

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. 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

**ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

**Научный руководитель – доктор физ.-мат.
наук, профессор Холмуродов Х.Т.**

Душанбе – 2026

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА I. ГИБРИДНЫЕ ПЕРОВСКИТНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ТИПА CsPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$). ИССЛЕДОВАНИЯ В РАМКАХ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ	12
1.1. Гибридные перовскиты на основе галогенида свинца.Перспективы применения в современных технологиях солнечных элементов	12
1.2. Методы расчётов из первых принципов для исследования свойств многоэлектронных систем	20
1.2.1. Расчеты по первым принципам	20
1.2.2. Теория функционала плотности	21
1.2.3. Теория функционала плотности Кона-Шэма	24
1.2.4. VASP-программная платформа для моделирования свойств многоэлектронных систем..	27
Вывод по главе I	29
ГЛАВА II. СТРУКТУРНЫЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ	30
2.1. Особенности геометрической структуры соединений CsPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$).....	32
2.2. Определение энергетически наиболее благоприятных позиций для изовалентного легирования ионов.....	41
2.3. Геометрическая структура перовскитов α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$)	49
2.4. Исследование механической стабильности и упругих характеристик перовскитов α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$).....	57
2.4.1. Оценка механической стабильности системы посредством вычисления и анализа упругих констант	57
2.4.2. Упругие свойства системы α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$)	66
Вводы по главе II	72
ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТОВ CsPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$) ВО ВЗАИМОСВЯЗИ С ИХ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРОЙ И УПРУГИМИ СВОЙСТВАМИ	73
3.1. Исследование электронной структуры и ширины запрещённой зоны соединений α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$).....	73

3.2. Корреляция между шириной запрещённой зоны и структурными характеристиками в α -, γ - и δ - фазах CsPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$) систем	86
3.3. Взаимосвязь между геометрическими, упругими и электронными свойствами в α -, γ - и δ - фазах CsPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$) систем	92
Вводы к главе III	95
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	97
ДОПОЛНЕНИЕ	99
Список обозначений	100
Литература	102

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Одним из важных стратегических, научных и инженерных задач современного мира в области возобновляемых источников энергии является разработка инновационных высокоэффективных композитных материалов для солнечной энергетики. В этом случае основным и центральным вопросом, стоящим перед учёными и инженерами является поиск и определение атомарной структуры и состава разрабатываемых материалов, которые удовлетворяют ряду общеизвестных технологических, экологических, а также экономических требований, предъявляемых современным солнечным панелям.

В этом направлении, в последние годы особое внимание привлекли, в частности, гибридные галогенидные перовскиты свинца семейства CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), которые удовлетворяют большинству технологических требований и имеют широкий спектр практических применений, в том числе в качестве основных исходных компонентов солнечных преобразователей. Но, с другой стороны, известно, что эти композитные материалы не демонстрируют необходимую устойчивость при влиянии окружающей среды - влажности, температуры, ультрафиолетового излучения и т.д. Это приводит к тому, что масштабирование и коммерциализация таких материалов сталкиваются с существенными сложностями. Поэтому критически важным является установление эффекта, обусловленного изменением химического состава и фазового состояния перовскитов семейства CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), обеспечивающего закономерное повышение их стабильности и эффективности [1-5].

Центральную часть исследований данной работы составляют численные эксперименты, проведенные в рамках теории функционала плотности (ТФП), которая играет ключевую роль в интерпретации экспериментальных данных и установлении взаимосвязей между различными свойствами неорганических галогенидных перовскитов свинца. Несмотря на широкое применение ТФП для изучения свойств композитных материалов, таких как CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), комплексное понимание влияния матрицы, фазового состава и локального окружения на электронные свойства

CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) остаётся недостаточно полным. Поэтому для повышения стабильности и эффективности данного типа материалов необходимым условием является выявление механизмов влияния фазового и композиционного состава [5-7]. С учётом этого обстоятельства, основной целью настоящей диссертационной работы является систематическое исследование влияния свойств матрицы, локального координационного окружения и фазовых переходов на оптоэлектронные свойства CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$).

Объект и предмет исследования. Объектом исследования настоящей диссертационной работы являются α -, γ - и δ - фазы CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) систем.

Предметом исследования работы 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 (E_g) 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 (E_g , плотность состояний) свойствами указанной группы соединений.

Степень разработанности темы. В последние годы возрастает количество работ, посвящённых изучению геометрических, упругих и электронных свойств различных систем методами ТФП. Эта тенденция связана прежде всего с технологическим прогрессом в области квантово-химического компьютерного моделирования. Современные вычислительные ресурсы серверов и суперкомпьютеров обеспечивают возможность быстрого моделирования различных свойств композитных систем в рамках ТФП для их систематического исследования. Существенное продвижение было достигнуто в области квантово-механических расчётов электронной структуры кристаллических систем с использованием эффективных обменно-корреляционных функционалов. В данной диссертационной работе соответствующие обменно-корреляционные функционалы также были использованы для исследования геомет-

рических, упругих и электронных свойств перовскитных CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) систем.

Цель и задачи 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 E_g , 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 E_g 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 E_g .

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 E_g с параметрами кристаллической решётки и длиной связи и определено, что зависимости данного типа наиболее точно описываются полиномом второй степени;

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

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость результатов диссертационной работы заключается в выявлении взаимосвязи

между геометрическими, упругими и электронными свойствами исследуемых перовскитных систем CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), включая в том числе определение длины связи $d(\text{Pb}-X)$ как надёжного структурного индикатора E_g . Практическая значимость результатов заключается в том, что полученные взаимосвязи могут быть использованы для разработки смешанных галогенидных перовскитов с управляемой E_g при разработки высокоэффективных солнечных элементов (СЭ), фотодетекторов и светоизлучающих диодов. Полученные результаты позволяют также определить устойчивые фазовые конфигурации при разработки стабильных фотоэлектрических устройств на основе цезий-содержащих галогенидных перовскитов.

Методология и методы исследования. Как было указано выше, изучение электронной и геометрической структуры объекта исследования проводилось в рамках ТФП с использованием специализированного программного пакета VASP [73]. Оптимизация геометрии и моделирование электронной структуры рассматриваемых композитных материалов CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) осуществлялись с применением метода проекционных присоединённых волн (PAW). Для оптимизации всех структур использовались два обменно-корреляционных функционала: обобщённое градиентное приближение в формулировке Пердью - Берка - Эрнцгергофа (PBE), а также сильно ограниченный и корректно нормированный функционал (SCAN). Для расчёта электронной структуры применялись три функционала: SCAN, гибридный функционал HSE06 (с экранированным кулоновским потенциалом короткого радиуса действия в сочетании с обменом и корреляцией PBE) и модифицированный для твёрдых тел функционал Пердью - Берка - Эрнцгергофа (PBEsol).

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 неустойчивости систем на основе анализа их упругих констант. Причины неустойчивости, 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 .

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечивается выполнением нескольких фундаментальных условий и рядом факторов. Во-первых, она базируется на применении фундаментального теоретического аппарата ТФП. Во-вторых, достоверность подтверждается сравнением рассчитанных структурных параметров и электронных свойств с доступными экспериментальными литературными данными, которая продемонстрировала хорошее количественное и качественное соответствие. В-третьих, воспроизводимость результатов обеспечивается применением общепризнанного программного пакета VASP с тщательной проверкой сходимости.

В качестве дополнения в пользу достоверности результатов настоящей диссертационной работы может служить выявленная физическая закономерность, заключа-

ющаяся в отсутствии систематической корреляции между E_g и упругими параметрами, а также определении длины связи $d(\text{Pb-X})$ в качестве надёжного структурного индикатора. Эти факторы достаточно хорошо согласуются с фундаментальными представлениями физики твёрдого тела.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены в виде очных докладов на следующих международных и республиканских научных конференциях, симпозиумах и семинарах: Худжандский симпозиум по вычислительному материаловедению и биологическим наукам (Khujand Symposium on Computational Materials and Biological Sciences), 24–28 сентября 2016 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., Санкт-Петербург, Российская Федерация; XXV научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых специалистов Государственного университета «Дубна», апрель 2018 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., 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., Душанбе, Республика Таджикистан; IV международная научно-практическая конференция «Состояние и перспективы развития возобновляемой энергетики в Таджикистане», 2–4 июля 2026 г., Душанбе, Республика Таджикистан, а также семинары Физико-технического института им. С.У. Умарова Национальной академии наук Таджикистана, 2015-2017 гг., Душанбе, Республика Таджикистан; семинары Отдела

материаловедения и инженерии Университета Васеда, 16 января и 18 декабря 2017, Токио, Япония.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 работ, из которых – 3 в журналах из Перечня периодических изданий, рекомендуемых Высшей аттестационной комиссией Российской Федерации, 2 в журналах входящих на базе Scopus и 2 в материалах международных конференциях, а так же одна глава в книге материалов международного симпозиума, индексируемая в реферативной базе данных Scopus.

Личный вклад. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, проведении компьютерных расчетов, теоретических исследований, а также в анализе и обсуждении результатов квантово-механического моделирования.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 113 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, ширина запрещенной зоны, плотность электронных состояний, постоянная решётки, длина связи.

ГЛАВА I. ГИБРИДНЫЕ ПЕРОВСКИТНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ТИПА CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). ИССЛЕДОВАНИЯ В РАМКАХ ПЕРВЫХ ПРИН- ЦИПОВ

В течение последних двух десятилетий перовскитные СЭ являются объектом особого всестороннего внимания исследователей. В то же время гибридные перовскиты из галогенида свинца изучаются в контексте многочисленных иных технологических приложений, таких как светоизлучающие устройства, фотодетекторы, формирующие изображение, сенсоры, системы накопления энергии и др. [4-6]. Наша работа хотя и имеет более теоретический характер, но проведенные расчёты в рамках первых принципов создают необходимую основу для углублённого анализа разнообразных свойств перовскитных СЭ и корректной интерпретации доступных экспериментальных данных. В связи с этим в настоящей главе обосновывается и раскрывается важность использования методов, предназначенных для расчётов из первых принципов для изучения свойств многоэлектронных систем. Подробно разъясняется теоретический подход, основанный на квантово-механических расчётах в рамках ТФП, который является центральным важным инструментом нашей работы по исследованию геометрической и электронной структуры исследуемой гибридной перовскитной системы CsPbX_3 .

1.1. Гибридные перовскиты на основе галогенида свинца.

Перспективы применения в современных технологиях солнечных элементов

В условиях быстрого роста выбросов парниковых газов в атмосферу крайне важно разрабатывать альтернативные технологии для производства энергии с низкими затратами и обратить вспять усиливающееся изменение климата, поскольку глобальные экологические проблемы становятся все более актуальными из-за серьезного загрязнения, особенно органическими загрязнителями. Перспективным реше-

нием проблемы снижения уровня загрязнения является использование альтернативных и возобновляемых источников энергии. Например, такие альтернативные источники, как ветряные турбины, преобразователи влаги в электричество, фотоэлектрические преобразователи (солнечные панели), солнечные термофотоэлектрические преобразователи и т. д., положительно влияют на качество воздуха, а материалы с оптимальными свойствами для выполнения этой важной задачи доступны не везде. Известно, что почти 40% парниковых газов выбрасывается в атмосферу в результате производства электроэнергии. С другой стороны, сегодня 80% мировой энергии производится из ископаемого топлива (нефти, угля, газа), и помимо загрязнения окружающей среды, эти виды природных ресурсов истощаются с каждым днем. Мировой спрос на электроэнергию растет быстрее, чем спрос на возобновляемые источники, что приводит к значительному увеличению производства электроэнергии из ископаемого топлива. Таким образом, главный вопрос заключается в развитии альтернативных возобновляемых источников энергии, а возможности производства электроэнергии из возобновляемых источников рассматриваются в контексте прогнозируемого глобального спроса на электроэнергию и стратегии развития «зеленой» энергетики XXI века [1-9].

В фотоэлектрических генераторах (солнечных панелях) в последнее время используется ряд полупроводниковых материалов в качестве генераторов электроэнергии из СЭ, таких как кремний, оксиды и сульфиды, нанокристаллы перовскита и т. д. В настоящее время широко известные кремниевые солнечные панели по-прежнему остаётся наиболее массово используемыми для преобразования солнечного излучения в электрическую энергию. Вместе с тем ограниченная возможность изменения значений E_g кремния существенно сужает область его применения в фотовольтаических, в частности, многопереходных структурах. Кроме того, данный материал наряду с преимуществами характеризуется также рядом недостатков, включая сравнительно низкий коэффициент полезного действия (КПД) и сложную технологию очистки.

Исходя из этого внимание исследователей были направлены также на изучение альтернативных фотовольтаических материалов, таких как селенид меди-индия-галлия (CIGS), теллурид кадмия (CdTe) и дисульфид железа (FeS_2), демонстрирующих значительно более высокую эффективность по сравнению с кремнием [10-15].

Дополнительное повышение эффективности достигается при использовании многослойных СЭ на основе других полупроводниковых материалов. В частности, СЭ, созданные на основе AlGaInP, AlGaAs и GaAs, демонстрируют эффективность, которая, согласно последним данным, достигает 47,1% [12-15]. Однако содержание редких элементов в составе этих соединений существенно повышает их рыночную стоимость и, как следствие, заметно ограничивает возможность их промышленного производства.

