

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С. У. УМАРОВА**

На правах рукописи

УДК 538.911:544.183.25



Рахмонов Хайём Рауфович

**ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ,
ЭЛАСТИЧНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ГАЛОГЕННЫХ
ПЕРОВСКИТОВ ГРУПП CsPbX_3**

Специальность: 1.3.8. – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

Душанбе 2026

Работа выполнена в Физико-техническом институте им. С. У. Умарова Национальной академии наук Таджикистана.

Научный руководитель: **Холмуродов Холмирзо Тагойкулович** – доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка Объединённого института ядерных исследований (ОИЯИ), г. Дубна, Московская Область, Российская Федерация.

Официальные оппоненты: **Кнотько Александр Вальеревич** – доктор химических наук, профессор кафедры междисциплинарного материаловедения факультета наук о материалах, Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова (г.Москва, Россия)

Карцев Алексей Иванович – кандидат физико-математических наук (PhD-признаваемая в Российской Федерации), ведущий научный сотрудник Московского института электроники и математики имени А. Н. Тихонова, Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» (г. Москва, Россия)

Ведущая организация: Физико-технический институт им. С.А. Азимова Академии наук Республики Узбекистан (г.Ташкент, Узбекистан)

Защита состоится «15» декабря 2026 г. в 10 часов 00 минут на заседании объединённого диссертационного совета 99.0.057.02 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Таджикском национальном университете по адресу: 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Буни Хисорак, Студенческий городок, учебный корпус 16.

Отзывы направлять по адресу: 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17, ТНУ, диссертационный совет 99.0.057.02, e-mail: tgnu@mail.tj.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Таджикского национального университета (www.tnu.tj).

Автореферат разослан « ____ » _____ 2026 г.

Ученый секретарь объединённого
диссертационного совета 99.0.057.02,

доктор физ.-мат. наук,



Акдодов Д.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. В последние годы гибридные галогенидные перовскиты свинца CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) привлекают значительное внимание международного научного сообщества благодаря широкому спектру технологических применений, высокой эффективности преобразования энергии и низкой стоимости синтеза. Особого внимания заслуживают указанные материалы на основе CsPbX_3 , которые широко применяются в качестве основных исходных компонентов поглощающих слоёв солнечных преобразователей. Однако данные материалы демонстрируют нестабильность при воздействии факторов окружающей среды, таких как влажность, температура и ультрафиолетовое излучение. Вследствие этого их коммерциализация в крупных масштабах существенно ограничена. Следовательно, установление эффекта, обусловленного изменением химического состава и фазового состояния, является критически важным для целенаправленного дизайна цезий-содержащих галогенидных перовскитов свинца, обеспечивающего закономерное повышение их стабильности и эффективности.

Теоретические исследования, в частности в рамках теории функционала плотности (DFT), играют ключевую роль в интерпретации экспериментальных данных и установлении взаимосвязей между различными свойствами неорганических галогенидных перовскитов свинца. Несмотря на широкое применение DFT для изучения свойств CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), системное понимание влияния матрицы, фазового состава и локального окружения на электронные свойства CsPbX_3 остаётся ограниченным. Выявление механизмов влияния фазового и композиционного состава является необходимым условием для целенаправленного повышения стабильности и эффективности данных материалов. С учётом этого обстоятельства, основная цель настоящей диссертационной работы состоит в систематическом исследовании влияния свойств матрицы, локального координационного окружения и фазовых переходов на оптоэлектронные свойства CsPbX_3 .

Объекты и предмет исследования. В качестве объектов исследования в работе были выбраны α -, γ - и δ -фазы CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) систем.

Предметом исследования является установление количественных и качественных закономерностей влияния матричных свойств (химического состава и типа галогенидного аниона), локального координационного окружения и структурно-фазовых переходов на электронную структуру и ширину запрещённой зоны CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) систем, а также выявление

корреляционных взаимосвязей между геометрическими (межатомные расстояния и параметры кристаллической решётки), упругими (модуль объёмного сжатия и температура Дебая) и электронными (ширина запрещённой зоны, плотность состояний) свойствами указанных соединений.

Цель работы. Целью настоящей диссертационной работы являлось систематическое исследование влияния свойств матрицы, локального координационного окружения и фазовых переходов на оптоэлектронные свойства систем CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) и выявление взаимосвязей между их геометрическими, упругими и электронными свойствами.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определение наиболее термодинамически стабильных фаз при низких температурах среди α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) систем. Выявление механизмов замещения изовалентных ионов с целью определения наиболее стабильных конфигураций кристаллической структуры для смешанных перовскитов: CsPbI_2Br , CsPbIBr_2 , CsPbI_2Cl , CsPbICl_2 , CsPbBr_2Cl , CsPbBrCl_2 и CsPbIBrCl ;

2. Оценка геометрических структур α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) систем и их сравнение с доступными экспериментальными данными для того, чтобы определить, какой функционал корректно воспроизводит структурные параметры, обеспечивая результаты, близкие к экспериментальным значениям;

3. Оценка механической стабильности систем посредством вычисления и анализа упругих констант α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) для выявления вариантов, удовлетворяющих критерии структурной стабильности;

4. Оценка электронной структуры с применением различных обменно-корреляционных функционалов и анализ влияния фазовых переходов и химического состава атомов X на электронную структуру, в частности на ширину запрещённой зоны, в α -, γ - и δ - фазах CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) систем;

5. Сравнение полной и парциальной плотности электронных состояний (DOS) систем и изучение вклада атомных орбиталей в формирование электронной структуры в различных структурных фазах;

6. Установление взаимосвязи между шириной запрещённой зоны и структурными характеристиками. Определение степени полинома, обеспечивающей наиболее точную аппроксимацию для этих зависимостей;

7. Поиск систематической корреляции между электронными свойствами, геометрическими и упругими параметрами и установление надёжного структурного параметра-индикатора для прогнозирования и целенаправленного управления шириной запрещённой зоны.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

-установлен механизм замещения изовалентных ионов в γ - и δ - фазах CsPbX_3 и определены наиболее устойчивые конфигурации кристаллической структуры смешанных перовскитов CsPbI_2Br , CsPbIBr_2 , CsPbI_2Cl , CsPbICl_2 , CsPbBr_2Cl , CsPbBrCl_2 и CsPbIBrCl ;

-проанализирована механическая стабильность систем посредством вычисления и анализа упругих констант α -, γ - и δ фаз и выявлено, что системы γ - CsPbBr_3 и δ - CsPbCl_3 не удовлетворяют критериям стабильности, что указывает на их структурную нестабильность; определены причины механической нестабильности в данных кристаллических решётках;

-изучен вклад длины связей $d(\text{Pb}-X)$ и атомных орбиталей в формирование электронной структуры, особенно валентной зоны и зоны проводимости, в различных структурных фазах;

-показано наличие сильной корреляции ширины запрещённой зоны с параметрами кристаллической решётки и длиной связи и определено, что зависимости данного типа наиболее точно описываются полиномом второй степени;

-выявлено отсутствие систематической корреляции между шириной запрещённой зоны и упругими параметрами и обнаружено, что длина связи $d(\text{Pb}-X)$ может служить надёжным структурным индикатором для целенаправленного управления шириной запрещённой зоны.

