, верх валентної зони не зазнає зміщення завдяки спин-орбітальній взаємодії. Це означає, що стани валентної зони не спричиняють зменшення ширини забороненої зони, зв'язаної з прямим дипольним переходом $R-R$. Верх валентної зони в точці R зони Бріллюена локалізований за енергією в точці $E_v = 1.38$ еВ. Дно зони провідності визначається енергією $E_c = 2.91$ еВ, отриманою без спин-орбітальної взаємодії. Відповідна цим енергіям ширина забороненої зони є їхньою різницею: $E_g = E_c - E_v = 1.54$ еВ. Включення спин-орбітальної взаємодії приводить до розщеплення триплетного рівня E_c на синглетний $E_{cs1} = 1.92$ еВ та дублетний $E_{cs2} = 3.36$ еВ рівні. Енергія E_{cs1} тепер визначає нове положення дна зони провідності, а енергія $E_{vs} = 1.40$ еВ — нове положення верху валентної зони. Нова ширина забороненої зони формується різницею $E_{gso} = E_{cs1} - E_{vs} = 0.52$ еВ. Енергія спин-орбітального розщеплення в точці R визначається різницею енергій $E_{cs2} - E_{cs1} = 1.43$ еВ. Звуження ширини забороненої зони, спричинене включенням спин-орбітальної взаємодії, — різницею енергій $E_c - E_{cs1} = 1.01$ еВ.

Парціальні густини електронних станів кристала CsPbI₃, отримані без спин-орбітальної взаємодії, наведені на рис. 3. Верхня частина валентної зони гібридизована, де домінантними є стани p -симетрії I та Pb , а також стани s -симетрії Pb . Нижче у валентній зоні локалізовані гібридизовані стани s -симетрії Pb та p симетрії Cs . У нижній частині зони провідності

домінують гібридизовані стани p -симетрії Pb та I , а також меншою мірою d -стани I . Гібридизовані стани d -симетрії перебувають досить далеко від дна зони провідності. Домінантними серед них стани Cs , а внесок d -станів I та Pb значно менший.

Перейдімо до аналізу кількісних і якісних параметрів електронних енергетичних зон кристала CsPbI₃, отриманих без спин-орбітальної взаємодії та з включенням останньої в розрахунок. На рис. 4 наведені дисперсійні криві, одержані без спин-орбітальної взаємодії та з урахуванням останньої (синій та червоний кольори відповідно). Зауважимо, що найвищі гілки енергетичного спектра у валентній зоні відповідають синглетним станам і тому не зазнають розщеплення, зумовленого спин-орбітальною взаємодією. Однак, спин-орбітальна взаємодія приводить до малого зміщення верху валентної зони вгору. Це означає, що стани валентної зони також спричиняють невелике зменшення ширини забороненої зони, зв'язаної з прямим дипольним переходом $R-R$. Верх валентної зони в точці R зони Бріллюена локалізований за енергією в точці $E_v = 0.11$ еВ. Дно зони провідності визначається енергією $E = 1.44$ еВ, отриманою без спин-орбітальної взаємодії. Відповідна цим енергіям ширина забороненої зони є їхньою різницею: $E_g = E_c - E_v = 1.33$ еВ. Включення спин-орбітальної взаємодії приводить до розщеплення триплетного рівня E на синглетний $E_{s1} = 0.48$ еВ та дублетний $E_{s2} = 1.87$ еВ рівні. Енергія E_{s1} тепер визначає нове положення дна зони провідності, а енергія $E_{vs} = 0.23$ еВ — нове положення верху валентної зони. Нова ширина забороненої зони формується різницею $E_{gso} = E_{cs1} - E_{vs} = 0.25$ еВ. Енергія спин-орбітального розщеплення в точці R визначається різницею енергій $E_{cs2} - E_{cs1} = 1.40$ еВ. Звуження ширини забороненої зони, зумовлене спин-орбітальною взаємодією, — різницею енергій $E_c - E_{cs1} = 1.08$ еВ.