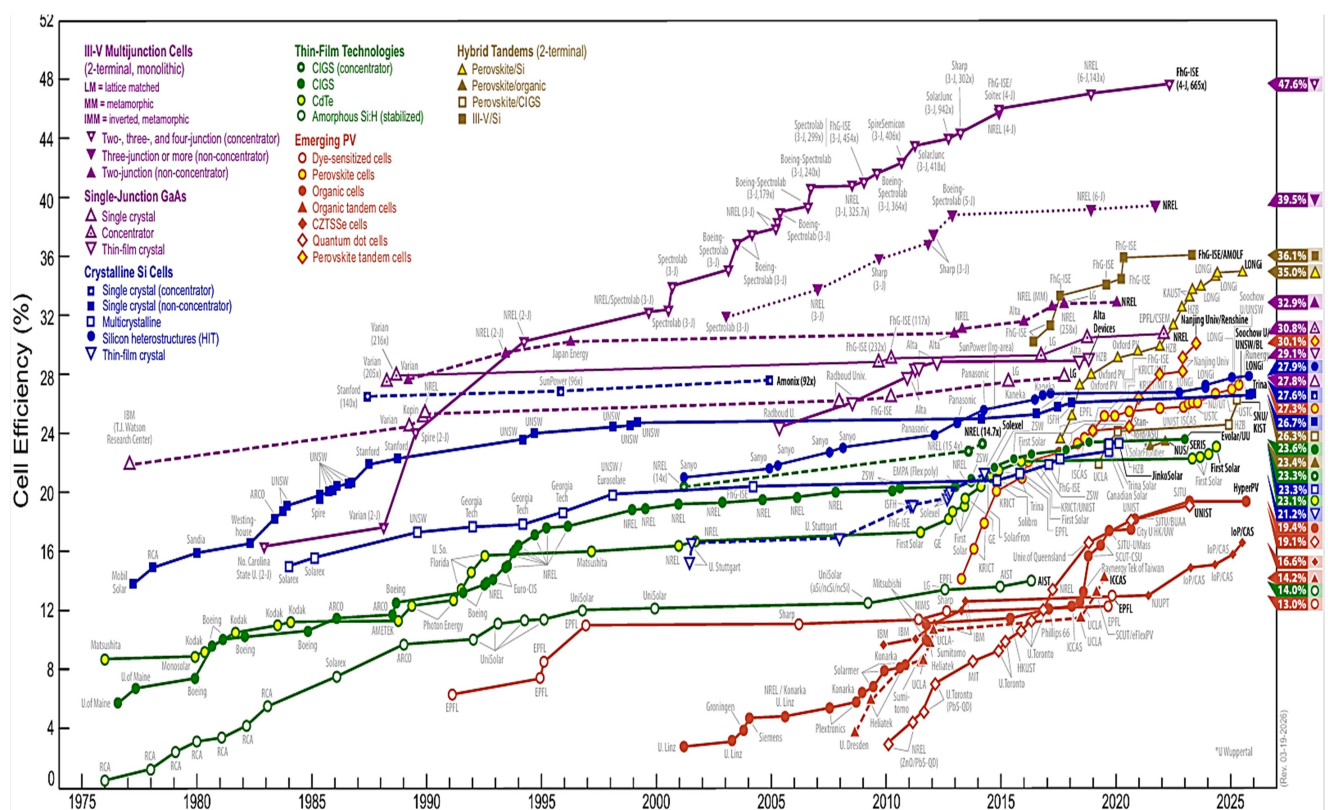


Рис. 1.1. Коэффициенты полезного действия различных материалов для СЭ по базе данных <https://www.nrl.gov/pv/cell-efficiency>

На рис. 1.1 представлена хронология изменения КПД различных материалов для СЭ в интервале 1975-2025 гг., взятый из базы данных <https://www.nlr.gov/pv/cell-efficiency>. Как видно из рисунка, за последнее десятилетие перовскитные СЭ продемонстрировали существенный рост эффективности преобразования солнечной энергии, что позволило им занять одно из ведущих мест среди тонкоплёночных фотоэлектрических технологий.

Напомним, что КПД лабораторных перовскитных элементов от исходного значения эффективности в 3,8% в 2009 году достигли сертифицированных показателей для однопереходных структур, превышающих 30% по состоянию на 2024-2025 гг. [14,15], что сопоставимо с аналогичными значениями кремниевых, а также CIGS- и CdTe-элементов (см. рис. 1.2).

Столь высокая эффективность перовскитных элементов объясняется, в первую очередь, их уникальными оптоэлектронными характеристиками – высокими коэффициентами поглощения, большой длиной диффузии неравновесных носителей заряда, а также возможностью целенаправленного изменения E_g , что в совокупности обеспечивает эффективное поглощение солнечного излучения [1-12].

В недавнем исследовании группа под руководством Т. Хайжэня (Инженерный колледж и факультет прикладных наук Нанкинского университета КНР) достигла значительных прорывов по созданию перовскитных СЭ [16]. Ими предложен подход к формированию широкозонных перовскитных плёнок с предпочтительной кристаллографической ориентацией, способствующий подавлению нерекombинационных потерь (рис. 1.3). Продemonстрировано, что использование двумерного перовскита в качестве промежуточной фазы инициирует направленную кристаллизацию трёхмерной структуры. При этом управление химическим составом позволяет достичь требуемой ориентации без ухудшения транспортных свойств носителей заряда [16,17].

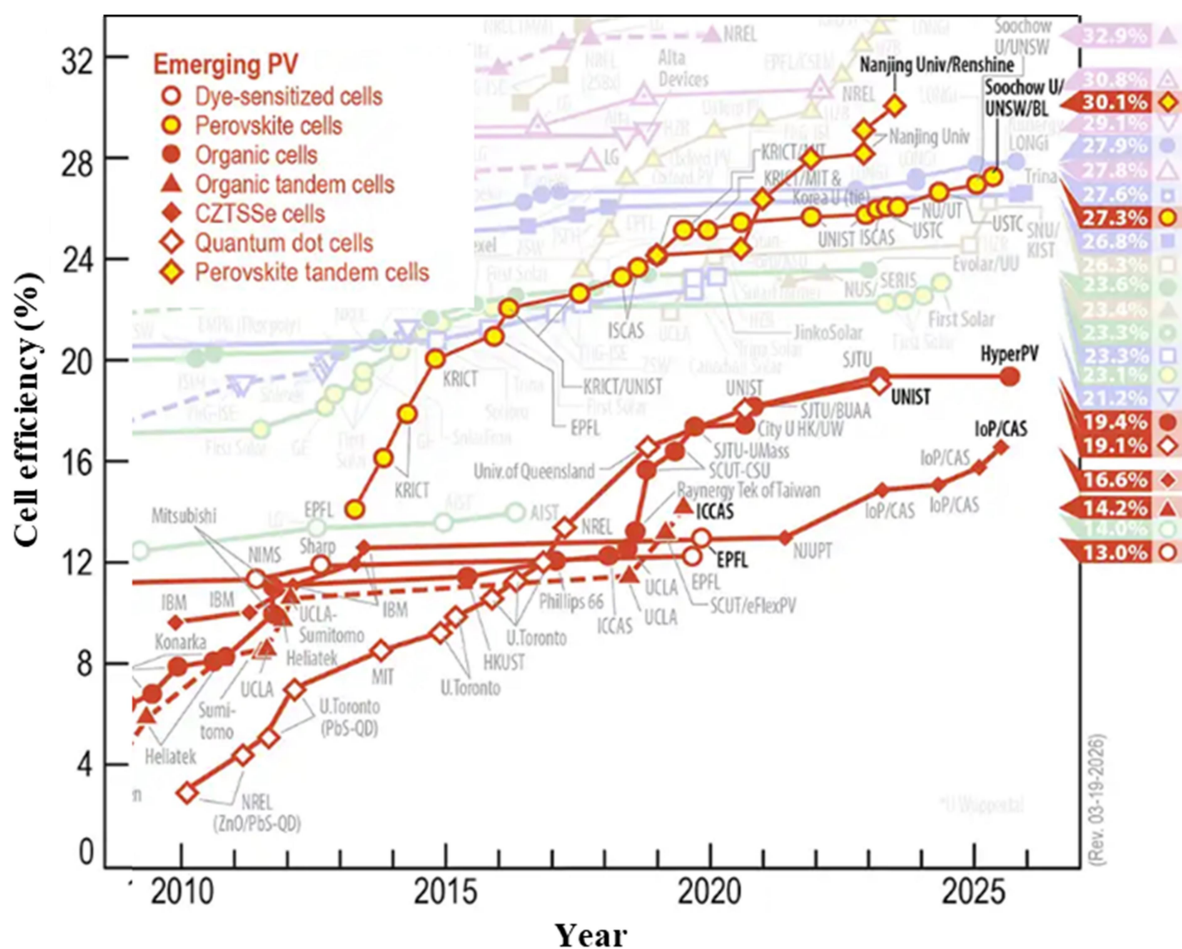


Рис. 1.2. Фрагмент рис. 1.1, на котором представлены коэффициенты полезного действия только перовскитных СЭ



Рис. 1.3. Масштабируемая конструкция на базе перовскитных СЭ, разработанная и реализованная в Нанкинском университете (КНР)

Таким образом, в настоящее время синтез и исследование перовскитных солнечных материалов активно развиваются во всём мире, а достижение более высокой стабильности и повышение КПД перовскитных СЭ представляют собой важную общую цель специалистов и разработчиков данной области [4,7].

На рис. 1.4 показана масштабируемая конструкция на базе перовскитных СЭ, разработанная и реализованная в Нанкинском университете. Этот рисунок иллюстрирует типичную кристаллическую структуру перовскита с общей формулой ABX_3 , которая выполняет функцию фотоактивного (светопоглощающего) слоя в перовскитных СЭ. Как правило, на подобных схематических изображениях катион A (обычно органический ион, например, метиламмоний $CH_3NH_3^+$ или формамидиний, либо неорганический ион цезия) располагается в узлах кубической решётки, занимая позиции в центре восьми граней. Катион B (как правило, ион свинца Pb^{2+} или олова Sn^{2+}) находится в центре октаэдров, а анионы X (галогениды I^- , Br^- или Cl^-) располагаются в вершинах октаэдров, образуя координационные октаэдры $[BX_6]$. Такая трёхмерная сетка из связанных общими вершинами октаэдров обеспечивает уникальные электронные и оптические свойства материала [9-12].

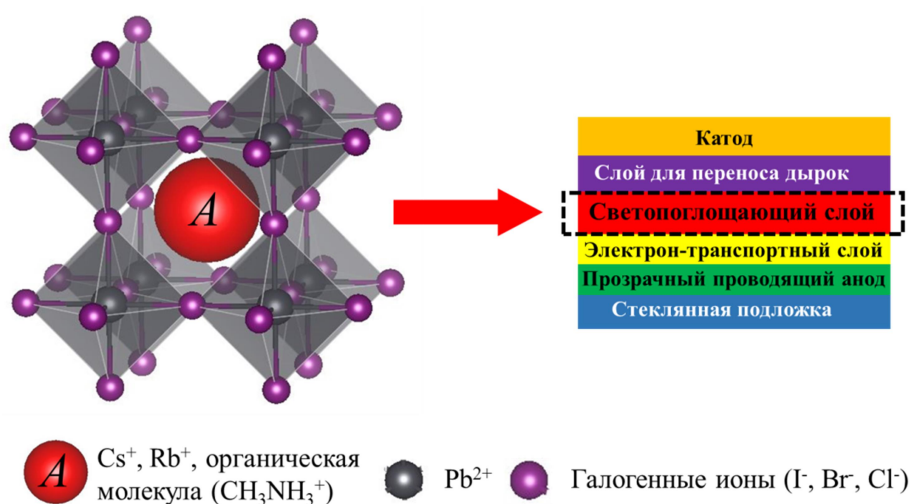


Рис. 1.4. Кристаллическая структура перовскита состава ABX_3 как фотопоглощающий слой в конструкции СЭ

Известно, что кристаллическая конфигурация, представленная на рис. 1.4 имеет ключевое значение для процессов фотоэлектрического преобразования. Уникальная структура ABX_3 позволяет перовскитному слою демонстрировать высокий коэффициент поглощения света и эффективной генерации экситонов (связанных пар электрон-дырка) даже при малых размерах толщины слоя ($\sim 300\text{-}500$ нм). В данной структуре ионы галогенидов (X) и положение катиона A влияют на E_g и, следовательно, на диапазон поглощаемого солнечного спектра. Такая структура также обладает относительно высокой подвижностью носителей заряда и большой длине их диффузии. Эти факторы с свою очередь позволяют генерированным светом электронам и дыркам эффективно достигать транспортных (электронного и дырочного) слоёв без значительной рекомбинации. Таким образом обеспечивается высокий КПД СЭ на основе данных материалов.

Вышеуказанные фундаментальные факторы привели к тому, что в последнее десятилетие значительные исследовательские усилия специалистов были направлены на разработку эффективных неорганических галогенидных перовскитов, включая $CsPbX_3$ ($X = Cl, Br, I$) для производства экономически целесообразных СЭ с высоким значением КПД. Возрастающий интерес к данному композиту обусловлен тем, что полупроводниковые функциональные материалы на основе этих перовскитов обладают благоприятными физико-химическими свойствами, включая – регулируемую E_g , низкую отражательную способность, достаточно широкий спектр поглощения и высокий коэффициент поглощения, хорошую фотопроводимость и высокую подвижность носителей заряда, низкую энергию связи экситонов и большое диффузионное время жизни, оптимальные диффузионные длины электронно-дырочных пар, а также сегнетоэлектрические свойства. Кроме того, хорошо известны разработки и экспериментальные исследования ряда галогенидных перовскитов свинца на основе различных матричных кристаллов, которые дают значительный объём информации о физико-химических свойствах перовскитных материалов [1-10, 18].

Как было указано выше, повышенное внимание исследователей к перовскитным СЭ вызвано их высокой эффективностью, низкой стоимостью и простотой технологией синтеза. Но, с другой стороны, хорошо известно, что несмотря на высокий интерес и достигнутые показатели, одним из основных препятствий для их масштабирования являются недостаточная устойчивость [4-7].

Следует подчеркнуть, что теоретические исследования в данной области с использованием эффективных методов, таких как ТФП и расчетов на основе первых принципов, которые, в частности, использованы нашей диссертационной работе – могут существенно дополнить экспериментальные исследования. В настоящее время они являются одними из ключевых инструментов для исследования свойств материалов и интерпретации экспериментальных данных. Установленные с их помощью взаимосвязи между геометрической и электронной структурой перовскитных материалов создают устойчивое теоретическое понимание и практическое направление для оптимизированного дизайна фотоэлектрических материалов. Таким образом они позволяют непосредственно предложить разработчикам и инженерам структуру высокоэффективных перовскитных фотоактивных слоёв для солнечной энергетики [18,19].