Основные положения, выносимые на защиту:

– механизм изовалентного замещения в γ - и δ - фаз CsPbX_3 , что позволило определить устойчивые кристаллические конфигурации для семи смешанных перовскитов: CsPbI_2Br , CsPbIBr_2 , CsPbI_2Cl , CsPbICl_2 , CsPbBr_2Cl , CsPbBrCl_2 и CsPbIBrCl ;

– структурные параметры систем с использованием функционалов PBE и SCAN и их сравнение с экспериментальными данными. Функционал SCAN корректно воспроизводит структурные параметры;

– оценка механической стабильности и нестабильности систем на основе анализа их упругих констант. Причины нестабильности, систематически проанализированы упругие свойства указанных фаз и закономерности их механической устойчивости;

– расчет электронной структуры CsPbX_3 с использованием функционалов SCAN, HSE06 и PBEsol на основе метода ТФП. Функционал

PBEsol обеспечивает значения E_g , наиболее близкие к экспериментальным. Влияние фазовых переходов и химического состава на структурные и электронные свойства, а также вклад длины связи $d(\text{Pb-X})$ и атомных орбиталей в формирование электронной структуры;

Сильная корреляция E_g с длиной связи, наиболее точно описываемая полиномом второй степени. Отсутствие систематической корреляции между E_g и упругими параметрами в различных фазах CsPbX_3 . Длина связи $d(\text{Pb-X})$ является надёжным структурным индикатором для прогнозирования и целенаправленного управления E_g .

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость результатов заключается в установлении взаимосвязи между геометрическими, упругими и электронными свойствами CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), включая определение длины связи $d(\text{Pb-X})$ как надёжного структурного индикатора ширины запрещённой зоны. Практическая значимость результатов заключается в том, что полученные закономерности могут быть использованы для целенаправленного дизайна смешанных галогенидных перовскитов с оптимизированной шириной запрещённой зоны при создании высокоэффективных солнечных элементов, фотодетекторов и светоизлучающих диодов. Результаты также позволяют выбрать наиболее прочные фазовые конфигурации при создании высокостабильных фотоприборов на основе цезийсодержащих галогенидных перовскитов.

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечивается комплексом взаимосвязанных факторов. Во-первых, она базируется на использовании мощного теоретического аппарата DFT. Во-вторых, достоверность подтверждается систематическим сравнением рассчитанных структурных параметров и электронных свойств с доступными экспериментальными данными, что демонстрирует хорошее количественное и качественное согласие. В-третьих, воспроизводимость результатов обеспечивается применением общепризнанного программного пакета VASP с тщательной проверкой сходимости. Дополнительным аргументом в пользу достоверности служит выявленная в работе физическая закономерность: отсутствие систематической корреляции между шириной запрещённой зоны и упругими параметрами, а также установление длины связи $d(\text{Pb-X})$ в качестве надёжного структурного индикатора, что согласуется с фундаментальными представлениями физики твёрдого тела.

Личный вклад. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, проведении компьютерных расчетов, теоретических

исследований, а также в анализе и обсуждении результатов квантово-механического моделирования и оформлении диссертации.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на следующих научных симпозиумах, конференциях и семинарах: Худжандский симпозиум по вычислительному материаловедению и биологическим наукам (Khujand Symposium on Computational Materials and Biological Sciences), 24–28 сентября 2016 г., г. Худжанд, Республика Таджикистан. Международная конференция «Исследования методом молекулярного моделирования в материаловедении и биологических науках» (Molecular Simulation Studies in Material and Biological Sciences), 7–10 сентября 2017 г., г. Санкт-Петербург, Российская Федерация. XXV Научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых специалистов Государственный университет «Дубна», апрель 2018 г., г. Дубна, Российская Федерация. Научно-практическая конференция студентов, магистрантов, докторантов (PhD) и молодых ученых «MUHANDIS-2019», Таджикский технический университет имени академика М. С. Осими, 14–17 марта 2019 г., г. Душанбе, Республика Таджикистан. Первая международная конференция по молекулярному моделированию и спектроскопии (The First International Conference on Molecular Modeling and Spectroscopy), 19–22 февраля 2019 г., National Research Centre, г. Каир, Арабская Республика Египет. VIII Международная конференция «Современные проблемы физики», Физико-технический институт имени С. У. Умарова Национальной академии наук Таджикистана, 21–22 октября 2022 г., г. Душанбе, Республика Таджикистан. IV Международная научно-практическая конференция «Состояние и перспективы развития возобновляемой энергетики в Таджикистане», 2–4 июля 2026 г., г. Душанбе, Республика Таджикистан.

Кроме того, результаты исследования были доложены и обсуждены на семи научных семинарах, проведенных в г. Душанбе (Республика Таджикистан), г. Москве и г. Дубне (Российская Федерация), а также в г. Токио (Япония).

Соответствие паспорту научной специальности

Основная часть диссертационной работы соответствует следующим пунктам паспорта специальности «1.3.8. – физика конденсированного состояния», утвержденная ВАК РФ, основой которого являются:

1. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления.

3. Теоретическое и экспериментальное изучение свойств конденсированных веществ в экстремальном состоянии (сильное сжатие, ударные воздействия, сильные магнитные поля, изменение гравитационных полей, низкие и высокие температуры), фазовых переходов в них и их фазовых диаграмм состояния.

7. Теоретические расчеты и экспериментальные измерения электронной зонной структуры, динамики решётки и кристаллической структуры твердых тел.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 работ, 5 из которых в журналах из Перечня периодических изданий, рекомендуемых ВАК РФ и журналах входящих (4 из них) индексируемые журналы на базе Scopus.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 114 листах машинописного текста и состоит из введения, трех глав и основных выводов. Диссертация содержит 52 рисунка и 8 таблиц. Библиографический список состоит из 105 источников.

Ключевые слова: перовскиты, теория функционала плотности, структура, зона, плотность электронных состояний, постоянная решётки, длина связи.

СОДЕРЖАНИЯ РАБОТЫ

Во введении изложена актуальности исследуемой темы. А так же сформулированы цели и задачи диссертационной работы. Показано научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава носит обзорно-методический характер и посвящена современному состоянию исследований галогенидных перовскитов, перспективам их применения в фотоэлектрических технологиях, а также теоретическим основам первопринципных расчётов, использованных в диссертационной работе.

