

БЭИ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А.А. Лаврентьев, Б.В. Габрельян,
В.Т. Ву, О.Ю. Хижун

ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
СЛОЖНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ
И ХАЛЬКОГАЛОГЕНИДОВ

Ростов-на-Дону

ДГТУ

2018

УДК 539.2

Л13

Рецензент

доктор физико-математических наук, профессор Л.А. Бугаев

Лаврентьев Анатолий Александрович.

Л 13 Электронно-энергетическая структура сложных халькогенидов и халькогалогенидов: монография / А.А. Лаврентьев, Б.В. Габрельян, В.Т. Ву, О.Ю. Хижун ; Донской гос. техн. ун-т. – Ростов-на-Дону: ДГТУ, 2018. – 320 с.

ISBN 978-5-7890-1422-6

Дан подробный обзор полнопотенциального метода с базисом из присоединенных плоских волн (FPLAPW), основанный на теории функционала плотности (DFT). Приведены многочисленные формулы для проведения конкретных теоретических расчетов электронно-энергетической структуры (ЭЭС) сложных полупроводниковых материалов. Значительное внимание уделено различным обменно-корреляционным потенциалам, в том числе орбитально-зависимому обменно-корреляционному потенциалу в приближении LDA+U и модифицированному обменно-корреляционному потенциалу Беке-Джонсона (mBJ). Приведены основные формулы для расчета тензора диэлектрической проницаемости и оптических характеристик твердых тел для основного состояния (GS). Сделан обзор решения двухчастичного уравнения Бете-Солпитера (BSE) для расчета рентгеновских спектров поглощения глубоких уровней.

Посвящена многочисленным расчетам сложных полупроводниковых халькогенидов и халькогалогенидов. Приведены рассчитанные плотности электронных состояний (DOS) в сравнении с полученными авторами монографии рентгеновскими и рентгеноэлектронными спектрами фосфорсодержащих сульфидов Tl_3PS_4 , $Sn_2P_2S_6$, $InPS_4$, галидов Cs_2HgX_4 ($X = Cl, Br, I$), соединений типа APb_2Br_5 ($A = K, Pb$), в Tl_4HgBr_6 и ряде четверных соединений (Cu_2CdGeS_4 , Ag_2CdSnS_4 , Ag_2HgSnS_4). Для всех исследованных соединений проведены расчеты тензора диэлектрической проницаемости и оптических характеристик.

УДК 539.2

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Донского государственного технического университета

Научный редактор

доктор физико-математических наук, профессор А.В. Солдатов

ISBN 978-5-7890-1422-6

© Лаврентьев А.А., Габрельян Б.В.,
Ву В.Т., Хижун О.Ю., 2018
© ДГТУ, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ, РЕАЛИЗОВАННАЯ В ПОЛНОПОТЕНЦИАЛЬНОМ МЕТОДЕ С БАЗИСОМ ИЗ ПРИСОЕДИНЕННЫХ ПЛОСКИХ ВОЛН. ОБЗОР НЕКОТОРЫХ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ, А ТАКЖЕ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ (XAS) И ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ	8
1.1. Краткое описание алгоритма Кона – Шэма	13
1.1.1. Определение полной энергии основного состояния и сил взаимодействующих атомов	13
1.1.2. Уравнения Кона-Шэма	14
1.1.3. Магнетизм	17
1.1.4. Задача собственных значений	18
1.1.5. Зона Бриллюэна для интегрирования и нахождения энергии Ферми	21
1.1.6. Достижение самосогласованности	23
1.1.7. Методы расчетов электронной структуры	24
1.2. APW-подобные концепции для решения уравнений Кона – Шэма .	27
1.2.1. APW-концепция	27
1.2.2. LAPW базисные функции	31
1.2.3. Локальные орбитали: LAPW+LO и APW+lo	35
1.3. FPLAPW метод	38
1.3.1. Концепция FPLAPW	38
1.3.2. Междусферный вклад	41
1.3.3. Muffin-Tin a- и b-коэффициенты	43
1.3.4. Интегрирование в зоне Бриллюэна и энергия Ферми	45
1.3.5. Представление плотности и потенциала	46
1.3.6. «l-подобный» заряд	49
1.3.7. Определение оптимального энергетического параметра	50
1.3.8. Конструкция электронной плотности в междусферной об- ласти	50
1.3.9. Конструирование кулоновского потенциала	52