Разумеется, данная методология исследований активно применяется в научном сообществе специалистов области и последнее десятилетие в рамках ТФП проведено значительное количество теоретических исследований физических свойств неорганических галогенидных перовскитов. Тем не менее, как было указано выше, всё ещё существуют существенные научные проблемы и, систематическое исследование, например, влияния свойств матрицы, фазы и локального координационного окружения на электронные свойства CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) представляет собой важный аспект повышения устойчивости и настройки E_g данных систем [18-23].

Напомним, что E_g и геометрическая структура являются двумя ключевыми параметрами для описания оптоэлектронных характеристик неорганических галогенидных перовскитов как полупроводниковых материалов. Для установления взаимо-

связи между геометрическими свойствами и E_g в этих материалах необходимо исследовать, в том числе – атомные и электронные свойства различных фаз, позиций замещения и размерностей. Дело в том, что раскрытие механизма влияния фазового и композиционного инжиниринга в галогенидных перовскитах свинца на основе цезия имеет ключевое значение для повышения их устойчивости и КПД, которые и составляют главную цель настоящей диссертационной работы.

1.2. Методы расчётов из первых принципов для исследования свойств многоэлектронных систем

Последние десятилетия благодаря широкой доступности мощных вычислительных процессоров специалисты в области материаловедения эффективно применяют метод расчётов из первых принципов, который представляет собой вычислительный подход, основанный на фундаментальных законах взаимодействия атомных ядер и электронов и их базовой динамике, при котором осуществляется прямое приближенное решение уравнения Шрёдингера. Известно, что данный метод обладает хорошо развитой теоретической базой и позволяет с высокой точностью рассчитывать структуру, свойства и энергетические характеристики материалов [23,24]. С ростом вычислительных мощностей, развитием математических методов и созданием специализированного программного обеспечения для расчётов из первых принципов этот метод стал одним из важнейших инструментов анализа в области материаловедения. В своей основе метод расчета первых принципов опирается на ТФП, в рамках которой в зависимости от выбора функционала реализуются различные конкретные вычислительные подходы.

1.2.1. Расчеты по первым принципам

В классической механике состояние некоторой физической системы определяется заданием её координат и импульсов. Однако в микроскопических системах частицы обладают корпускулярно-волновым дуализмом и, в силу принципа неопределённости Гейзенберга, их координата и импульс не могут быть одновременно точно

измерены. Следовательно, данный подход оказывается неприменимым в рамках классической механики [25], отчего возникает необходимость в иной формализации: микроскопическое состояние системы описывается с помощью волновой функции, квадрат модуля которой определяет вероятность обнаружения частицы. Волновая функция, в свою очередь, находится путём решения стационарного уравнения Шрёдингера вида

$$H\psi = E\psi, \quad (1.1)$$

где H – гамильтониан системы, ψ – волновая функция, E – энергия стационарного состояния.

В отсутствии внешнего поля, при учёте только электронов, атомных ядер и их взаимодействий гамильтониан системы H включает кинетическую энергию электронов, кулоновский потенциал взаимодействия между атомными ядрами, кинетическую энергию ядер, кулоновское взаимодействие между электронами, а также кулоновское взаимодействие между электронами и ядрами [25, 26]. Поэтому гамильтониан системы может быть представлен в следующем виде:

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{R_i}^2 - \sum_{i'} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_{i'}}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i' \neq j'} \frac{e^2}{|r_{i'} - r_{j'}|} + \sum_{i, i'} \frac{Z_i e^2}{|R_i - r_{i'}|}, \quad (1.2)$$

где R и r – соответственно пространственные координаты атомного ядра и электрона, M и m – массы ядра и электрона, $\hbar = h/2\pi$ (h – постоянная Планка), Z и e – соответственно число протонов в ядре и заряд электрона. Очевидно, что непосредственное решение уравнения (1.2) является очень сложной задачей, требующей применения приближений и упрощающих допущений.

1.2.2. Теория функционала плотности

Основная цель ТФП заключается в решении вышеупомянутого сложного уравнения в частных производных (1.2) [24, 27]. Для этого пренебрегается кинетическая энергия атомных ядер, а взаимодействие между ядрами рассматривается как константа. В таком случае гамильтониан уравнения (1.2) упрощается до вида

$$H = \sum_{i'} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_{i'}}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i' \neq j'} \frac{e^2}{|r_{i'} - r_{j'}|} + \sum_{i,i'} \frac{Z_i e^2}{|R_i - r_{i'}|}. \quad (1.3)$$

Конечно, по сравнению с уравнением (1.2) уравнение (1.3) является более удобным для решения. Однако в связи со сложным характером межэлектронного взаимодействия решение уравнения (1.3) по-прежнему требует значительных вычислительных ресурсов. Поэтому возникает необходимость дальнейшего упрощения данного уравнения [28]. Таким образом, в 1964 году П. Хоэнберг (P. Hohenberg) и В. Кон (W. Kohn) предложили ТФП, которая включает следующие теоремы:

Теорема 1. Для любой системы взаимодействующих частиц, находящейся во внешнем потенциале $V_{ext}(r)$, данный потенциал $V_{ext}(r)$ однозначно определяется плотностью частиц основного состояния $n_0(r)$ (за исключением тривиальной константы).

Следствие 1. Поскольку гамильтониан системы H таким образом, полностью определяется (с точностью до аддитивной константы), все состояния системы, как основное, так и возбуждённые, однозначно задаются многочастичной волновой функцией ψ . Следовательно, при заданной плотности основного состояния $n_0(r)$ все физические свойства системы полностью определены.

Теорема 2. Существует универсальный функционал энергии, зависящий от плотности $n_0(r)$, то есть $E(n)$, который является справедливым для любого внешнего потенциала $V_{ext}(r)$. Для конкретного $V_{ext}(r)$ точная энергия основного состояния системы определяется глобальным минимумом данного функционала, а плотность $n(r)$, при которой функционал достигает минимума, совпадает с точной плотностью основного состояния $n_0(r)$.

Следствие 2. Самого функционала $E(n)$ достаточно для определения точной энергии и плотности основного состояния. Однако возбуждённые состояния электронов, как правило, требуют применения дополнительных методов для их определения.

ТФП в формулировке Кона–Шэма (ТФП КШ) опирается на теоремы Хоэнберга–Кона и уравнения Кона–Шэма. Первая из этих теорем строго показывает, что описание многочастичной квантовой системы может быть перенесено с волновой функции на пространственное распределение электронной плотности [28].

Таким образом, уравнения Кона–Шэма были введены для решения задачи, заключающейся в упрощении описания многоэлектронной системы. В данной формулировке вводится концепция вспомогательной системы невзаимодействующих электронов, что позволяет свести исходную многоэлектронную задачу к эквивалентной задаче, включающей как взаимодействующую электронную систему, так и фиктивную невзаимодействующую систему. Решение этой упрощенной, но эквивалентной задачи позволяет определить основную электронную плотность основного состояния системы, тем самым обеспечивая полное эффективное описание многоэлектронной системы [28].

В рамках ТФП КШ полная энергия системы может быть представлена как функционал электронной плотности. При заданном внешнем потенциале $V_{ext}(r)$ энергия функционала $E[\rho]$ выражается через сумму взаимодействующего члена $U[\rho]$, внешнего потенциального $V[\rho]$ и кинетического $T[\rho]$:

$$E[\rho] = U[\rho] + V[\rho] + T[\rho]. \quad (1.4)$$

Составляющий член кинетической энергии $T[\rho]$ при этом строго не определён. В этой связи в [28-30] с опорой на теорему Хоэнберга–Кона предложен подход, согласно которому при фиксированном числе валентных электронов в соответствующей системе кинетическая энергия исследуется путём рассмотрения основного состояния невзаимодействующей электронной системы, используемой в качестве замены реальной электронной плотности, а именно

$$T(\rho) = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(r) (-\nabla^2) \phi_i(r) dr. \quad (1.5)$$

Варьируя выражение для волновой функции и заменяя множители Лагранжа на E_i , можно получить следующие уравнения [28]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right] \varphi_i(r) = E_i \varphi_i(r), \quad (1.6)$$

$$V_{KS}(\rho) = v(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)}. \quad (1.7)$$

Эти уравнения решаются определением выражения для $E_{xc}(\rho)$, при котором можно получить энергию основного состояния, а также ожидаемые значения других параметров системы.

1.2.3. Теория функционала плотности Кона-Шэма

Введение теории функционала электронной плотности Кона-Шэма (ТФП КШ) обеспечило эффективное и корректное решение задачи описания структуры много-электронных систем, а область её применения охватывает широкий спектр научных дисциплин. Ниже приведем основные направления применения ТФП КШ в физике твёрдого тела и материаловедении и её преимущества по сравнению с другими альтернативными методами [28-32].

Например, в физике твёрдого тела ТФП КШ в основном применяется для исследования кристаллических структур, зонной электронной структуры и других ключевых характеристик материалов. Она позволяет выявлять характер движения электронов в веществе, провести анализ влияние зонной структуры на электропроводность и оптические свойства материалов, а также изучать магнитные свойства систем. Все эти данные в комплексе имеют существенное значение для проектирования новых электронных устройств и разработки перспективных материалов [30-32].

Но, а в области материаловедения применение ТФП КШ носит ещё более многогранный и углублённый характер. С её помощью можно прогнозировать электронную структуру, зонную структуру, распределение электронной плотности и другие фундаментальные свойства материалов, что обеспечивает теоретическую основу для проектирования и поиска новых материалов. Кроме того, посредством ТФП КШ возможно проведение комплексного расчёта и анализа механических, оптических и

тепловых свойств материалов. Это имеет важное значение для разработки функциональных материалов нового поколения и оптимизации их эксплуатационных характеристик.

В качестве примера применения уравнения Кона-Шэма можно указать результаты квантово-химического расчёта для определения первого щелочного катиона в люминофорах, которое определяет влияние на локальную кристаллическую структуру Mn^{4+} в $[\text{MnF}_6]^{2-}$, который и становится центром люминесценции. Изменение размера главного катиона приводит к изменению локального окружения центра люминесценции, силы кристаллического поля, перераспределению электронных состояний [33] и, как следствие, к управляемому изменению спектральных характеристик материала.

Следует также отметить, что ТФП КШ помимо расчётов статических свойств, может быть также интегрирована с методами молекулярной динамики для исследования свойств материалов и молекул в реальных условиях эксплуатации. То есть моделированием структурной эволюции и траекторий движения молекул ТФП КШ предоставляет важную дополняющую информацию для экспериментаторов, способствуя более глубокому пониманию природы исследуемых явлений. Ниже приведены основные преимущества ТФП КШ по сравнению с другими методами расчёта электронной структуры:

- **Существенная вычислительная эффективность** по сравнению с традиционным приближенным методом Хартри–Фока, где вычислительная сложность ТФП КШ является значительно ниже. В ТФП КШ не требуется явного учёта корреляции на уровне многоэлектронной волновой функции (оперирует электронной плотностью, более простым объектом), поэтому данный подход особенно эффективен для исследования больших систем, таких как сложные кристаллы и крупные молекулы [28,31];

- **Достаточно высокая точность** несмотря на использование приближённых обменно-корреляционных функционалов. Более того, несмотря на то. Что современ-

ные функционалы плотности позволяют ТФП КШ обеспечивать высокую точность во многих случаях, они постоянно совершенствуются и периодически повышают надёжность и точность метода.

– **Разнообразие взаимодополняющих функционалов**, включая LDA (локальное приближение плотности), GGA (обобщённое градиентное приближение) и т.д., которые позволяют учитывать особенности различных систем и обеспечивают исследователю гибкость при выборе подходящего функционала в зависимости от характера изучаемого объекта.

– **Возможность корректного описания также сильно коррелированных систем.** Несмотря на то, что ТФП КШ основана на теории слабокоррелированных систем, введение методов коррекции сильной корреляции, таких как ТФП+ U , расширяет её возможности относительно описания сильно коррелированным системам, в том числе, оксидов переходных металлов.

Таким образом, в целом, ТФП КШ является одним из эффективных теоретических инструментов, с широким спектром применений и высоким вычислительным потенциалом. Она предоставляет исследователям эффективные средства для решения задач электронной структуры многоэлектронных систем, вносит значительный вклад не только в физику твёрдого тела и материаловедения, но и в определении взаимной комплексной корреляции теоретических расчётов с экспериментом. Поэтому по крайней мере, в ближайшем будущем, по мере совершенствования ТФП КШ и развития вычислительных технологий, её роль в решении сложных задач электронной структуры многоэлектронных систем будет оставаться ключевой.

Ниже мы продолжим изучение и обсуждение взаимосвязи между методами Кона-Шэма и Хартри-Фока [27, 28, 32].

ТФП представляет собой метод, основанный на электронной плотности, в рамках которого с использованием различных приближений решаются уравнения Кона-Шэма для определения энергии и других свойств многоэлектронных систем. Поиски в рамках ТФП LDA или GGA часто приводят к занижению значений запрещённой

зоны, поскольку в данных приближениях не полностью устраняется самодействие электрона с самим собой, вследствие чего орбитали Кона-Шэма оказываются распределёнными по всему пространству, демонстрируя определённую степень делокализации. В настоящее время широко используются два основных подхода к корректровке E_g : метод ТФП+ U и теория гибридных функционалов (Hybrid Functionals). В настоящей работе нами использован подход на основе гибридных функционалов вида

$$E_{xc} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{DFT} + E_c^{DFT}, \quad (1.8)$$

где параметр a представляет собой коэффициент линейной комбинации в методе Хартри-Фока (ХФ).

Гибридные функционалы позволяют более точно описывать системы, в которых существенно проявляются эффекты самовзаимодействия электронов. Кроме того, посредством изменения коэффициента линейной комбинации можно регулировать соотношение между обменным функционалом Хартри-Фока и обменным функционалом ТФП, что обеспечивает повышение точности вычислений и лучшую согласованность результатов с экспериментальными данными [27].