В первой части главы рассмотрены перовскитные материалы с общей структурной формулой ABX_3 и особенности галогенидных перовскитов свинца. Показано, что интерес к перовскитным солнечным элементам связан с сочетанием высоких оптоэлектронных характеристик, регулируемой ширины запрещённой зоны, высокого коэффициента поглощения, большой длины диффузии носителей заряда и технологической привлекательности. Отдельное внимание уделено неорганическим перовскитам $CsPbX_3$ ($X = I, Br, Cl$), представляющим интерес как модельные и функциональные полупроводниковые системы.

Структура ABX_3 описывается как трёхмерная сетка связанных вершинами октаэдров $[BX_6]$, в которой катион В находится в центре октаэдра, галогенидные анионы Х располагаются в его вершинах, а катион А занимает межоктаэдрические полости рис 1. В рассматриваемых соединениях роль А выполняет Cs, В — Pb, а Х — I, Br или Cl. Химическая природа галогена и геометрия связей Pb–Х оказывают существенное влияние на электронные и оптические свойства материала, в том числе на ширину запрещённой зоны.

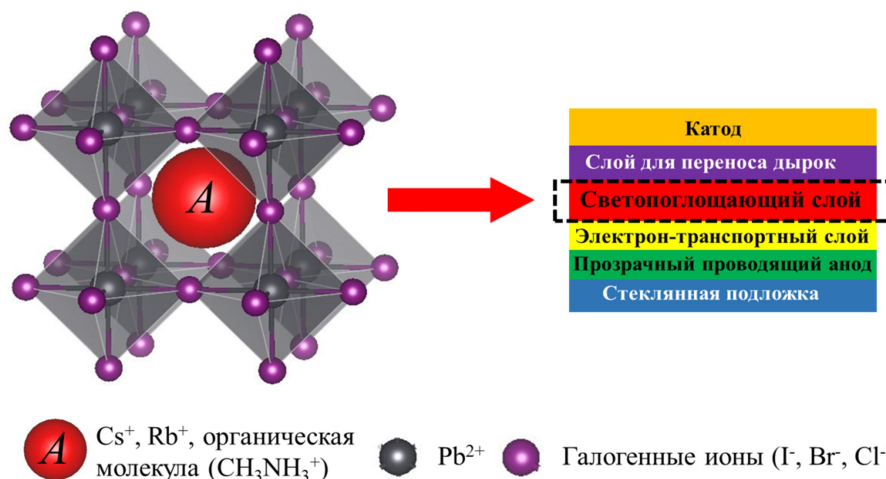


Рис. 1. Кристаллическая структура перовскита состава ABX_3 как фотопоглощающий слой в конструкции СЭ

Отмечено быстрое развитие перовскитной фотоэлектроники и существенный рост эффективности перовскитных солнечных элементов. При этом практическое применение перовскитов ограничивается вопросами стабильности, фазовых превращений и чувствительности свойств к химическому составу и локальной кристаллической структуре. Поэтому установление взаимосвязи между фазовым состоянием, геометрическими параметрами и электронными характеристиками $CsPbX_3$ является актуальной задачей.

Во второй части главы изложены основы методов расчёта из первых принципов для многоэлектронных систем. Центральным теоретическим подходом диссертационной работы является теория функционала плотности (ТФП), в которой свойства основного состояния системы определяются через электронную плотность. Рассмотрены основные положения ТФП и формализм Кона–Шэма, позволяющий заменить сложную задачу взаимодействующих электронов системой эффективных одноэлектронных уравнений.

В рамках подхода Кона–Шэма полная энергия представляется через кинетическую энергию невзаимодействующей электронной системы, внешнее потенциальное взаимодействие, кулоновский вклад и обменно-корреляционный функционал. Точность практических расчётов в значительной степени определяется выбором обменно-корреляционного приближения. В главе рассмотрены приближения LDA и GGA, а также гибридные функционалы, применение которых позволяет уточнять описание электронной структуры и ширины запрещённой зоны.

Отмечено, что ТФП Кона–Шэма сочетает приемлемую вычислительную эффективность с возможностью исследования геометрической и электронной структуры, механических, оптических и других свойств кристаллических материалов. Это определяет целесообразность её применения для систем CsPbX_3 , для которых необходимо последовательно анализировать влияние химического состава и фазового состояния на структурные, упругие и электронные характеристики.

Практическая реализация первопринципных расчётов в диссертации выполнена с использованием программного пакета VASP. Геометрические и электронные свойства исследуемых систем рассчитывались в рамках ТФП, а эластические характеристики — с использованием VASPKIT на базе результатов VASP. В качестве базовых входных данных VASP используются файлы приведенные в табл. 1, INCAR, POSCAR, KPOINTS и POTCAR, задающие параметры расчёта, атомную структуру, k-сетку и псевдопотенциалы соответственно.

Таблица 1

Основные элементы расчётного подхода, использованного в диссертации

Элемент методики	Назначение
ТФП / уравнения Кона–Шэма	Расчёт энергии основного состояния и электронных свойств
VASP	Оптимизация геометрии и расчёт электронной структуры
VASPKIT	Обработка результатов и расчёт эластических характеристик
INCAR	Параметры и алгоритмы расчёта
POSCAR	Кристаллическая структура и координаты атомов
KPOINTS	Дискретизация зоны Бриллюэна
POTCAR	Псевдопотенциалы элементов

После оптимизации геометрии в VASP могут быть рассчитаны зонная структура, полная и парциальная плотности электронных состояний и другие характеристики, необходимые для анализа электронной структуры. Такой подход создаёт единую вычислительную основу для последующего исследования в диссертации геометрических, упругих и электронных свойств α -, γ - и δ -фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$).

Таким образом, первая глава обосновывает выбор объекта и вычислительного подхода исследования. Анализ литературных данных показывает перспективность галогенидных перовскитов CsPbX_3 и необходимость установления закономерностей, связывающих их химический состав, фазовое состояние, геометрическую структуру и электронные свойства. Теория функционала плотности и программный комплекс VASP рассматриваются как основные инструменты для решения поставленных в диссертации задач.

По итогам первой главы можно прийти к следующим выводам:

Таким образом, исходя из вышеуказанных известных аспектов данной главы, можно заключить, что теоретический подход, основанный на квантово-механических расчётах в рамках ТФП, представляет собой важный инструмент для изучения геометрической и электронной структуры гибридных перовскитных систем – в дополнение к экспериментальным исследованиям. Проведение в рамках ТФП расчётов геометрических, упругих и электронных свойств, а также их систематический анализ, является апробированным и надёжным средством для комплексного исследования различных характеристик рассматриваемых в настоящей диссертационной работе перовскитных CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) систем.