1.3.10.	Псевдозарядовый метод	53
1.3.11.	Определение междусферного кулоновского потенциала в расчетах бесконечного кристалла	55
1.3.12.	Вычисление обменно-корреляционного потенциала	56
1.3.13.	Расчеты ϵ_{xc}^{σ} и V_{xc}^{σ} в междусферной области	57
1.3.1.4.	Расчет ϵ_{xc}^{σ} и V_{xc}^{σ} в muffin-tin сферах.....	57
1.4.	Обменно-корреляционный потенциал в приближении обобщенного градиента	58
1.5.	Использование орбитально-зависимого обменно-корреляционного потенциала в приближении LDA+U	64
1.6.	Учет спин-орбитального расщепления 5d-состояний тяжелых металлов	72
1.7.	Расчёты электронно-энергетической структуры полупроводников и изоляторов с использованием модифицированного обменно-корреляционного потенциала Беке – Джонсона	73
1.8.	Расчёт тензора диэлектрической проницаемости и оптических характеристик твёрдых тел для основного состояния	74
1.9.	Решение уравнения Бете-Солпитера для учета возбужденных состояний в оптическом и рентгеновском диапазоне	83
1.10.	Правило конечного состояния (Final-State Rule) в сравнении с уравнением Бете-Солпитера (BSE) для расчета рентгеновских спектров поглощения глубоких уровней	95
1.10.1.	Правило конечного состояния (FSR) в применении к расчетам рентгеновских спектров поглощения	96
1.10.2.	Уравнение Бете-Солпитера (BSE) для расчетов рентгеновских спектров поглощения	99
1.10.3.	Рентгеновские спектры поглощения (XAS) глубоких основных уровней	102
1.10.4.	Сравнение правила конечного состояния с уравнением Бете-Солпитера (FSR vs BSE)	104
2.	КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ ЭЭС И ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДОВ InPS ₄ , Tl ₃ PS ₄ , Sn ₂ P ₂ S ₆	109
2.1.	Расчёты ЭЭС соединения InPS ₄ и сравнение с экспериментальными рентгеновскими и рентгеноэлектронным спектрами	111

2.2.	Особенности расчёта рентгеновских К-спектров поглощения серы и фосфора в InPS ₄ и сравнение с экспериментальными спектрами..	127
2.3.	Методика расчёта упругих постоянных и её реализация для соединения InPS ₄	131
2.4.	Кристаллическая структура Tl ₃ PS ₄ и расчёты ЭЭС на их основе ...	132
2.5.	Квантово-механические расчёты ЭЭС пара- и сегнетофазы соединения Sn ₂ P ₂ S ₆ в сравнении с экспериментальными рентгеновскими спектрами серы и фосфора и рентгеноэлектронным спектром ...	144
3.	КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ ЭЭС В СЛОЖНЫХ ХАЛЬКОГАЛОГЕНИДАХ	160
3.1.	Расчёты ЭЭС в приближении GGA+U с учётом спин-орбитального расщепления галидов Cs ₂ HgX ₄ (X = Cl, Br, I) и сравнение с экспериментальными рентгеноэлектронными спектрами	160
3.2.	ЭЭС соединений типа APb ₂ Br ₅ (A = K, Rb) по данным квантово-механических расчётов в приближении mBJ+U с учётом спин-орбитального расщепления и рентгеноэлектронной спектроскопии	196
3.3.	Изучение ЭЭС Tl ₄ HgVr ₆ на основе квантово-механических расчётов с учётом спин-орбитального расщепления и рентгеноэлектронного спектра соединения	221
4.	МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЭС ЧЕТВЕРНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СЛОЖНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ	237
4.1.	Расчёты ЭЭС в Cu ₂ CdGeS ₄ и сравнение с экспериментальным рентгеноэлектронным спектром	237
4.2.	Моделирование кристаллической структуры соединений Ag ₂ CdSnS ₄ и Ag ₂ HgSnS ₄ и квантово-механические расчёты ЭЭС для этих структур в сравнении с рентгеноэлектронными спектрами	248
	Заключение	277
	Библиографический список	280