1.2.4. VASP-программная платформа для моделирования свойств многоэлектронных систем

В настоящей работе оптимизация геометрических структур и электронных свойств всех исследуемых объектов была выполнена с использованием программного пакета VASP в рамках ТФП [32][35]. Эластические свойства исследуемых систем были рассчитаны с помощью VASPKIT (<https://vaspkit.com/>) на базе VASP. В связи с этим далее приводится подробная информация о программном пакете VASP.

Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) – ведущая программная платформа для моделирования материалов на атомном уровне, выполняющая квантово-механические расчёты из первых принципов на основе ТФП [34-35]. На сегодняшний день программа VASP является одним из наиболее широко используемых про-

граммных пакетов для моделирования геометрической и электронной структуры материалов. Для выполнения расчётов в VASP требуется четыре входных файла. Правильная подготовка исходных данных является ключевым аспектом для корректного определения свойств системы:

- 1) INCAR - центральный входной файл, который определяет алгоритмы и параметры моделирования;
- 2) POSCAR - обязательный входной файл, который определяет атомную структуру, включая векторы решетки, типы атомов и их трехмерные координаты;
- 3) KPOINTS - k точки играют важную роль в дискретизации зоны Бриллюэна в кристалле. Для самосогласованных ТФП-вычислений обычно используется регулярная сетка из k точек для дискретизации зоны Бриллюэна;
- 4) POTCAR - обязательный входной файл, содержащий псевдопотенциал для каждого элемента структуры.

Далее проводится оптимизация геометрии, при которой система итерационно стремится к состоянию с минимальной полной энергией за счёт изменения координат атомов и, при необходимости, параметров решётки. Для описания взаимодействия электронов и ионов используются псевдопотенциалы (https://www.vasp.at/wiki/Available_pseudopotentials), а волновые функции разворачиваются в базисе плоских волн (PAW), что обеспечивает эффективное численное решение уравнений Кона-Шэма.

После получения оптимизированной структуры осуществляется расчёт электронной структуры материала. В частности, вычисляются зонная структура, плотность состояний (DOS) и распределение электронной плотности, которые позволяют провести непосредственный анализ проводящих, оптических и магнитных свойств системы. С целью повышения точности могут быть применены также различные обменно-корреляционные функционалы, включая гибридные методы, а также учтены эффекты спин-поляризации и сильных корреляций.

Вывод по главе I

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 работы перовскитных CsPbX_3 ($X = \text{Cl, Br, I}$) 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.

ГЛАВА II. СТРУКТУРНЫЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследование структурных свойств перовскитных материалов групп CsPbX_3 ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) имеет особое значение, так как кристаллическая структура напрямую определяет оптоэлектронные характеристики материалов. При незначительной изменении симметрии решетки, длины связей и наклона октаэдров существенно влияют на электронную, зонную структуру и энергии образования дефектов. Например, более эффективный перенос заряда и меньшую ширину запрещенной зоны, демонстрирует кубическая фаза CsPbX_3 , что делает её особенно перспективной для применения в солнечных элементах, а так же в светоизлучающих устройствах. А орторомбическая и неперовскитная δ - фаза характеризует более широкий показатель ширины запрещенной зоной, что ограничивает ее эффективное использования в оптоэлектронных устройствах. Зная эти структурные различия мы можем, выявлять взаимосвязь между различными фазами кристаллической решетки и показателей оптоэлектронных свойств галогенидных перовскитов.

А так, же исследования структурных свойств необходимы для оценки термодинамической стабильности перовскитных материалов групп CsPbX_3 . В зависимости от температуры, давления или состава могут наблюдаться фазовые переходы, а такие переходы часто приводят к значительному снижению эффективности устройств [20]. Например, система CsPbI_3 склонен превращаться из фотоактивной кубической фазы в термодинамически стабильную δ - фазу в условиях комнатной температуре. Такое превращение снижает его фотогальваническую эффективность. При детальной изучении структурных свойств мы сможем разрабатывать стратегию стабилизации желаемых фаз, включая композиционное инженерное решение. А так же уменьшение размерности или пассивацию поверхности, что способствует увеличению срока службы устройств. По этому исследование структурных характеристик является фундаментальным этапом в развитии перовскитных материалов для приме-

нения их в области солнечных элементов, разработки светодиодов, лазеров и других оптоэлектронных технологий [7,22].

Исключительно важное значение имеет знание упругих свойств CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). Так как обеспечивает понимание жесткости кристаллической решетки, механической устойчивости и поведение материала на внешних и внутренних механических напряжениях. Упругие константы, модуль сдвига, объемный модуль и модуль Юнга характеризуют сопротивление решетки к деформациям. А так же распространение фононов и взаимодействие между колебаниями решетки и электронными состояниями. Упругие характеристики являются особенно важными для оценки фазовой стабильности и вероятности фазовых переходов при изменении показателей температуры и давления. Оценка упругих свойств выявляет потенциально слабые места системы, разрабатывать стратегию для повышения прочности и оптимизировать структурную целостность перовскитов вида CsPbX_3 для продолжительной эксплуатации в устройствах.

Сравнительный анализ структурных свойств гибридных перовскитных материалов, основанный на интеграции полученных результатов с помощью молекулярно-динамическим моделированием и рентгеноструктурного анализа, позволяет показать высокую согласованности между теоретическими описаниями и экспериментальными данными при анализе кристаллической решетки. Температурное воздействие при исследования проявляет последовательные фазовые переходы (от кубической к тетрагональной и к орторомбической), которое сопровождается деформацией октаэдров PbX_6 и изменению межатомных расстояний, которое существенно влияет на электронные свойства перовскитного материала. Таким образом полученные результаты по органо-неорганическим гибридным перовскитным структурам с использованием данных молекулярно-динамического моделирования подтверждают высокую точность оценки структуры и свойств гибридных перовскитных материалов, что

дает прогнозировать перспективы разработки термодинамически стабильных и функционально оптимизированных материалов [36].

В данной главе представлены итоги результатов которые получены квантово-механическими расчетами, геометрических структур и упругих свойств α -, γ - и δ -фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), которые выполнены были в рамках ТФП. Проводилось подробное исследование влияния фазовых переходов на геометрические и упругие показатели данных систем. А так же, был определен механизм изовалентного замещения анионов Br и Cl в кристаллической структуре CsPbI_3 , в результате которого формируются смешанные перовскиты δ - и γ - фаз: CsPbI_2Br , CsPbIBr_2 , CsPbI_2Cl , CsPbICl_2 , CsPbBr_2Cl , CsPbBrCl_2 , CsPbIBrCl . Определен наиболее энергетически стабильные позиции атомов I , Br и Cl в кристаллических структурах δ - и γ – фаз смешанных перовскитов: CsPbI_2Br , CsPbIBr_2 , CsPbI_2Cl , CsPbICl_2 , CsPbBr_2Cl , CsPbBrCl_2 , CsPbIBrCl . Проведены расчеты и оценены параметры кристаллической решетки и межатомные расстояния и сопоставлены с данными экспериментов. Проанализировано влияние фазовых состояний α -, γ - и δ на полученные результаты упругих параметров.

2.1. Особенности геометрической структуры соединений CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)

В природных условиях перовскиты семейств CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) существуют в трех кристаллических устойчивых модификациях: кубический, орторомбический и орторомбический неперовскитный. Структурное состояние данных материалов зависит от температуры, что обуславливает возможность фазовых переходов [37-39].

На рис. 2.1 представлены кристаллические модификации систем CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). Как видно из рисунка, во всех типах фаз катионы Cs располагаются в промежутках между октаэдрами PbX_6 , соединёнными вершинами.

Кубические перовскиты CsPbX_3 (α - CsPbX_3) относятся к семейству соединений ABX_3 и кристаллизуются в пространственной группе $Pm-3m$ (№221).

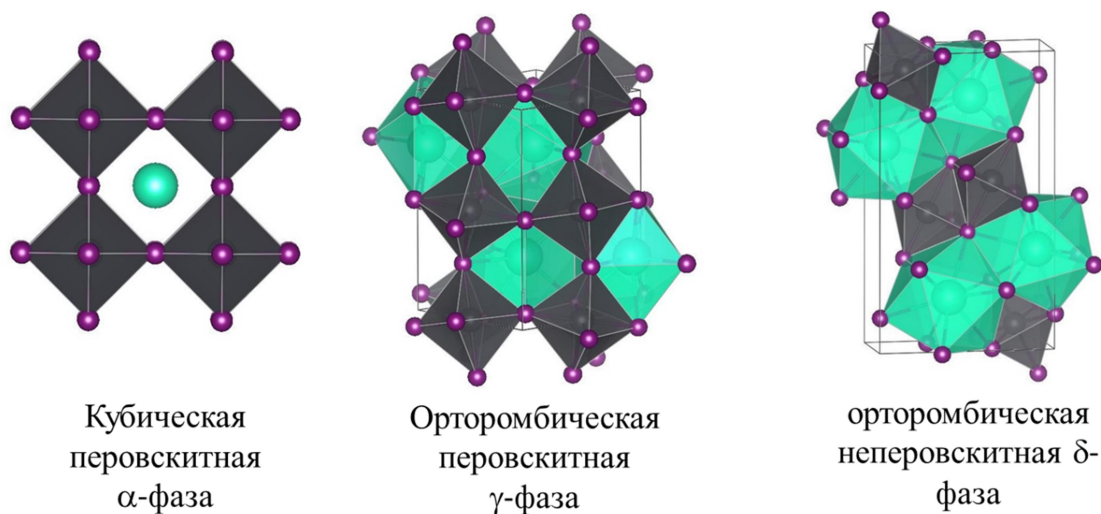


Рис. 2.1. Различные кристаллические модификации систем CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$).

В этой структуре катион Cs^+ располагается в углах куба и находится в кубооктаэдрическом окружении из 12 галогенидных анионов. Катион Pb^{2+} занимает центр ячейки и координирован шестью ионами X , формируя октаэдр $[\text{PbX}_6]^{4-}$. Анионы X локализованы в центрах граней куба, связывая соседние октаэдры углами и создавая трёхмерную сеть из углоразделённых октаэдров [4,5]. Параметр решётки изменяется в зависимости от природы X .

Кубическая α -фаза CsPbX_3 устойчива при высоких температурах, в то время как при комнатных условиях она склонна переходить в низкосимметричные тетрагональные или орторомбические модификации. Такая нестабильность определяется фактором Гольдшмидта [40-42], значения которого близки к нижней границе устойчивости перовскитной структуры. Но именно кубическая структура CsPbX_3 , наиболее интересна с точки зрения использования для оптоэлектроники, так как она обладает прямой запрещенной зоной (от $\sim 1,73$ эВ для CsPbI_3 до $\sim 2,3$ эВ для CsPbCl_3). Обладает высокой симметрией кристаллической решетки. Является благоприятными

условиям для эффективного переноса заряда, что делает этих материалов перспективными для создания СЭ и светодиодов [42].

Орторомбическая γ - фаза CsPbX_3 , ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) относится к перовскитоподобным структурам, но отличается более выраженными искажениями кристаллической решетки по сравнению с кубической фазой. Орторомбическая фаза кристаллизуется в пространственной группе $Pnma$, в которой октаэдры $[\text{PbX}_6]$ подвергнуты наклону и вращению вокруг различных осей, которое снижает симметрию структуры. В асимметричном кубооктаэдрическом окружении располагается катион Cs^+ , а катион Pb^{2+} сохраняет координацию шестью галогенидными ионами, но углы Pb-X-Pb заметно отклоняются от 180° . Структурные искажения такого рода оказывают влияние на показатель ширины и характер запрещенной зоны, а так же на подвижность носителей заряда [43-45].

При понижении температуры наблюдается фазовый переход в γ - структуре, и переходит в еще более искаженную δ -фазу. Таким образом, при такой ситуации γ - фаза является термодинамически стабильной при комнатной температуре для структур CsPbBr_3 и CsPbCl_3 , тогда как для CsPbI_3 , она менее устойчива и чаще наблюдается лишь в узком диапазоне температуры. Электронная зонная структура γ - фазы стабильно сохраняет прямую запрещенную зону. Это демонстрирует перспективность данных материалов для оптоэлектронных приложений, в том числе для солнечных элементов, светоизлучающих устройств и фотодетекторов. Однако в случае искажения γ - фазы наблюдается снижения симметрии переходов. По этому возможен ухудшение оптической интенсивности по сравнению с кубической фазой. Из за этого можно подчеркивать важность контроля структуры при практическом использовании.

Орторомбическая неперовскитная δ - фаза CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) отличается от перовскитных модификаций отсутствием трёхмерной сети из угловосоединённых октаэдров $[\text{PbX}_6]$. В этой фазе формируются цепочечные или ленточные струк-

туры, где октаэдры соединены лишь частично, а катионы Cs^+ располагаются в межцепочечных промежутках с более искажённым окружением. Фаза δ является наиболее стабильной при комнатной температуре, особенно для CsPbI_3 , и характеризуется более широким запрещённым промежутком, что делает её термодинамически устойчивой, но менее привлекательной для оптоэлектронных применений по сравнению с кубической и орторомбической перовскитными фазами.

На первом этапе исследований мы определили наиболее стабильную фазу среди α -, δ - и γ - фаз для CsPbX_3 систем. Потому что, фазовые переходы в CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) оказывают существенное влияние на их оптоэлектронные свойства, поскольку сопровождающиеся структурные искажения приводят к модификации зонной структуры, изменению степени перекрытия орбиталей и перераспределению динамики носителей заряда. Для определения наиболее стабильной фазы была проведена геометрическая оптимизация системы.

Для выполнения геометрической оптимизации необходимо задать соответствующее значение энергии отсечки в базисе плоских волн (ENCUT). Для определения оптимального значения ENCUT был проведён тест сходимости по константам элементарной ячейки для трёх фаз системы CsPbBr_3 .