Но, а с прикладной вычислительной точки зрения использованный в настоящей диссертационной работе программный пакет VASP является в настоящее время общепризнанной вычислительной платформой, позволяющей проводить моделирование геометрических, упругих и электронных свойств материалов на атомном уровне.

Во второй главе представлены результаты первопринципного исследования структурных и упругих свойств α -, γ - и δ -фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). Расчёты выполнены в рамках теории функционала плотности с использованием программного пакета VASP. Для оценки механических свойств дополнительно использовался VASPKIT. Рассмотрены фазовая и энергетическая устойчивость, механизм изовалентного замещения галогенидных ионов, геометрические параметры кристаллических структур, упругие константы, критерии механической устойчивости и интегральные упругие характеристики.

На первом этапе был выполнен тест сходимости по энергии отсечки плосковолнового базиса. На примере трёх фаз CsPbBr_3 установлено, что при ENCUT выше 400 эВ параметры кристаллической решётки практически не изменяются, поэтому для дальнейших расчётов использовано значение $\text{ENCUT} = 400$ эВ (рис 2). После этого проведена полная геометрическая оптимизация исследуемых структур с релаксацией атомных позиций, формы и объёма элементарной ячейки.

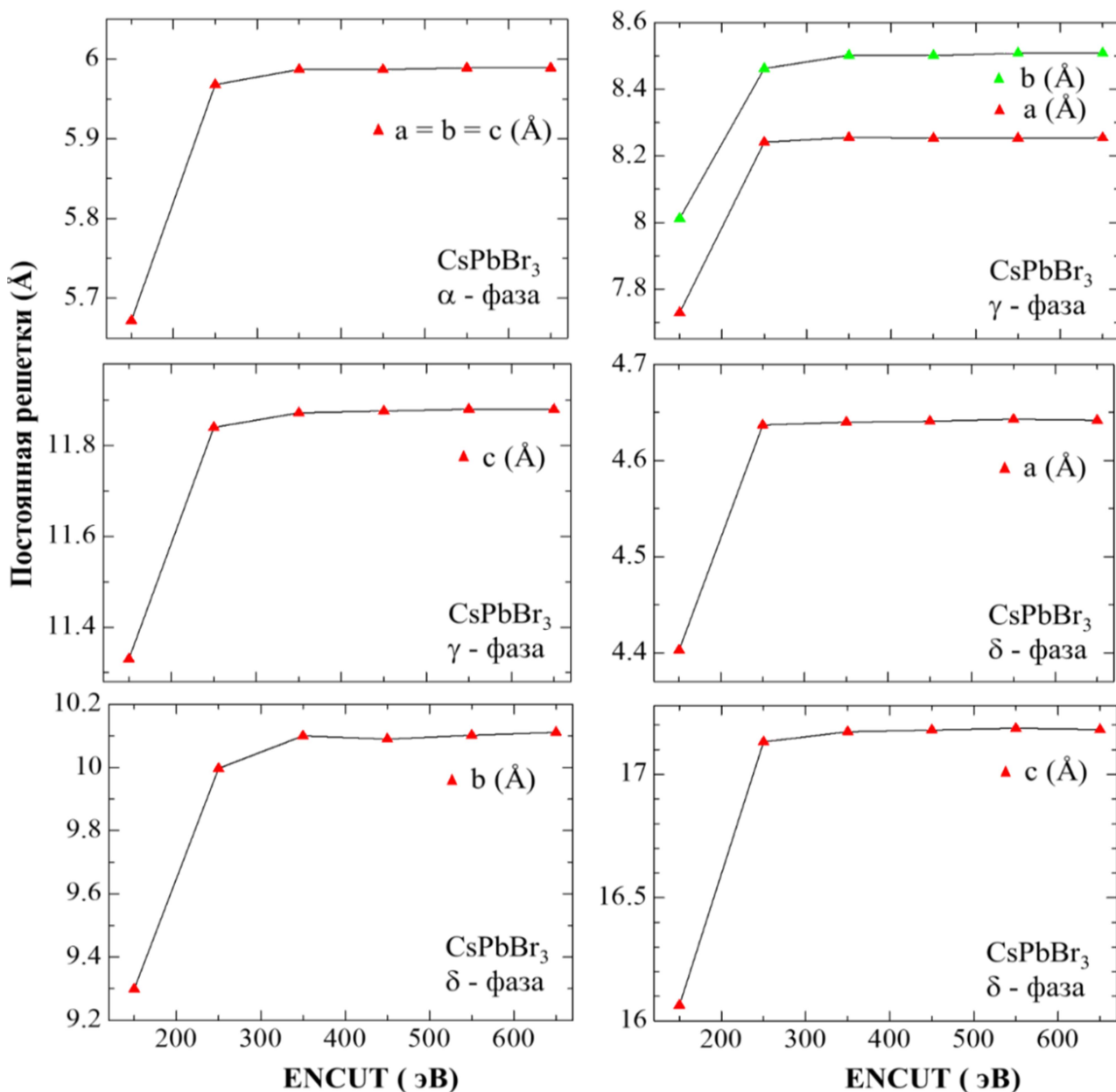


Рис. 2. Зависимость параметров кристаллической решётки от ENCUT

Сравнение полных электронных энергий показало различие энергетически предпочтительных фаз в зависимости от химического состава. Для CsPbI_3 минимальная энергия получена для δ-фазы (-56,9178 эВ/элементарную ячейку), тогда как для CsPbBr_3 и CsPbCl_3 минимальные значения соответствуют γ-фазе: -70,5308 и -63,9268 эВ/элементарную ячейку

соответственно которые приведены в табл. 2. Таким образом, при низких температурах энергетически наиболее благоприятной среди рассмотренных модификаций CsPbI_3 является δ -фаза, а для CsPbBr_3 и CsPbCl_3 — γ -фаза.

Таблица 2

Полные электронные энергии α -, γ - и δ -фаз CsPbX_3

Система	Полная энергия (эВ/элементарная ячейка)		
	α -фаза, эВ	γ -фаза, эВ	δ -фаза, эВ
CsPbI_3	-56,3015	-56,7194	-56,9178
CsPbBr_3	-70,2738	-70,5308	-70,2984
CsPbCl_3	-63,6255	-63,9268	-63,8806

Для γ - и δ -фаз исследован механизм изовалентного замещения галогенидных ионов. В отличие от кубической фазы, в низкосимметричных структурах имеются кристаллографически неэквивалентные позиции X, поэтому энергетическая выгодность конфигурации зависит от положения замещающего иона. На основе минимизации полной энергии определены наиболее устойчивые конфигурации семи смешанных перовскитов: CsPbI_2Br , CsPbIBr_2 , CsPbI_2Cl , CsPbICl_2 , CsPbBr_2Cl , CsPbBrCl_2 и CsPbIBrCl . Эти результаты показывают возможность целенаправленного выбора локального расположения галогенидов при моделировании смешанных составов.