Рис. 4. (Кольоровий онлайн.) Електронні енергетичні зони у кристалі CsPbI₃. Синій колір — наближення GGA, червоний — зі спин-орбітальною взаємодією.

IV. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ТА ВИСНОВКИ

Отримано закони дисперсії електронів у кристалах CsPbBr_3 та CsPbI_3 без спин-орбітальної взаємодії та з включенням її в програму розрахунку. Обчислення зроблено за допомогою програми ABINIT у підході DFT-GGA та в базисі PAW. Виявлено значний вплив спин-орбітальної взаємодії на значення міжзонних щілин. Знайдено, що включення спин-орбітальної взаємодії зумовлює зміщення вгору верху валентної зони на 0.02 еВ та на 0.12 еВ у кристалах CsPbBr_3 та CsPbI_3 відповідно. Спин-орбітальна взаємодія приводить до звуження ширини забороненої зони в цих кристалах, відповідно, на 1.01 еВ та 1.08 еВ. Значення енергій спин-орбітального розщеплення близькі між собою і дорівнюють 1.43 еВ та 1.40 еВ відповідно. Значення ширини забороненої зони кристала CsPbBr_3 , отримані без спин-орбітальної взаємодії та з її урахуванням, дорівнюють 1.54 еВ та 0.52 еВ. Відповідні параметри для кристала CsPbI_3 — 1.33 еВ та 0.25 еВ. Занижені значення міжзонних щілин є типовим недоліком підходів DFT-LDA та DFT-GGA.

Наші результати дозволяють виправляти значення міжзонних щілин на спин-орбітальну взаємодію, як-

що остання не була включена в розрахункову схему. Ширина забороненої зони, отримана для кристала CsPbBr_3 у підході GGA та GW [17], дорівнює 1.61 еВ та 2.30 еВ відповідно, а експериментальне значення — 2.36 еВ. Якщо відняти від цих значень величину енергії спин-орбітального звуження ширини забороненої зони 1.01 еВ, то знайдені в [17] параметри набудуть значень 0.60 еВ та 1.29 еВ, які все ще значно менші за виміряну ширину забороненої зони.

Ширина забороненої зони, одержана в [17] для кристала CsPbI_3 у підході GGA та TB-mBJ, дорівнює 1.48 еВ та 1.75 еВ відповідно, а експериментальне значення — 1.73 еВ. Якщо відняти від цих значень величину енергії спин-орбітального звуження ширини забороненої зони 1.08 еВ, то знайдені в [17] параметри набудуть значень 0.40 еВ та 0.67 еВ, які все ще значно менші за виміряну ширину забороненої зони.

Виявлено, що спин-орбітальна взаємодія приводить до значних змін ходу дисперсійних кривих у широких околах точок M та R зони Брілюєна. Це може бути джерелом похибок у розрахунках оптичних констант цих кристалів без урахування спин-орбітальної взаємодії.