Так, на рис. 2.2 представлены зависимости величин постоянных решётки от оптимальной энергии отсечки ENCUT для трёх фаз системы CsPbBr_3 . Как видно из рисунка, при значениях ENCUT выше 400 эВ параметры решётки всех трёх фаз остаются практически неизменными. Следовательно, для дальнейших расчётов можно выбрать $\text{ENCUT} = 400$ эВ в качестве оптимального значения энергии отсечки для валентных и основных состояний.

После определения оптимального значения энергии отсечки в базисе плоских волн была выполнена полная геометрическая оптимизация кристаллических структур с учётом релаксации формы ячейки, её объёма и положений атомов. Оптимизация проводилась с использованием кода VASP [46] с учётом спиновой поляризации электронов. Полные электронные энергии систем представлены в табл. 2.1.

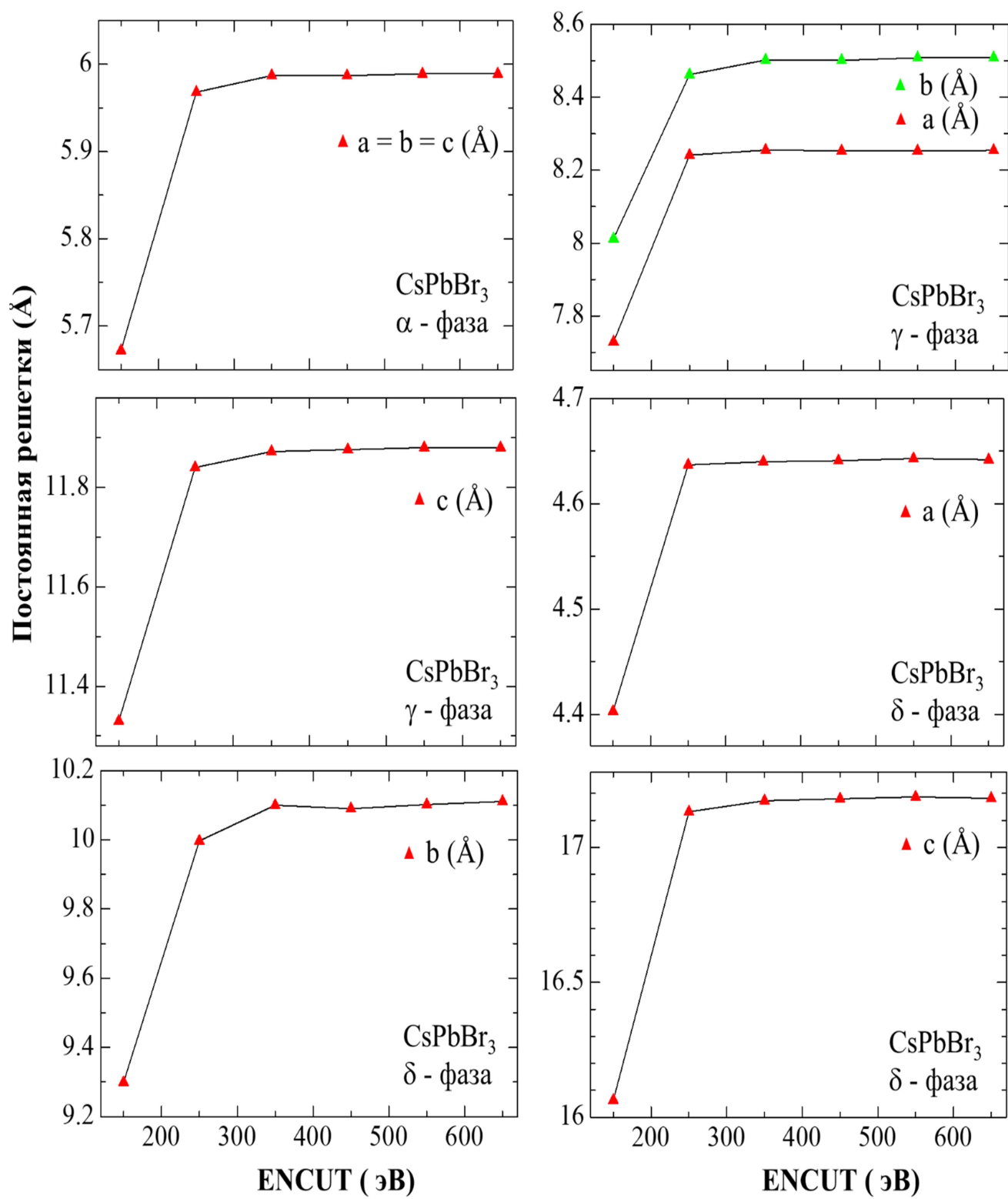


Рис. 2.2. Зависимость параметров кристаллической решётки от ENCUT.

Как следует из данных табл. 2.1, значения полной электронной энергии системы показывают, что CsPbI_3 в δ -фазе обладает минимальной энергией. Это свидетельствует о том, что δ -фаза является наиболее термодинамически стабильной при низких температурах по сравнению с α - и γ - фазами CsPbI_3 . Фазовая стабильность CsPbI_3 сильно зависит от температуры. При этом между его полиморфными формами происходят характерные структурные преобразования.

Таблица 2.1

Рассчитанные полные электронные энергии систем для α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$).

Система	Фаза	Полная энергия (эВ/элементарная ячейка)
CsPbI_3	α	-56.3015
	γ	-56.7194
	δ	-56.9178
CsPbBr_3	α	-70.2738
	γ	-70.5308
	δ	-70.2984
CsPbCl_3	α	-63.6255
	γ	-63.9268
	δ	-63.8806

При высоких температурах CsPbI_3 кристаллизуется в кубической α -фазе, которая обладает идеальной перовскитной структурой с угловым соединением октаэдров $[\text{PbI}_6]$ и высокой симметрией, обеспечивая оптимальные оптоэлектронные свойства, такие как прямая запрещённая зона и эффективный перенос заряда [47,48]. При охлаждении кубическая фаза становится термодинамически нестабильной и сначала переходит в тетрагональную β - фазу, а затем в орторомбическую γ - фазу, обе из ко-

торых характеризуются наклоненными и повернутыми октаэдрами $[PbI_6]$, сниженной симметрией и несколько более широкой запрещённой зоной. При комнатной температуре и ниже наиболее стабильной является орторомбическая неперовскитная δ -фаза, в которой октаэдры $[PbI_6]$ образуют цепочечные или слоистые структуры вместо трёхмерной сети, что приводит к значительному росту ширины запрещённой зоны и снижению оптоэлектронной эффективности. Понимание температурной зависимости фазовой стабильности $CsPbI_3$ имеет решающее значение для разработки стратегий, таких как композиционное легирование или наноструктурирование, направленные на стабилизацию фотоактивной α -фазы в условиях окружающей среды для практического применения в солнечных элементах и светоизлучающих устройствах [6,48].

Значения полной электронной энергии системы $CsPbBr_3$ в γ -фазе являются минимальными, что отчётливо видно из результатов, представленных в табл. 2.1. Это указывает на то, что γ -фаза является наиболее термодинамически стабильной при низких температурах.

Фазовая стабильность $CsPbBr_3$ в значительной степени зависит от температуры и сопровождается структурными переходами между несколькими полиморфными модификациями. При высоких температурах $CsPbBr_3$ кристаллизуется в кубической α -фазе, где октаэдры $[PbBr_6]$ образуют высокосимметричную трёхмерную сеть с соединением через вершины. Данная фаза характеризуется благоприятными оптоэлектронными свойствами, в том числе эффективным транспорт носителей заряда и оптимальным шириной запрещенной зоны, что способствует считать ее перспективной для использования в проектировании солнечных элементов и светоизлучающихся устройствах [49]. Но нужно обратить внимания на то что, при понижении температуры α -фаза становится неустойчивым и претерпевает фазовые переходы в тетрагональную а затем в орторомбическую. Низкосимметричные фазы отличаются более выраженными наклоном и искажением октаэдров, что приводит к изменению зонной

структуры. А так же незначительному увеличению ширины запрещенной зоны, что приводит к модификации динамики носителей заряда [1-5,48,49].

При низких температурах один из наиболее устойчивых форм, является γ - фаза CsPbBr_3 . Это структура в данной фазе сохраняет перовскитную форму, но характеризуется значительными искажениями октаэдров $[\text{PbBr}_6]$. И это приводит к снижению симметрии по сравнению с высокотемпературной кубической фазой. Фаза γ обладает повышенной термодинамической стабильностью и препятствует разрушению перовскитной структуры с образованием неперовскитной модификации, как это происходит в CsPbI_3 , который при комнатной температуре переходит в δ - фазу. Несмотря на то, что γ - фаза уступает α - фазе по оптоэлектронным характеристикам, она имеет ключевое значение для обеспечения долговременной стабильности устройств на основе CsPbBr_3 . Таким образом, понимание и контроль фазовой стабильности CsPbBr_3 являются необходимым условием для оптимизации как эффективности, так и долговечности в практических оптоэлектронных приложениях [1-3,49,50].

В отличие от систем CsPbI_3 , γ - фаза CsPbCl_3 является наиболее термодинамически стабильной при низких температурах по сравнению с α - и δ - фазами. Замена аниона X ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) оказывает существенное влияние на фазовую стабильность соединений семейства CsPbX_3 , определяя их структурные и оптоэлектронные характеристики. Причина, по которой наиболее устойчивые фазы CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) различаются при низких температурах, зависит от размера ионов, искажений кристаллической решётки и толерантного фактора, который определяет стабильность перовскитной структуры.

В данной фазе кристаллическая структура состоит из октаэдров PbCl_6 , соединённых вершинами и существенно наклонённых, и искажённых по сравнению с тетрагональной и кубической фазами, реализующимися при более высоких температурах. Эти искажения приводят к снижению симметрии и повышению структурной

стабильности кристалла. До температуры порядка 320 К, γ – фаза сохраняет устойчивость. А уже выше 320К она переходит в тетрагональную фазу. Орторомбическая низкотемпературная фаза является термодинамически наиболее выгодным, так как искажения решетки способствует минимизации свободной энергии в системе при пониженных температурах. И этот показатель делает ее наиболее стабильной и упорядоченной структурной модификацией CsPbCl_3 при данных условиях.

При высоких температурах CsPbCl_3 кристаллизуется в кубической α - фазе, которая характеризуется высокосимметричной перовскитной структурой с октаэдрами $[\text{PbCl}_6]$, соединёнными через вершины, что обеспечивает оптимальные опто-электронные свойства, включая эффективный перенос заряда и подходящую ширину запрещённой зоны. Таким образом, орторомбическая γ -фаза представляет собой термодинамически устойчивую структуру при комнатной температуре и ниже. Такая внутренняя стабильность γ - фазы обеспечивает сохранение трёхмерной перовскитной сети и поддержание благоприятных электронных и оптических характеристик, делая CsPbCl_3 надёжным кандидатом для оптоэлектронных приложений при низких температурах [14,49-51].

В заключение следует отметить, что в соединении CsPbI_3 присутствует наиболее крупный из ионов - I^- , что обуславливает существенное увеличение размеров октаэдрических фрагментов решётки и, как следствие, приводит к снижению значения толерантного фактора [52]. Такое несоответствие вызывает дестабилизацию перовскитного каркаса при комнатной температуре, в результате чего структура релаксирует в неперовскитную δ - фазу, которая является наиболее устойчивой при низких температурах. В случае CsPbBr_3 , содержащего меньший галогенидный ион (Br^-), толерантный фактор ближе к идеальному значению. Благодаря этому материал сохраняет перовскитную структуру при низких температурах, однако вследствие наклонов и вращений октаэдров устойчивой формой становится орторомбическая γ - фаза. CsPbCl_3 , обладающий наименьшим галогенидным ионом (Cl^-), характеризуется ещё

более высоким толерантным фактором, что делает перовскитную структуру более устойчивой к орторомбической γ - фазной структуре [5, 48,53-55].

2.2. Определение энергетически наиболее благоприятных позиций для изовалентного легирования ионов

Определение наиболее благоприятного положения для замещения изовалентного легирования ионов в γ - и δ - фазах CsPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$) имеет особое значение, поскольку локальная структурная среда и искажения кристаллической решётки в этих низкотемпературных фазах существенно влияют на стабильность материала и его оптоэлектронные свойства. В γ - фазе сохраняется перовскитная структура, однако с выраженным наклоном октаэдров, тогда как в δ - фазе структура неперовскитная с упорядочением октаэдров $[\text{PbX}_6]$ в виде слоёв или цепочек. Положение изовалентного легированного иона в кристаллической решётке оказывает существенное влияние на механизм взаимодействия замещающих или интерстициальных ионов с локально искажённой структурой, определяя изменения в длинах межатомных связей, симметрии координационного окружения и распределении внутренних напряжений. Эти факторы прямо воздействуют на электронные состояния, энергии формирования дефектов, локализацию носителей заряда и люминесцентные свойства. Размещение изовалентного легированного иона в энергетически предпочтительные позиции приводит к снижению внутренних напряжений в кристаллической решётке, что способствует стабилизации фазы, повышению эффективности переноса заряда и управляемости оптических свойств материала. Таким образом, определение захвата сайтов изовалентным легирующим ионом в различных модификациях CsPbX_3 имеет решающее значение для целенаправленного синтеза высокоэффективных перовскитных материалов с заданными оптоэлектронными свойствами [56,57].

Кубическая фаза CsPbX_3 кристаллизуется в пространственной группе $Fm\bar{3}m$ (№221) и характеризуется наличием трёх эквивалентных кристаллографических позиций для ионов X в пределах одной элементарной ячейки. При изовалентном леги-

ровании, например, при замещении ионов Br^- ионами Cl^- , внедряемый ион может занять любое из этих эквивалентных положений в структуре α - CsPbBr_3 . В то же время в кристаллических системах γ - и δ - фаз ситуация существенно отличается: наличие неэквивалентных положений для анионов X^- обуславливает то, что легирующие ионы занимают наиболее энергетически выгодные узлы (рис. 2.3). С учётом значимости определения предпочтительных позиций для внедрения легирующих атомов был проведён тщательный анализ, позволивший выявить энергетически оптимальные узлы атомов для изовалентного замещения легирующими ионами в γ - и δ - фазах CsPbX_3 .