Геометрическая оптимизация α -, γ - и δ -фаз CsPbX_3 выполнена с использованием функционалов PBE и SCAN. Сопоставление рассчитанных постоянных решётки, межатомных расстояний Pb-X и объёмов элементарных ячеек с экспериментальными данными показало, что оба функционала воспроизводят основные структурные характеристики исследуемых систем. При этом SCAN в целом демонстрирует лучшее согласие с экспериментом. Например, для α - CsPbI_3 рассчитанная постоянная решётки составляет 6,392 Å в PBE и 6,292 Å в SCAN при экспериментальном значении около 6,32 Å. Средняя длина связи Pb-I составляет соответственно 3,196 и 3,146 Å.

Следующий этап исследования посвящён механической устойчивости α -, γ - и δ -фаз. Упругие константы C_{ij} рассчитаны методом «напряжение-деформация». Проверка критериев упругой стабильности показала, что семь из девяти исследованных систем удовлетворяют условиям механической устойчивости. Исключение составляют γ - CsPbBr_3 и δ - CsPbCl_3 .

Для γ - CsPbBr_3 получено отрицательное значение $C_{66} = -1,04$ ГПа. Это означает потерю устойчивости относительно соответствующей сдвиговой деформации. Для δ - CsPbCl_3 отрицательные значения имеют $C_{12} = -4,39$ ГПа и $C_{22} = -7,13$ ГПа, вследствие чего данная структура также не удовлетворяет критериям механической устойчивости (табл.3.).

Таблица 3

Системы, не удовлетворяющие критериям механической устойчивости

Система	Фаза	Ключевая константа, ГПа	Результат
CsPbBr ₃	γ	$C_{66} = -1,04$	неустойчива
CsPbCl ₃	δ	$C_{12} = -4,39;$ $C_{22} = -7,13$	неустойчива

Для выяснения структурной причины неустойчивости γ -CsPbBr₃ проведён анализ локального окружения $[\text{PbX}_6]^{4-}$. Рассчитанный индекс искажения $D \times 10^{-3}$ составляет 1,58 для γ -CsPbI₃, 2,82 для γ -CsPbBr₃ и 1,28 для γ -CsPbCl₃ (табл.4). Следовательно, наибольшее искажение октаэдра наблюдается именно в γ -CsPbBr₃. В рамках проведённого анализа повышенная степень искажения $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ связана с ослаблением сопротивления решётки сдвиговой деформации, что согласуется с отрицательным значением C_{66} .

Таблица 4

Индекс искажения октаэдра $[\text{PbX}_6]^{4-}$ в γ -фазе

Параметр	γ -CsPbI ₃	γ -CsPbBr ₃	γ -CsPbCl ₃
$D \times 10^{-3}$	1,58	2,82	1,28

Для механически устойчивых систем рассчитаны объёмный модуль K_H , модуль сдвига G_H , модуль Юнга E , коэффициент Пуассона, скорости распространения звука и температура Дебая Θ_D с использованием приближений Войта, Реуса и Хилла. Для α -фазы объёмный модуль возрастает от 12,95 ГПа для CsPbI₃ до 18,67 и 18,30 ГПа для CsPbBr₃ и CsPbCl₃ соответственно. Температура Дебая для этих систем составляет 102,3; 145,4 и 153,3 К. Для устойчивых систем γ -фазы Θ_D составляет 106,4 К для CsPbI₃ и 149,6 К для CsPbCl₃. В δ -фазе значения Θ_D ниже: 95,3 К для CsPbI₃ и 107,1 К для CsPbBr₃.

Таким образом, результаты второй главы показывают, что фазовое состояние и химическая природа галогена существенно влияют на геометрические и механические характеристики CsPbX₃. Анализ полной энергии позволил определить энергетически предпочтительные низкотемпературные фазы и устойчивые конфигурации смешанных галогенидных перовскитов. Сравнение PBE и SCAN показало более близкое к эксперименту воспроизведение структурных параметров при использовании SCAN. Анализ упругих констант выявил механическую

нестабильность γ -CsPbBr₃ и δ -CsPbCl₃; для γ -CsPbBr₃ она согласуется с максимальным среди рассмотренных γ -фаз искажением октаэдра [PbBr₆]⁴⁻.

По итогам второй главы изложены следующие выводы

На основе анализа полной энергии систем определены наиболее и вторые по термодинамической стабильные фазы при низких температурах среди α -, γ - и δ - фаз систем CsPbX₃ (X = I, Br, Cl). Выявлен механизм замещения изовалентных ионов в γ - и δ - фазах CsPbX₃ (X = I, Br, Cl) с целью определения наиболее стабильных конфигураций кристаллической структуры для смешанных перовскитов: CsPbI₂Br, CsPbIBr₂, CsPbI₂Cl, CsPbICl₂, CsPbBr₂Cl, CsPbBrCl₂, CsPbIBrCl.

Проведена оценка геометрической структуры перовскитов α -, γ - и δ - фаз CsPbX₃ (X = I, Br, Cl) в рамках двух потенциальных моделей и выполнено их сравнение с доступными экспериментальными данными. Выявлено, что функционал SCAN корректно воспроизводит структурные параметры, обеспечивая результаты, близкие к экспериментальным значениям.

Оценена механическая стабильность систем посредством вычисления и анализа упругих констант α -, γ - и δ - фаз CsPbX₃ (X = I, Br, Cl). Выявлено, что системы γ - CsPbBr₃ и δ - CsPbCl₃ не удовлетворяют критериям стабильности, что указывает на их структурную нестабильность. Были определены причины механической нестабильности в данных кристаллических решётках.

Проанализированы упругие свойства систем α -, γ - и δ - фаз CsPbX₃ (X = I, Br, Cl), и выявлены закономерности поведения их механической устойчивости.

В третьей главе исследована электронная структура α -, γ - и δ -фаз CsPbX₃ (X = I, Br, Cl) и установлена её взаимосвязь с химическим составом, фазовым состоянием, геометрическими и упругими характеристиками. Расчёты электронной структуры выполнены на геометриях, оптимизированных функционалом SCAN, с применением функционалов SCAN, HSE06 и PBEsol.

Сравнение расчётных значений ширины запрещённой зоны E_g с доступными экспериментальными данными показало, что SCAN и HSE06 в рассматриваемой расчётной схеме преимущественно завышают E_g. Среди использованных подходов PBEsol на структурах, оптимизированных SCAN, даёт значения, наиболее близкие к экспериментальным, и поэтому использован для дальнейшего сравнительного анализа электронной структуры.