-
- [1] C. K. Moller, Nature **180**, 981 (1957); <https://doi.org/10.1038/180981a0>.
  - [2] C. K. Moller, Nature **182**, 1436 (1958); <https://doi.org/10.1038/1821436a0>.
  - [3] M. Kulbak, D. Cahen, G. Hodes, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 2452 (2015); <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b00968>.
  - [4] G. E. Eperon *et al.*, J. Mater. Chem. A **3**, 19688 (2015); <https://doi.org/10.1039/C5TA06398A>.
  - [5] G. Murtaza, I. Ahmad, Phys. B Condens. Matter **406**, 3222 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.05.028>.
  - [6] Y. H. Chang, C. Park, K. Matsuishi, J. Korean Phys. Soc. **44**, 889 (2004).
  - [7] X. Gonze *et al.*, Comput. Phys. Comm. **205**, 106 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2009.07.007>.
  - [8] P. E. Blochl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
  - [9] N. A. W. Holzwarth, A. R. Tackett, G. E. Matthews, Comput. Phys. Commun. **135**, 329 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(00\)00244-7](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(00)00244-7).
  - [10] S. V. Syrotyuk, V. M. Shved, Yu. V. Klysko, Acta Phys. Pol. A **133**, 990 (2018); <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.990>.
  - [11] S. V. Syrotyuk, I. Ye. Lopatynskiy, V. M. Shved, N. O. Shcherban, J. Nano- Electron. Phys. **9**, 05039 (2017); [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05039](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05039).
  - [12] S. V. Syrotyuk, V. M. Shved, Yu. V. Klysko, J. Nano-Electron. Phys. **10**, 03033 (2018); [https://doi.org/10.21272/jnep.10\(3\).03033](https://doi.org/10.21272/jnep.10(3).03033).
  - [13] O. Malyk, S. Syrotyuk, Comput. Mater. Sci. **139**, 387 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.07.039>.
  - [14] O. P. Malyk, S. V. Syrotyuk, J. Electron. Mater. **47**, 4212 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6068-1>.
  - [15] S. Steiner, S. Khmelevskiy, M. Marsmann, G. Kresse, Phys. Rev. B **93**, 224425 (2016); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.224425>.
  - [16] J. L. Janssen *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 205147 (2016); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.205147>.
  - [17] M. Ahmad *et al.*, J. Alloys Comp. **705**, 828 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.147>.

ELECTRON ENERGY BAND SPECTRUM OF CsPbBr₃ and CsPbI₃ CRYSTALS MODIFIED BY SPIN-ORBIT INTERACTION

S. V. Syrotyuk¹, Ya. M. Chornodolsky², A. S. Voloshinovskii², Yu. V. Klysko¹

¹*Lviv Polytechnic National University,*

12, S Bandery Street, 79013 Lviv, Ukraine

²*Ivan Franko National University of Lviv,*

8 Kyryla i Mefodiya Street, 79005 Lviv, Ukraine

The purpose of this work is to determine the influence of spin-orbital interaction on the electronic energy spectrum of CsPbBr₃ and CsPbI₃ crystals. The goal was achieved in the following sequence. At the first stage, partial densities of electronic states were calculated and a symmetrical analysis of the electronic structure of the crystals was performed. The calculations were made from the first principles in the formalism of the density functional theory in the basis of the projector augmented waves (PAW). The semilocal exchange-correlation potential derived within the generalized gradient approximation (GGA) was used in the calculations. At the second stage, the electronic energy bands were obtained without taking into account the spin-orbital interaction. The third stage consisted in obtaining the electron energy spectrum of the crystals including the spin-orbital interaction in the calculation scheme. A significant influence of the spin-orbit interaction on the values of the interband gaps $\Delta E(\mathbf{k})$ of both crystals has been revealed. In particular, it has been found that the spin-orbit interaction reduces interband gaps in the CsPbBr₃ crystal at the points Γ , X , M and R of the first Brillouin zone by 0.17, 0.22, 0.66 and 1.01 eV, respectively. In the CsPbI₃ crystal, the reduction of interband gaps at the same points was found to be 0.31, 0.25, 0.73 and 1.08 eV, respectively. Such significant dependence of the parameter $\Delta E(\mathbf{k})$ on the momentum indicates a strong non-locality of the spin-orbital interaction operator of CsPbBr₃ and CsPbI₃ crystals. Consequently, it is not justified to compare the calculated parameters of the electron energy spectrum obtained without the spin-orbital interaction for CsPbBr₃ and CsPbI₃ crystals with the experiment. Neglecting the spin-orbit interaction can lead to significant errors in the calculation of the optical constants of crystals containing heavy elements. The obtained parameters $\Delta E(\mathbf{k})$ can be used to correct the values of the interband gaps of CsPbBr₃ and CsPbI₃ crystals found without taking into account the spin-orbital interaction on the basis of other theoretical methods.