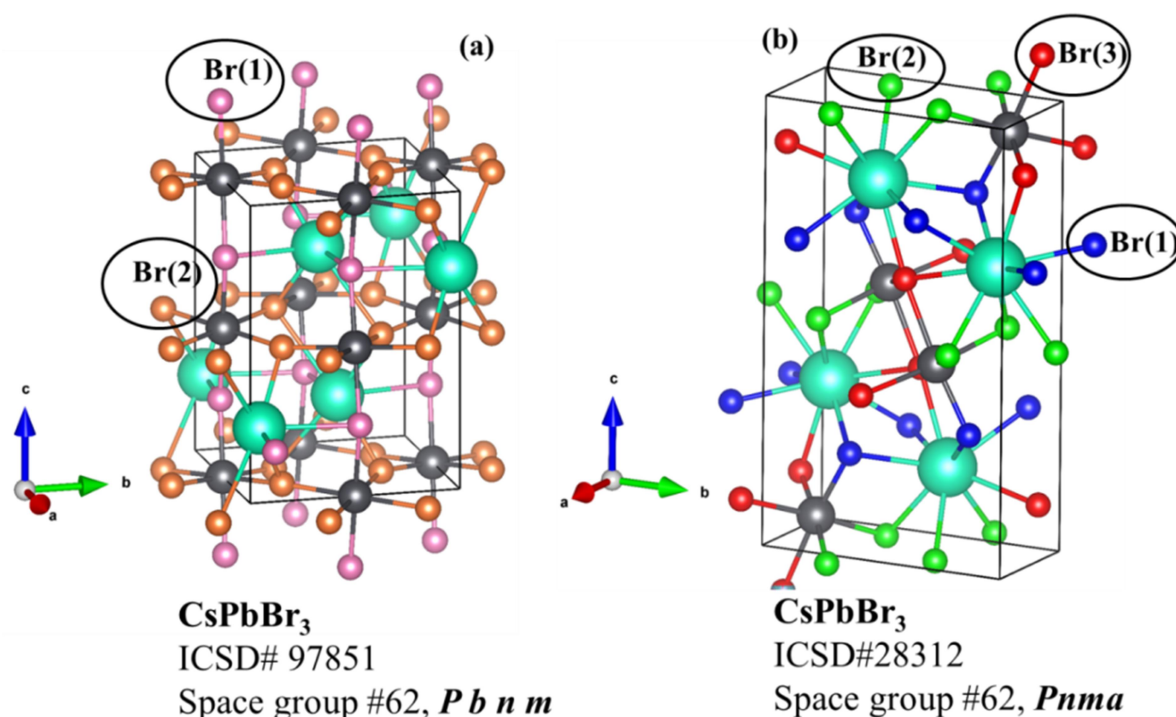


Рис. 2.3. Схематическое изображение кристаллической структуры γ - и δ - фаз CsPbBr_3 , иллюстрирующее пространственное распределение кристаллографически неэквивалентных атомов Br и их соответствующие локальные координационные окружения.

В орторомбической γ - фазе CsPbBr_3 , представляющей собой низкотемпературную устойчивую модификацию перовскита, выделяются два кристаллографиче-

ски неэквивалентных положения для ионов Br: Br(1) и Br(2), что показано на рис. 2.3 (а). Кристаллографические координаты двух неэквивалентных атомов Br в γ - фазе CsPbBr₃ представлены в табл. 2.2. В данной фазе анионы Br распределяются по двум различным типам позиций - аксиальным и экваториальным, которые различаются характером локальной координации, величинами углов и длинами связей.

Таблица 2.2

Кристаллографически неэквивалентные положения атомов Br в γ - и δ - фазах CsPbBr₃.

Система	Тип атома	(x, y, z)
γ - CsPbBr ₃ [55]	Br(1)	(0.046, 0.505, 0.25)
	Br(2)	(0.793, 0.205, 0.025)
δ - CsPbBr ₃ [56]	Br(1)	(0.25, 0.335, 0.0)
	Br(2)	(0.75, 0.028, 0.884)
	Br(3)	(0.75, 0.302, 0.211)

Эти различия оказывают значительное влияние на электронную структуру и дефектные свойства материала. При формировании смешанного перовскита CsPbIBr₂ внедрение ионов I осуществляется в кристаллическую решётку CsPbBr₃ и ключевым вопросом при этом становится определение того, какое из двух кристаллографически неэквивалентных положений Br предпочтительно для замещения легирующими ионами I.

В орторомбической неперовскитной δ -фазе CsPbBr₃ (так называемой «жёлтой» или «оптически неактивной» модификации) кристаллическая структура принципиально отличается от γ - фазы. В δ - CsPbBr₃ трёхмерная перовскитная сеть из октаэдров [PbBr₆]⁴⁻ разрушается и трансформируется в цепочечные или слоистые мотивы, где октаэдры соединяются рёбрами и углами, образуя квазидвумерные структуры. Для орторомбической неперовскитной δ -фазы CsPbX₃ (X = I, Br, Cl) характерно наличие трёх кристаллографически неэквивалентных положений для ионов X, что

проиллюстрировано на рис. 2.3 (б). Для системы δ -фазы CsPbBr_3 координаты трёх неэквивалентных атомов Br приведены в табл. 2.2.

Для получения смешанного перовскита δ - фазы CsPbBrI_2 необходимо ввести один ион Br в кристаллическую решётку CsPbI_3 . Поскольку ион Br может замещать атом I в одной из трёх возможных кристаллографических позиций, оптимизация структуры проводилась для каждого варианта отдельно. При этом следует учитывать, что из всех возможных конфигураций реализуется та, которая при заданных термодинамических условиях соответствует минимуму энергии. Таким образом, ключевым принципом при определении наиболее устойчивой конфигурации кристаллической структуры является минимизация её полной энергии.

В табл. 2.3 приведены значения полной энергии смешанных перовскитов, образованных в результате изовалентного легирования ионами Br и Cl, при котором замещающие анионы занимают все возможные кристаллографические позиции I(1), I(2) и I(3) в структуре δ -фазы CsPbI_3 .

Для изучения механизма замещения ионов в семи смешанных перовскитах в качестве примера подробно рассмотрены два случая:

а) механизм замещения ионов Br в кристаллической структуре δ - CsPbI_3 с целью определения наиболее устойчивой конфигурации, соответствующей соединению CsPbBrI_2 ;

б) механизм совместного замещения ионов Br и Cl в CsPbI_3 для выявления энергетически наиболее благоприятной конфигурации структуры CsPbIBrCl .

Таблица 2.3

Полные энергии семи смешанных галогенидных перовскитов CsPbI₂Br, CsPbIBr₂, CsPbI₂Cl, CsPbICl₂, CsPbBr₂Cl, CsPbBrCl₂, CsPbIBrCl, сформированных в результате замещения ионов Br и Cl на различных атомных позициях I(1), I(2) и I(3) в кристаллической структуре CsPbI₃.

Система	Механизм замещения	Полная энергия (эВ/элементарная ячейка)
CsPbBrI ₂	(Br → I(3))	-59.186609E
	(Br → I(2))	-59.213875E
	(Br → I(1))	-59.323641E
CsPbIBr ₂	Br → I(2), Br → I(3)	-61.429568E
	Br → I(1), Br → I(3)	-61.630869E
	Br → I(1), Br → I(2)	-61.651008E
CsPbClI ₂	Cl → I(3)	-61.210543E
	Cl → I(2)	-61.178035E
	Cl → I(1)	-61.306548E
CsPbICl ₂	Cl → I(2), Cl → I(3)	-65.522585E
	Cl → I(1), Cl → I(3)	-65.827235E
	Cl → I(1), Cl → I(2)	-65.782420E
CsPbBr ₂ Cl	Cl → I(3), Br → I(1), Br → I(2)	-66.095179E
	Cl → I(2), Br → I(1), Br → I(3)	-66.196189E
	Cl → I(1), Br → I(2), Br → I(3)	-66.088722E
CsPbBrCl ₂	Br → I(3), Cl → I(1), Cl → I(2)	-68.188585E
	Br → I(2), Cl → I(1), Cl → I(2)	-68.321080E
	Br → I(1), Cl → I(1), Cl → I(2)	-68.317476E
CsPbIBrCl	(Br → I(2), Cl → I(3))	-63.439625E
	(Br → I(3), Cl → I(2))	-63.461923E
	(Br → I(1), Cl → I(2))	-63.669375E
	(Br → I(1), Cl → I(3))	-63.722893E
	(Br → I(2), Cl → I(1))	-63.713174E
	(Br → I(3), Cl → I(1))	-63.709951E

Анализ расчётов показывает, что для иона Br наиболее энергетически предпочтительным является замещение атома в позиции I(1) в кристаллической решётке CsPbI₃. Иными словами, смешанный перовскит CsPbBrI₂ демонстрирует наибольшую устойчивость и структурную стабильность в случае, когда атом Br замещает именно позицию I(1). Наименьшее значение полной энергии соответствует замещению в позиции I(1), следовательно, именно эта позиция является наиболее энергетически предпочтительным узлом для изовалентного легирования:

$$\Delta E(I(2) - I(1)) = +0.109766 \text{ эВ}$$

$$\Delta E(I(3) - I(1)) = +0.137032 \text{ эВ}$$

$$\Delta E(I(3) - I(2)) = +0.027266 \text{ эВ}$$

Таким образом, механизм устойчивости замещённых структур имеет следующий вид: $I(1) > I(2) > I(3)$, где позиция I(1) является наиболее благоприятной CsPbBrI₂ ($\text{Br} \rightarrow \text{I}(1)$). Различия между энергетическими состояниями замещающих позиций (порядка $\sim 0,03\text{--}0,14$ эВ) невелики в абсолютном выражении, однако имеют термодинамическую значимость: для сравнения позиций I(2) и I(1) величина ΔE составляет $\approx 0,11$ эВ, что эквивалентно $\geq 4 \cdot k_B T$ ($k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23}$ Дж/К) при 300 К. Это указывает на выраженное предпочтение позиции I(1) при комнатной температуре. В то же время, разница между позициями I(2) и I(3) составляет лишь $\approx 0,027$ эВ (около $\sim 1 \cdot k_B T$ при 300 К), что делает их относительные заселённости чувствительными к температуре, а также к дополнительным энтропийным и вибрационным вкладам. Следует отметить, что реальный экспериментальный результат (т.е. какая из позиций будет занята) может определяться не только термодинамическими факторами, но и кинетикой процессов (высотой миграционных барьеров), особенностями синтетического маршрута и неравновесными эффектами (например, закалкой или динамикой роста кристаллов).

Наименьшая полная энергия соответствует механизму ($\text{Br} \rightarrow \text{I}(1)$, $\text{Cl} \rightarrow \text{I}(3)$) для CsPbIBrCl, следовательно этот механизм замещения является наиболее энергетически выгодным. Близким по энергии конкурентом является вариант ($\text{Br} \rightarrow \text{I}(2)$, Cl

→ I(1)) (разница ≈ 0.0097 эВ), затем идёт (Br → I(1), Cl → I(2)) (≈ 0.054 эВ), а самые невыгодные варианты - первые два в списке ($\Delta E \approx 0.26-0.28$ эВ). Различия энергий между лучшими вариантами малы (0,01-0,05 эВ), поэтому термодинамически значимы, но чувствительны к температуре и энтропийным вкладам. При повышении температуры доли менее выгодных конфигураций увеличатся (термическая депопуляция наиболее выгодного узла). Небольшая энергетическая разница ($\sim 0,01$ эВ) между двумя ведущими конфигурациями указывает на возможную конкурентную заселённость - экспериментально это может проявиться смесью локальных конфигураций в образце. Экспериментальная реализация может быть дополнительно ограничена кинетикой (барьеры миграции ионов), методикой синтеза и неравновесными эффектами (быстрая кристаллизация, закалка), поэтому равновесная картина даёт ориентир, но не исчерпывающий прогноз.

В δ - CsPbI₃ при одновременном изовалентном замещении Br и Cl наиболее термодинамически стабильной является конфигурация (Br → I(1), Cl → I(3)); однако конфигурация (Br → I(2), Cl → I(1)) практически конкурентоспособна ($\Delta E \approx 0,0097$ эВ), что делает систему склонной к смешанному распределению локальных конфигураций при реалистичных температурах.

В табл. 2.4 представлена схема изовалентного замещения анионов в кристаллической структуре δ - CsPbI₃, приводящая к образованию смешанных перовскитов. Анализ показывает, что перовскитные структуры, формирующиеся в соответствии с указанными механизмами замещения, характеризуются наибольшей устойчивостью и высокой структурной стабильностью.

Аналогично методу, применённому для δ - фазы, нами были определены наиболее устойчивые конфигурации кристаллической структуры для γ -фазы соединений CsPbI₂Br, CsPbIBr₂, CsPbI₂Cl, CsPbICl₂, CsPbBr₂Cl, CsPbBrCl₂, CsPbIBrCl. В элементарной ячейке γ -CsPbI₃ имеются два кристаллографически неэквивалентных положения атомов йода: I(1) - 4 иона, I(2) - 8 ионов. Замещение ионов Br и Cl осу-

ществляется на различных атомных позициях I(1) и I(2) в кристаллической структуре γ -фазы CsPbI_3 .

Таблица 2.4

Схематическое представление изовалентного замещения анионов Br и Cl в кристаллической структуре δ - CsPbI_3 , в результате которого формируются смешанные галогенидные перовскиты δ - фазы: CsPbI_2Br , CsPbIBr_2 , CsPbI_2Cl , CsPbICl_2 , CsPbBr_2Cl , CsPbBrCl_2 , CsPbIBrCl .