Таблица 5

Сравнение расчётных и доступных экспериментальных значений E_g
(сокращённый вариант таблицы диссертации).

Фаза	Система	SCAN, эВ	HSE06, эВ	PBEsol, эВ	Эксперимент, эВ
α	CsPbI ₃	2,607	2,949	2,387	1,73
α	CsPbBr ₃	2,942	3,304	2,603	2,29±0,02
α	CsPbCl ₃	3,296	3,738	2,912	≈3
γ	CsPbI ₃	2,156	2,543	1,910	≈1,63±0,03
γ	CsPbBr ₃	2,500	2,902	2,137	2,29
δ	CsPbI ₃	2,809	3,306	2,487	2,58±0,04

Установлено существенное влияние фазового состояния на E_g . По данным PBEsol для CsPbI₃ E_g изменяется от 2,387 эВ в α -фазе до 1,910 эВ в γ -фазе и 2,487 эВ в δ -фазе. Для CsPbBr₃ соответствующие значения составляют 2,603; 2,137 и 2,833 эВ, а для CsPbCl₃ — 2,912; 2,474 и 3,252 эВ. Во всех трёх составах γ -фаза характеризуется наименьшей E_g , тогда как δ -фаза — более высокой, особенно для бромида и хлорида.

Таблица 6.

Влияние фазового состояния на E_g по расчётам PBEsol/SCAN

Система	α , эВ	γ , эВ	δ , эВ
CsPbI ₃	2,387	1,910	2,487
CsPbBr ₃	2,603	2,137	2,833
CsPbCl ₃	2,912	2,474	3,252

Химическая природа галогена также систематически влияет на электронную структуру. При переходе $I \rightarrow Br \rightarrow Cl$ ширина запрещённой зоны монотонно увеличивается во всех рассмотренных фазах. В α -фазе E_g возрастает от 2,387 до 2,603 и 2,912 эВ; в γ -фазе — от 1,910 до 2,137 и 2,474 эВ; в δ -фазе — от 2,487 до 2,833 и 3,252 эВ. В диссертации данная закономерность связывается с изменением ионного радиуса и электроотрицательности галогена и соответствующим изменением орбитального взаимодействия Pb–X.

Анализ полной и парциальной плотности электронных состояний показал, что состояния вблизи границ запрещённой зоны преимущественно формируются атомами Pb и X, тогда как вклад Cs относительно мал. Верхняя часть валентной зоны в основном образована p-орбиталями галогена с вкладом гибридизации Pb-6s, а минимум зоны проводимости

преимущественно определяется Pb-6p-состояниями. Следовательно, величина E_g в значительной степени определяется взаимодействием Pb–X внутри октаэдров $[PbX_6]^{4-}$. Сравнение фаз также показывает, что структурная перестройка изменяет степень перекрытия орбиталей и тем самым положение границ зон.

Для установления количественной связи между геометрией и электронной структурой сопоставлены E_g , параметры решётки и длины связей $d(Pb-X)$. Для α - $CsPbX_3$ зависимость E_g от параметра решётки a описана выражением $E_g = 44,41 - 13,22a + 1,03a^2$, а от длины связи — $E_g = 44,31 - 26,35d + 4,14d^2$. Для γ -фазы зависимости от a , b и c также описываются полиномами второй степени, а связь с длиной Pb–X имеет вид $E_g = 42,96 - 25,36d + 3,91d^2$. Аналогичная квадратичная зависимость установлена для δ -фазы. Таким образом, полином второй степени обеспечивает наиболее точное описание рассмотренных зависимостей между E_g и структурными параметрами.

Таблица 7

Длина связи Pb–X и ширина запрещённой зоны исследованных фаз

Фаза	Система	$d(Pb-X)$, Å	E_g , эВ
α	$CsPbI_3$	3,1462	2,387
α	$CsPbBr_3$	2,9513	2,602
α	$CsPbCl_3$	2,8241	2,912
γ	$CsPbI_3$	3,2088	1,910
γ	$CsPbBr_3$	2,9951	2,137
γ	$CsPbCl_3$	2,8570	2,474
δ	$CsPbI_3$	3,2607	2,487
δ	$CsPbBr_3$	3,0603	2,833
δ	$CsPbCl_3$	2,9198	3,252

Во всех трёх фазах согласно табл.7, прослеживается выраженная связь E_g с длиной Pb–X: более коротким связям в пределах одной фазы соответствуют большие значения E_g , тогда как увеличение $d(Pb-X)$ сопровождается уменьшением E_g . Полученный результат показывает высокую чувствительность электронной структуры $CsPbX_3$ к локальной геометрии и позволяет рассматривать длину связи Pb–X как структурный параметр для прогнозирования изменения E_g (рис 3).