Система	Механизм замещения легирующего иона
CsPbBrI_2	$\text{Br} \rightarrow \text{I}(1)$
CsPbIBr_2	$\text{Br} \rightarrow \text{I}(1), \text{Br} \rightarrow \text{I}(2)$
CsPbClI_2	$\text{Cl} \rightarrow \text{I}(1)$
CsPbICl_2	$\text{Cl} \rightarrow \text{I}(1), \text{Cl} \rightarrow \text{I}(3)$
CsPbBr_2Cl	$\text{Cl} \rightarrow \text{I}(2), \text{Br} \rightarrow \text{I}(1), \text{Br} \rightarrow \text{I}(3)$
CsPbBrCl_2	$\text{Br} \rightarrow \text{I}(2), \text{Cl} \rightarrow \text{I}(1), \text{Cl} \rightarrow \text{I}(2)$
CsPbIBrCl	$(\text{Br} \rightarrow \text{I}(1), \text{Cl} \rightarrow \text{I}(3))$

Были вычислены значения полной энергии для семи смешанных перовскитов, сформированных посредством изовалентного легирования с размещением замещающих ионов на различных атомных позициях I(1) и I(2) в γ – фазе. В качестве базовой структуры для определения энергетически наиболее благоприятных конфигураций атомов при изовалентном замещении использовался кристалл CsPbI_3 . Табл. 2.4 иллюстрирует схему замещения легирующих ионов в кристаллической структуре CsPbI_3 при формировании смешанных перовскитов. Анализ данных показывает, что конфигурации смешанных перовскитов характеризуются максимальной термодинамической устойчивостью и структурной стабильностью (см. табл. 2.5). Например, смешанный перовскит CsPbClI_2 проявляет наибольшую устойчивость и структурную

стабильность в случае, когда ион Cl замещает атом йода на позиции первого типа I(1). При изовалентном замещении легирующим ионом Br в структуре γ - CsPbI_3 энергетически наиболее благоприятной является также позиция I(1).

Таблица 2.5

Схема изовалентного замещения анионов Br и Cl в кристаллической решётке CsPbI_3 , сопровождающегося образованием смешанных перовскитов γ - фазы.

Система	Механизм замещения легирующего иона
CsPbBrI_2	$\text{Br} \rightarrow \text{I}(1)$
CsPbIBr_2	$\text{Br} \rightarrow \text{I}(1), \text{Br} \rightarrow \text{I}(2)$
CsPbClI_2	$\text{Cl} \rightarrow \text{I}(1)$
CsPbICl_2	$\text{Cl} \rightarrow \text{I}(1), \text{Cl} \rightarrow \text{I}(2)$
CsPbBr_2Cl	$\text{Cl} \rightarrow \text{I}(1), \text{Br} \rightarrow \text{I}(2)$
CsPbBrCl_2	$\text{Br} \rightarrow \text{I}(1), \text{Cl} \rightarrow \text{I}(2)$
CsPbIBrCl	$(\text{Br} \rightarrow \text{I}(2), \text{Cl} \rightarrow \text{I}(1))$

2.3. Геометрическая структура перовскитов α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)

Оценка геометрической структуры CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) с использованием методов первых принципов имеет решающее значение для получения точного представления о материале на атомарном уровне. Положения атомов, длины и углы связей, а также наклон октаэдров $[\text{PbX}_6]$, непосредственно влияют на устойчивость и симметрию кристаллической решётки. Поскольку CsPbX_3 может существовать в нескольких полиморфных фазах- кубической, орторомбической и неперовскитной δ – фазе, то оптимизация структуры на основе первых принципов позволяет определить наиболее стабильную конфигурацию при заданных условиях. Эти данные имеют

ключевое значение для прогнозирования фазовой стабильности, понимания температурно-зависимых фазовых переходов и создания основы для последующих вычислительных исследований спектра фононов, упругих свойств или энергии образования дефектов [60,61].

Кроме того, геометрическая структура существенно влияет на электронные и оптоэлектронные свойства CsPbX_3 . Небольшие изменения длины связей и наклона октаэдров могут приводить к значительным изменениям электронной структуры, ширины запрещённой зоны, подвижности носителей заряда и энергии связи экситонов, что критически важно для эффективности работы фотоэлектрических, светодиодных и других оптоэлектронных устройств [40,41,62]. Точное моделирование геометрической структуры также обеспечивает надёжные симуляции легирования, образования вакансий и других модификаций решётки, позволяя глубже понять поведение дефектов и направлять экспериментальные исследования по пути создания более эффективных и стабильных перовскитных материалов.

Нами выполнена полная оптимизация атомных позиций и формы/объема кристаллической решетки для α -, γ -и δ -фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). Геометрическая оптимизация проводилась с использованием функционалов PBE [63] и SCAN [64]. Оптимизацию рекомендуется выполнять поэтапно в пакете VASP: сначала релаксировать атомные позиции ($ISIF = 2$), затем форму и объем элементарной ячейки ($ISIF = 3$), что минимизирует проблемы с конвергенцией и обеспечивает точное нахождение локального минимума энергии. Для поиска минимумов использовался метод сопряженного градиента ($IBRION = 2$). Теги $LWAVE = \text{TRUE}$ и $LCHARG = \text{TRUE}$ позволяют сохранять выходные файлы для продолжения расчётов, при этом начальная плотность заряда может быть задана из предыдущего $WAVECAR$. Интеграция по сетке выполнялась с точностью $PREC = \text{Accurate}$, а $POTCAR$ формировался с использованием рекомендованных PAW-потенциалов. Оптимизация считалась завершённой при стабилизации параметров элементарной ячейки и координат атомов в двух последних циклах с критериями сходимости, установленными на уровне 10^{-6} эВ для

минимизации электронной энергии и 0,01 эВ/Å для сил Хеллмана-Фейнмана, действующих на каждый атом.

В табл. 2.6 представлено сравнение экспериментальных и вычисленных геометрических параметров решётки исследуемых образцов, включая константы решётки, координаты атомов X , среднюю длину связи и объём элементарной ячейки.

Таблица 2.6

Сравнение экспериментальных и расчётных геометрических параметров кристаллической решётки α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$): констант решётки (a , b , c), координат атомов X (x , y , z), средней длины связи ($d(\text{Pb}^{2+} - 6X)$) и объёма элементарной ячейки (V).

Система	фаза	Параметр	Настоящая работа		Эксп.
			PBE	SCAN	
CsPbI ₃	α	$a = b = c$ (Å)	6.392	6.292	6.32 [65]
		I (x , y , z)	(0.5, 0.5, 0.5)	(0.5, 0.5, 0.5)	(0.5, 0.5, 0.5)
		$d(\text{Pb}^{2+} - 6\text{I})$ (Å)	3.19637	3.14627	3.16
		V (эле. яче.) (Å ³)	261.253	249.160	252.43
	γ	a (Å)	8.640	8.481	8.646 [66]
		b (Å)	9.129	9.069	8.818
		c (Å)	12.725	12.581	12.520
		I(1) (x , y , z)	(0.072, 0.509, 0.25)	(0.071, 0.508, 0.25)	(0.066, 0.505, 0.25)
		I(2) (x , y , z)	(0.808, 0.196, 0.034)	(0.809, 0.196, 0.034)	(0.803, 0.203, 0.020)
		$\text{Pb}^{2+} - 6\text{I}$ (Å)	3.2484	3.2088	3.1667
		V (эле. яче.) (Å ³)	1003.80	967.721	954.59

	δ	a (Å)	4.91	4.83	4.79 [67]
		b (Å)	10.77	10.53	10.4
		c (Å)	18.32	18.00	17.8
		I(1) (x, y, z)	(0.25, 0.3356, 0.0)	(0.25, 0.3381, 0.0)	-
		I(2) (x, y, z)	(0.75, 0.0273, 0.8907)	(0.75, 0.0311, 0.8876)	-
		I(3) (x, y, z)	(0.75, 0.2975, 0.2112)	(0.75, 0.3017, 0.2112)	-
		$\text{Pb}^{2+} - 6\text{I}$ (Å)	3.2922	3.2607	-
		V (эле. яче.) (Å ³)	969.68	917.43	-
CsPbBr ₃	α	$a = b = c$ (Å)	5.989	5.902	5.849 [68]
		I (x, y, z)	(0.5, 0.5, 0.5)	(0.5, 0.5, 0.5)	(0.5, 0.5, 0.5)
		d ($\text{Pb}^{2+} - 6\text{Br}^-$) (Å)	2.9948	2.9513	2.9249
		V (эле. яче.) (Å ³)	214.86	205.64	200.18
	γ	a (Å)	8.230	8.022	8.207 [58]
		b (Å)	8.531	8.401	8.255
		c (Å)	11.877	11.838	11.759
		Br(1) (x, y, z)	(0.071, 0.516, 0.25)	(0.0559, 0.503, 0.25)	(0.046, 0.505, 0.25)
		Br(2) (x, y, z)	(0.7995, 0.203, 0.0366)	(0.8077, 0.197, 0.0303)	(0.793, 0.205, 0.025)
		$\text{Pb}^{2+} - 6 \text{Br}^-$ (Å)	3.0428	2.9951	2.9677

		V (эле. яче.)($\text{\AA}^3$)	834.05	797.87	796.65
	δ	a ($\text{\AA}$)	4.658	4.59	4.597 [59]
		b ($\text{\AA}$)	10.073	9.756	9.72
		c ($\text{\AA}$)	17.20	16.845	16.81
		Br(1) (x, y, z)	(0.25, 0.3329, 0.9983)	(0.25, 0.3369, 0.9998)	(0.25, 0.335, 0.0)
		Br(2) (x, y, z)	(0.75, 0.0248, 0.8906)	(0.75, 0.029, 0.8854)	(0.75, 0.028, 0.884)
		Br(3) (x, y, z)	(0.75, 0.2988, 0.2095)	(0.75, 0.3019, 0.2105)	(0.75, 0.302, 0.211)
		$\text{Pb}^{2+} - 6\Gamma$ ($\text{\AA}$)	3.0906	3.0603	3.0587
		V (эле. яче.) ($\text{\AA}^3$)	807.39	754.469	751.11
CsPbCl_3	α	$a = b = c$ ($\text{\AA}$)	5.733	5.648	5.605 [69]
		I (x, y, z)	(0.5, 0.5, 0.5)	(0.5, 0.5, 0.5)	(0.5, 0.5, 0.5)
		d ($\text{Pb}^{2+} - 6\text{Br}^-$) ($\text{\AA}$)	2.8669	2.8241	2.8025
		V (эле. яче.) ($\text{\AA}^3$)	188.50	180.18	176.08
	γ	a ($\text{\AA}$)	7.906	7.81	7.901 [70]
		b ($\text{\AA}$)	8.107	7.901	7.899
		c ($\text{\AA}$)	11.404	11.383	11.24
		Cl(1) (x, y, z)	(0.060, 0.512, 0.25)	(0.0379, 0.506, 0.25)	(0.003, 0.533, 0.25)
		Cl(2) (x, y, z)	(0.797, 0.205, 0.0313)	(0.806, 0.194, 0.018)	(0.788, 0.212, 0.0199)
		$\text{Pb}^{2+} - 6\text{Cl}^-$ ($\text{\AA}$)	2.8980	2.8570	2.8309
		V (эле. яче.)($\text{\AA}^3$)	731.06	703.11	702.08
	δ	a ($\text{\AA}$)	4.508	4.427	-
		b ($\text{\AA}$)	9.545	9.283	-
		c ($\text{\AA}$)	16.477	16.173	-

	δ	Cl(1) (x, y, z)	(0.25, 0.331, 0.0)	(0.25, 0.3335, 0.0)	-
		Cl(2) (x, y, z)	(0.75, 0.022, 0.8915)	(0.75, 0.0269, 0.8863)	-
		Cl(3) (x, y, z)	(0.75, 0.3004, 0.2087)	(0.75, 0.3018, 0.2095)	-
		Pb ²⁺ - 6Cl ⁻ (Å)	2.9505	2.9198	-
		V (эле. яче.) (Å ³)	709.047	664.84	-

Для достоверной оптимизации геометрической структуры исследуемой системы в рамках расчётов теории функционала плотности (ТФП) крайне важно корректно выбрать функционал обменно-корреляционного взаимодействия. С этой целью были выполнены расчёты геометрической структуры с использованием двух различных функционалов - PBE и SCAN. Анализ показал, что результаты, полученные с применением функционала PBE, имеют тенденцию к незначительному завышению структурных параметров по сравнению с экспериментальными данными, тогда как расчёты с использованием функционала SCAN демонстрируют лучшее согласие с экспериментом.

Следует отметить, что функционал PBE несколько недооценивает точность описания структурных характеристик, тогда как SCAN обеспечивает более сбалансированные результаты [71]. В частности, расчёты, выполненные с использованием PBE, показывают тенденцию к завышению, а SCAN - к незначительному занижению значений констант решётки относительно экспериментальных данных. Тем не менее, результаты, полученные с применением функционала SCAN, демонстрируют наилучшее согласия с экспериментальными параметрами кристаллической структуры, что подтверждает его высокую надёжность для моделирования рассматриваемой системы.

На основании данных табл. 2.6 можно утверждать, что расчётные структурные параметры соединения CsPbI_3 для различных его фаз демонстрируют хорошее согласие наших результатов с доступными экспериментальными данными. Для α - фазы значение константы решётки ($a = 6,392 \text{ \AA}$), полученное с использованием функционала PBE, и ($a = 6,292 \text{ \AA}$) при применении функционала SCAN близки к экспериментальному значению ($6,2 \text{ \AA}$) [65], что подтверждает надёжность выбранного вычислительного подхода. Аналогично, расчётные длины связей Pb-I ($3,196\text{-}3,146 \text{ \AA}$) и объёмы элементарной ячейки ($249\text{-}261 \text{ \AA}^3$) показывают лишь незначительные отклонения от экспериментальных результатов, находящиеся в пределах ожидаемой точности методов ТФП. Эти результаты свидетельствуют о том, что оба функционала (PBE и SCAN) правильно воспроизводят структурные характеристики α - фазы CsPbI_3 , при этом функционал SCAN демонстрирует несколько лучшее соответствие экспериментальным значениям констант решётки и объёмов.