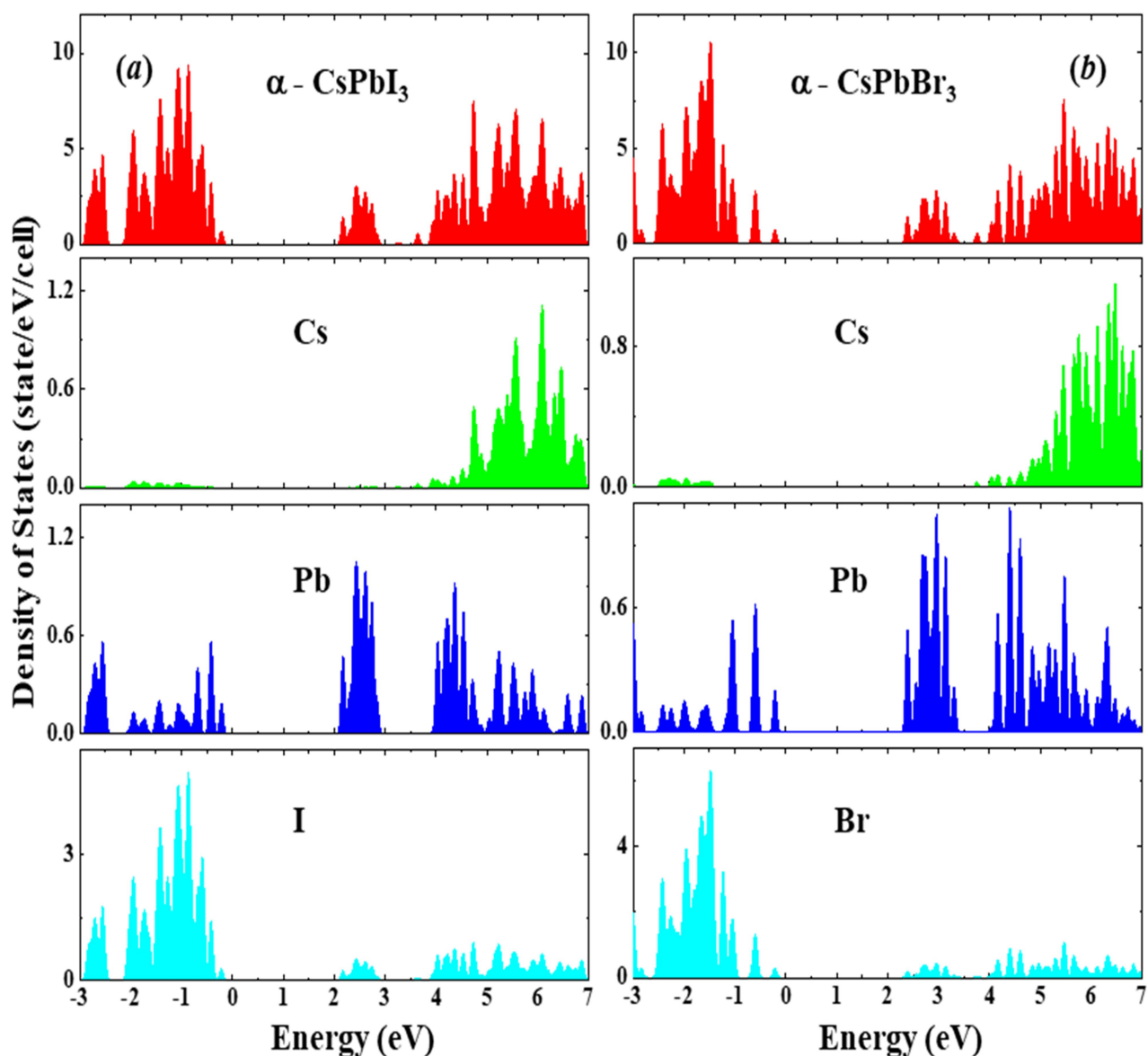


Рис. 3. Общая и парциальная плотность электронных состояний α -CsPbI₃ и α -CsPbBr₃ по статическому методу PBEsol/SCAN

Отдельно исследована взаимосвязь электронных и упругих характеристик. Сопоставление E_g и температуры Дебая Θ_D , а также длины Pb–X и упругих параметров не выявило единой систематической зависимости для всех α -, γ - и δ -фаз. В диссертации это объясняется различной физической природой характеристик: E_g в значительной степени чувствительна к локальной геометрии и орбитальному взаимодействию Pb–X, тогда как Θ_D и другие упругие параметры определяются также атомными массами, силовыми постоянными и динамикой кристаллической решётки (рис 4).

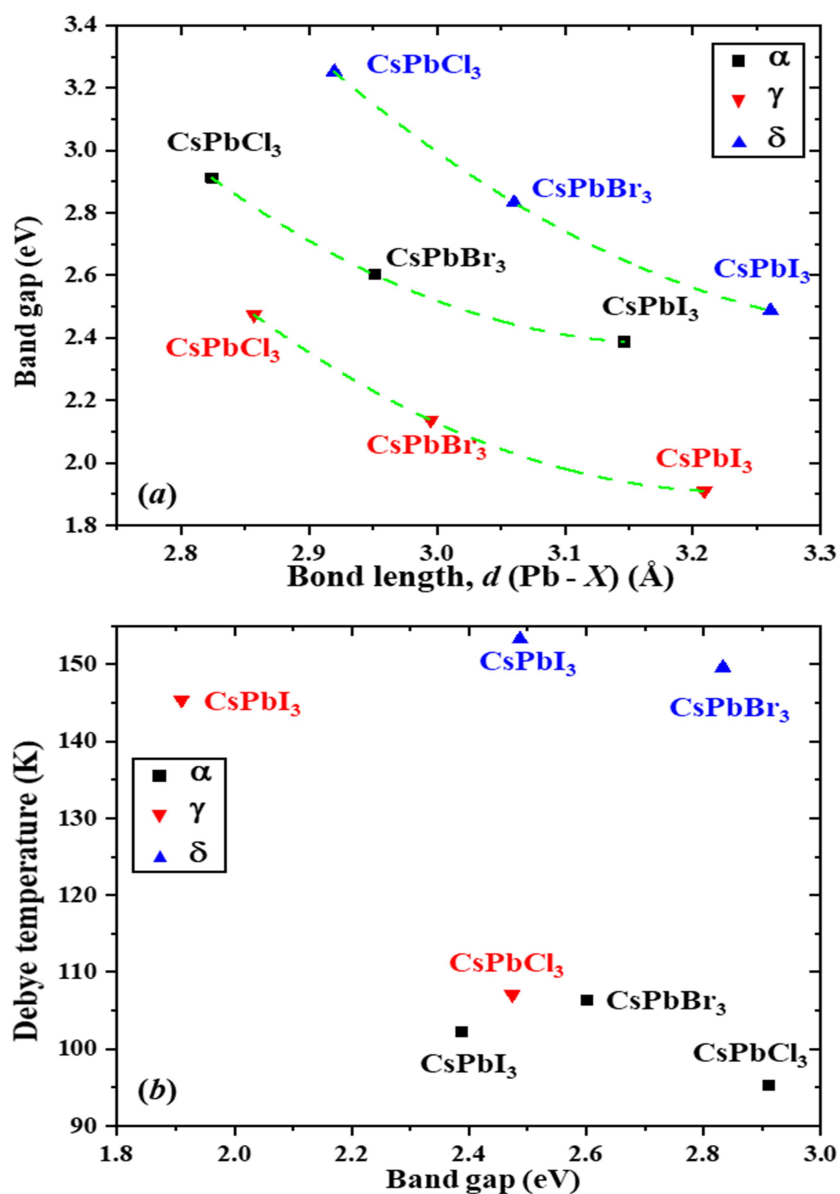


Рис. 4. Расчётные значения ширины запрещённой зоны (E_g) в зависимости от длины связи $d(\text{Pb}-\text{X})$ (a) и температуры Дебая Θ_D в зависимости от E_g (b) для всех фаз CsPbX₃.

Таким образом, в третьей главе определён наиболее подходящий из рассмотренных функционалов для сравнительного воспроизведения E_g , установлены закономерности влияния фазового состояния и химической природы галогена на электронную структуру, определён орбитальный состав валентной зоны и зоны проводимости, а также выявлена сильная корреляция E_g со структурными параметрами. Наиболее значимым итогом является установление длины связи $d(\text{Pb}-\text{X})$ в качестве надёжного структурного индикатора для прогнозирования и целенаправленного управления шириной запрещённой зоны, при отсутствии систематической корреляции E_g с упругими параметрами в различных фазах.

По итогам третьей главы изложены следующие выводы:

Проведена оценка электронной структуры всех фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) систем с применением различных обменно-корреляционных функционалов в расчётах ТФП и определён наиболее подходящий функционал для их достоверного воспроизведения.

Проанализировано влияние фазовых переходов и химического состава атомов X на электронную структуру, в частности на ширину запрещённой зоны, в α -, γ - и δ - фазах CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) систем.

Сравнены полная и частичная плотности электронных состояний (DOS) систем, а также изучен вклад атомных орбиталей в формирование электронной структуры в различных структурных фазах CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$).

Установлена взаимосвязь между шириной запрещённой зоны и структурными характеристиками. Выявлено, что существует сильная корреляция между шириной запрещённой зоны и такими структурными параметрами, как параметры решётки и длина связи. Показано, что для этих зависимостей полином второй степени обеспечивает наиболее точную аппроксимацию.

Найдено, что систематическая корреляция между шириной запрещённой зоны и упругими параметрами в различных фазах CsPbX_3 отсутствует, и объяснен характер этой взаимосвязи. Установлено, что параметр длины связи $d(\text{Pb}-X)$ является надёжным структурным индикатором для прогнозирования и целенаправленного управления шириной запрещённой зоны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе анализа полной энергии систем определены наиболее стабильные при низких температурах фазы среди α -, γ - и δ - фаз систем CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). Кроме того, установлен механизм замещения изовалентных ионов в γ - и δ - фазах CsPbX_3 , что позволило определить наиболее устойчивые конфигурации кристаллической структуры смешанных перовскитов: CsPbI_2Br , CsPbIBr_2 , CsPbI_2Cl , CsPbICl_2 , CsPbBr_2Cl , CsPbBrCl_2 и CsPbIBrCl .

2. Оценены структурные свойства перовскитов α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) с использованием двух обменно-корреляционных функционалов (PBE и SCAN), и выполнено их сравнение с доступными экспериментальными данными. Установлено, что SCAN корректно воспроизводит структурные параметры.

3. Проведена оценка механической стабильности систем посредством вычисления и анализа упругих констант α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$).

Выявлено, что системы γ - CsPbBr_3 и δ - CsPbCl_3 не удовлетворяют критериям стабильности, что указывает на их структурную нестабильность. Определены причины механической нестабильности в данных кристаллических решётках. Систематически проанализированы упругие свойства α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 , и выявлены закономерности их механической устойчивости.

4. Квантово-механическим моделированием рассчитана электронная структура с применением различных обменно-корреляционных функционалов (SCAN, HSE06 и PBEsol). Также была проведена сравнительная оценка вычислительной эффективности различных функционалов, используемых для определения электронной структуры рассматриваемых систем. HSE06 даёт наибольшие значения ширины запрещённой зоны, в то время как SCAN даёт несколько меньшие значения, но также заметно её завышает. PBEsol обеспечивает значения ширины запрещённой зоны, наиболее близкие к экспериментальным.

5. Систематически проанализировано влияние фазовых переходов и химического состава атомов X на структурные свойства и электронную структуру. Также детально изучен вклад длины связей $d(\text{Pb}-X)$ и атомных орбиталей в формирование электронной структуры, особенно валентной зоны и зоны проводимости в различных структурных фазах CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$).

6. Установлена взаимосвязь между шириной запрещённой зоны и структурными характеристиками. Показано наличие сильной корреляции ширины запрещённой зоны с такими структурными параметрами, как параметры кристаллической решётки и длина связи. Установлено, что зависимости данного типа наиболее точно описываются полиномом второй степени.

7. Выявлено отсутствие систематической корреляции между шириной запрещённой зоны и упругими параметрами в различных фазах CsPbX_3 . Обнаружено, что длина связи $d(\text{Pb}-X)$ может служить надёжным структурным индикатором для прогнозирования и целенаправленного управления шириной запрещённой зоны.

Публикации по теме диссертации

1. Kurboniyon, M. S., Nurulkhakov, S., Lou, B., Rahmonov, K., Srivastava, A. M., Brik, M. G., Yamamoto, T., Ma, C. G. Influence of the First Cation A of $\text{A}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) Phosphors on Their Geometric Structures and the Optical Transition Energies: First-Principles Analysis // Journal of Electronic Materials, 2025.-V.54(2).-PP.962–969.

2. Zelenyak, T. Yu., Rakhmonov, Kh. R., Kholmurodov, Kh. T., Gladyshev, P. P., Tameev, A. R. Comparative Characterization of Relaxed Organic–Inorganic Hybrid Perovskite Structures Using Molecular Dynamic Simulation and X-ray Diffraction Data // High Energy Chemistry, 2018.-V.52(5).-PP.433–439.
3. Рахмонов Х.Р., Имом М.Ш., Курбониён М.С. Фазовая устойчивость соединения CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$): исследование методами теории функционала плотности // Известия Национальной академии наук Таджикистана. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук, 2026.-№2(203).-PP.64-71.
4. Рахмонов, Х. Р., Олимов, А. М., Рахмонов, Р. К., Курбониён, М., Холмуродов, Х. Т. Исследование механической стабильности гибридных перовскитных материалов посредством анализа упругих констант // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук, 2026.-№2.-PP.217–226.
5. Nematov, D. D., Kholmurodov, Kh. T., Yuldasheva, D. A., Rakhmonov, Kh. R., Khojakhonov, I. T. Ab-initio Study of Structural and Electronic Properties of Perovskite Nanocrystals of the $\text{CsSn}[\text{Br}_{1-x}\text{I}_x]_3$ Family // HighTech and Innovation Journal, 2022.-V.3(2).-PP.140–150.

Материалы, доложенные в международных конференциях и симпозиумах

1. Kholmurodov, K., Rahmonov, Kh., Qurboniya, M. et al. Molecular Dynamics Simulations of Hybrid Halide Perovskites: The Effect of Bond Rigidity and Heating on the Structural Properties // The KSCMBS'16 International Symposium, 2016. – PP. 91–117.
2. Зеленьяк Т. Ю., Рахмонов Х. Р., Нематов Д. Д., Бурхонзода А. С., Хусенов М. А., Холмуродов Х. Т. Molecular-Dynamics Modeling of Structural Stability of Perovskite Materials as Elements of Solar Cells // Международная научно-практическая конференция студентов, магистрантов, аспирантов и молодых учёных «МУХАНДИС-2019». Ч. 2: Энергетика, строительство и архитектура.– Душанбе, 2019.– С. 8–21.
3. Рахмонов Х. Р. Оценка механической устойчивости гибридных перовскитных материалов на основе упругих констант // IV Международная конференция «Состояние и перспективы развития возобновляемой энергетики в Таджикистане». – Душанбе, 2026. – С. 169–171.