Для γ - и δ - фаз наблюдается аналогичная закономерность: расчётные параметры решётки и атомные координаты хорошо совпадают с экспериментальными данными, что подтверждает корректность применённых вычислительных методов. В γ - фазе расчётные объёмы элементарной ячейки ($967\text{-}1003 \text{ \AA}^3$) согласуются с экспериментальным значением ($954,6 \text{ \AA}^3$), а длины связей Pb-I ($3,208\text{-}3,248 \text{ \AA}$) также хорошо соответствуют литературным данным [66]. Для δ - фазы выявлено сопоставимое согласие: расчётные параметры решётки ($a = 4,83 - 4,91 \text{ \AA}$, $b = 10,53\text{-}10,77 \text{ \AA}$, $c = 18,00\text{-}18,32 \text{ \AA}$) демонстрируют незначительные отклонения от экспериментальных значений ($4,79 \text{ \AA}$, $10,4 \text{ \AA}$, $17,8 \text{ \AA}$). Совокупность этих результатов показывает, что проведённые расчёты с применением функционала SCAN обеспечивают точное и достоверное описание структурных свойств CsPbI_3 в различных его полиморфных модификациях, подтверждая эффективность применения методов ТФП для моделирования структуры этих перовскитов.

Аналогичная тенденция наблюдается и для CsPbBr_3 и CsPbCl_3 , где функционал PBE даёт несколько завышенные параметры элементарной ячейки и её объёма по

сравнению с SCAN, что согласуется с известной особенностью функционала PBE переоценивать константы решётки. Данные, представленные в табл. 2.6, содержат всестороннее сравнение расчётных и экспериментальных структурных параметров перовскитов CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) для их α -, γ - и δ - фаз. Внутренние координаты ионов ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) фиксированы в точке (0,5; 0,5; 0,5) для всех соединений, что отражает идеальную перовскитную структуру. Расчётные длины связей $\text{Pb}^{2+}\text{-6X}$ и объёмы элементарных ячеек также хорошо согласуются с экспериментальными данными [65,68,69], подтверждая надёжность обоих функционалов, при этом SCAN обеспечивает несколько более высокую точность.

В γ - фазе, где структура приобретает орторомбическую симметрию, оба функционала (PBE и SCAN) корректно воспроизводят анизотропию параметров решётки и дают результаты, близкие к экспериментальным значениям. Для CsPbI_3 расчётные параметры решётки ($a = 8.64 \text{ \AA}$, $b = 9.13 \text{ \AA}$, $c = 12.73 \text{ \AA}$ при PBE) и для CsPbBr_3 ($a = 8.23 \text{ \AA}$, $b = 8.53 \text{ \AA}$, $c = 11.88 \text{ \AA}$ при PBE) хорошо совпадают с экспериментальными данными, тогда как функционал SCAN систематически даёт несколько меньшие и более точные значения. Безразмерные координаты X ионов демонстрируют незначительные различия между функционалами, особенно по компонентам x и y , что указывает на небольшие смещения атомов в октаэдрической решётке. Длины связей Pb-X и объёмы ячеек подчиняются той же закономерности: функционал PBE несколько завышает, а SCAN занижает значения по сравнению с экспериментом, что свидетельствует о более сбалансированном описании структуры функционалом SCAN.

Для δ - фазы отмечается та же закономерность для всех исследованных систем. Орторомбическое искажение структуры становится более выраженным, что проявляется в росте различий между константами решётки (например, для CsPbI_3 : $a = 4,91 \text{ \AA}$, $b = 10,77 \text{ \AA}$, $c = 18,32 \text{ \AA}$). Оба функционала, PBE и SCAN, воспроизводят экспериментальные значения констант решётки с небольшими отклонениями (в пределах 1-2%), что подтверждает адекватность выбранных методов. Внутренние координаты

ионов изменяются незначительно, а расчётные длины связей $\text{Pb}^{2+}\text{-}6\text{X}$ и объёмы элементарных ячеек уменьшаются при переходе от I к Br и далее к Cl, что соответствует уменьшению ионного радиуса X. В целом, полученные результаты демонстрируют, что оба функционала обеспечивают надёжное и согласованное описание структурных параметров всех фаз CsPbX_3 , при этом функционал SCAN показывает наилучшее соответствие с экспериментальными данными, особенно для констант решётки, длин связей и объёмов ячеек.

2.4. Исследование механической стабильности и упругих характеристик перовскитов α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$)

Исследование механической стабильности и упругих свойств α -, γ - и δ - фаз перовскитов CsPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$) имеет фундаментальное значение для глубокого понимания их структурной целостности и долговечности при воздействии внешних механических сил. Механическая стабильность определяет способность фазы сохранять кристаллическую структуру без структурного коллапса или фазовых переходов, тогда как упругие константы характеризуют реакцию материала на деформацию, его жёсткость и степень анизотропии. Указанные параметры являются ключевыми при оценке применимости CsPbX_3 в оптоэлектронных и фотовольтаических устройствах, где тепловое расширение, механические напряжения и рассогласование параметров решётки с подложкой могут существенно влиять на эффективность и стабильность их работы. Более того, выявление механически стабильных фаз служит основой для рационального проектирования и синтеза перовскитных материалов с повышенной структурной устойчивостью и долговременной эксплуатационной надёжностью.

2.4.1. Оценка механической стабильности системы посредством вычисления и анализа упругих констант

Упругие константы твёрдых тел представляют собой фундаментальные характеристики, определяющие их способность сопротивляться внешним механическим воздействиям и деформациям. Они играют ключевую роль в описании механическо-

го отклика материала и находятся в тесной взаимосвязи с природой межатомных взаимодействий, энергией когезии, фононными спектрами, а также термодинамическими и электронными характеристиками кристаллов. Количество независимых упругих констант определяется кристаллографической симметрией вещества: чем выше симметрия кристаллической решётки, тем меньше число независимых упругих параметров, необходимых для полного описания её механических свойств. Таким образом, изучения упругих констант имеет решающее значение для глубокого понимания фундаментальных свойств материала, предсказания его механической стабильности и оптимизации характеристик для практического применения.

Практические матрицы должны характеризоваться высокой структурной устойчивостью и способностью противостоять фазовым переходам в стандартных условиях эксплуатации. Для оценки влияния фазовых трансформаций матрицы на её стабильность был проведён анализ механической устойчивости системы α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). Механическая устойчивость кристаллических твердых тел тесно связана с их упругими свойствами, которые описываются соответствующим набором упругих констант.

В табл. 2.7 представлены упругие константы α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), рассчитанные методом «напряжение-деформация». Расчёты механических свойств этих систем выполнялись с использованием комбинации программных пакетов VASP и VASPKIT [73].

Таблица 2.7

Расчётные значения упругих констант (C_{ij} , ГПа) для α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3
 ($X = \text{I, Br, Cl}$), полученные с использованием функционала PBE.

Фаза	Упругие кон- станты (ГПа)	Система		
		CsPbI_3	CsPbBr_3	CsPbCl_3
α	C_{11}	29.77	41.15	45.40
	C_{12}	4.54	7.43	4.76
	C_{14}	3.53	7.70	5.33
γ	C_{11}	21.64	21.02	36.95
	C_{12}	15.29	16.06	18.76
	C_{13}	10.87	12.55	15.32
	C_{22}	25.74	22.64	30.11
	C_{23}	8.89	11.09	8.93
	C_{33}	34.01	44.45	39.27
	C_{44}	7.52	7.25	5.23
	C_{55}	5.96	5.39	6.16
	C_{66}	5.98	-1.04	17.57
δ	C_{11}	22.29	20.98	22.17
	C_{12}	9.06	8.37	-4.39
	C_{13}	6.16	5.41	4.41
	C_{22}	13.16	11.42	-7.13
	C_{23}	5.93	8.82	5.41
	C_{33}	16.98	22.79	23.61
	C_{44}	3.15	4.65	1.25
	C_{55}	5.85	7.96	8.05
	C_{66}	9.58	9.51	11.49

В случае кубической фазы существует 3 независимых упругих константы, которые, как правило, представляются в виде следующей матрицы:

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}. \quad (2.1)$$

Для γ - и δ - фаз, соответствующих орторомбической кристаллической структуре, существует 9 независимых упругих констант. Матрица упругих констант в данном случае имеет вид

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Метод «напряжение-деформация» позволяет определить отклик кристаллической структуры на малые упругие деформации, что обеспечивает высокую точность вычисления тензора упругости и даёт представление о природе межатомных взаимодействий в различных фазовых состояниях. Полученные значения упругих констант служат основой для оценки механической стабильности, а также для анализа анизотропии и степени жёсткости исследуемых систем [72].

Для того чтобы кристаллическая структура считалась механически устойчивой, она должна удовлетворять ряду механических критериев при отсутствии внешних напряжений [74-77]. Эти критерии, выраженные через упругие константы, описывают условия положительной определённости матрицы упругости и, следовательно, гарантируют устойчивость структуры к малым деформациям. Условия упругой стабильности представлены формулами (2.3-2.8).

$$C_{11} > 0; \quad (2.3)$$

$$C_{11}C_{22} > (C_{12})^2; \quad (2.4)$$

$$C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}(C_{23})^2 - C_{22}(C_{13})^2 - C_{33}(C_{12})^2 > 0; \quad (2.5)$$

$$C_{44} > 0; \quad (2.6)$$

$$C_{55} > 0; \quad (2.7)$$

$$C_{66} > 0. \quad (2.8)$$

Таким образом, механическая устойчивость кристалла подразумевает, что значения его упругих констант для ненагруженного состояния должны удовлетворять указанным критериям [75]. В случае кубической структуры, при которой выполняются равенства $C_{44} = C_{55} = C_{66}$, $C_{11} = C_{22} = C_{33}$ и $C_{12} = C_{13} = C_{23}$, условия эластической стабильности можно выразить в следующей упрощённой форме:

$$C_{11} - C_{12} > 0;$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0;$$

$$C_{44} > 0.$$

В табл. 2.8 представлены результаты, демонстрирующие соответствие систем α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) установленным критериям механической стабильности. Полученные результаты показывают, что для всех исследованных систем, за исключением γ - фазы CsPbBr_3 и δ - фазы CsPbCl_3 , выполняются установленные критерии упругой (механической) стабильности. В целом, среди девяти рассмотренных систем лишь две демонстрируют признаки механической неустойчивости. Фаза γ - фазы CsPbBr_3 и δ - фазы CsPbCl_3 являются механически нестабильными системами. Среди трёх исследованных соединений δ - CsPbX_3 механическая неустойчивость наблюдается исключительно в структуре δ - CsPbCl_3 . Это свидетельствует о том, что только данная система не удовлетворяет критериям упругой стабильности. В δ - CsPbCl_3 упругие константы C_{12} и C_{22} имеют отрицательные значения, что свидетельствует о механической неустойчивости кристаллической решётки при сдвиговых и тетрагональных деформациях.

Таблица 2.8

Соответствие установленным критериям механической устойчивости кристаллической решётки для систем α -, γ - и δ -фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$).

Фаза	Система	Критерии упругой стабильности					
		1	2	3	4	5	6
α	CsPbI_3	да	да	да	да	да	да
	CsPbBr_3	да	да	да	да	да	да
	CsPbCl_3	да	да	да	да	да	да
γ	CsPbI_3	да	да	да	да	да	да
	CsPbBr_3	да	да	да	да	да	нет
	CsPbCl_3	да	да	да	да	да	да
δ	CsPbI_3	да	да	да	да	да	да
	CsPbBr_3	да	да	да	да	да	да
	CsPbCl_3	да	нет	нет	да	да	да

Физически это означает, что решётка будет самопроизвольно искажаться вдоль соответствующего модового направления, вследствие чего энергия деформации не является положительно определённой. Механическая неустойчивость δ - фазы CsPbCl_3 , в отличие от δ - фаз CsPbI_3 и CsPbBr_3 , обусловлена прежде всего меньшим радиусом хлорид-ионов. Меньший размер Cl^- приводит к более плотной и напряжённой кристаллической решётке, что способствует усилению искажений октаэдров $[\text{PbCl}_6]^{4-}$. Эти искажения ослабляют межатомные взаимодействия в определённых кристаллографических направлениях, особенно при сдвиговых и сжимающих деформациях, что отражается в отрицательных значениях упругих констант C_{12} и C_{22} . В δ - фазах CsPbI_3 и CsPbBr_3 , напротив, более крупные галогенидные ионы (I^- и Br^-) способствуют снижению внутренних напряжений октаэдров, обеспечивая достаточную

жёсткость решётки и выполнение критериев устойчивости Борна и приводит к механической стабильности этих систем.

Кроме того, δ - CsPbCl_3 характеризуется более высоким уровнем наклонов и вращательных искажений октаэдров, что приводит к снижению симметрии решётки по сравнению с δ - фазами более тяжёлых галогенов. Снижение симметрии ограничивает способность кристаллической структуры равномерно распределять и эффективно сопротивляться приложенным механическим напряжениям, особенно вдоль направлений, связанных с упругими константами C_{12} и C_{22} . В результате δ - CsPbCl_3 теряет способность поддерживать механическое равновесие при деформации, проявляя явную механическую неустойчивость. Данное сравнение подчёркивает критическую роль размера галогена и степени искажения октаэдров в формировании упругой стабильности перовскитных структур.

Отрицательное значение модуля упругости C_{66} для γ - фазы CsPbBr_3 свидетельствует о том, что при приложении малой сдвиговой деформации в соответствующей кристаллографической плоскости происходит уменьшение упругой энергии системы, что приводит к самопроизвольному искажению кристаллической решётки. Такое поведение является характерным признаком механической неустойчивости данной фазы. Механическая неустойчивость γ - фазы CsPbBr_3 , выражающаяся в отрицательном значении упругой константы C_{66} , обусловлена особенностями её кристаллической структуры - в частности, наличием выраженных искажений и наклонов октаэдров $[\text{PbX}_6]^{4-}$ в кристаллической решётке (Рис. 2.4.). Эти структурные деформации нарушают равновесие межатомных взаимодействий и снижают способность решётки сопротивляться сдвиговым деформациям, что в конечном итоге приводит к потере упругой стабильности.

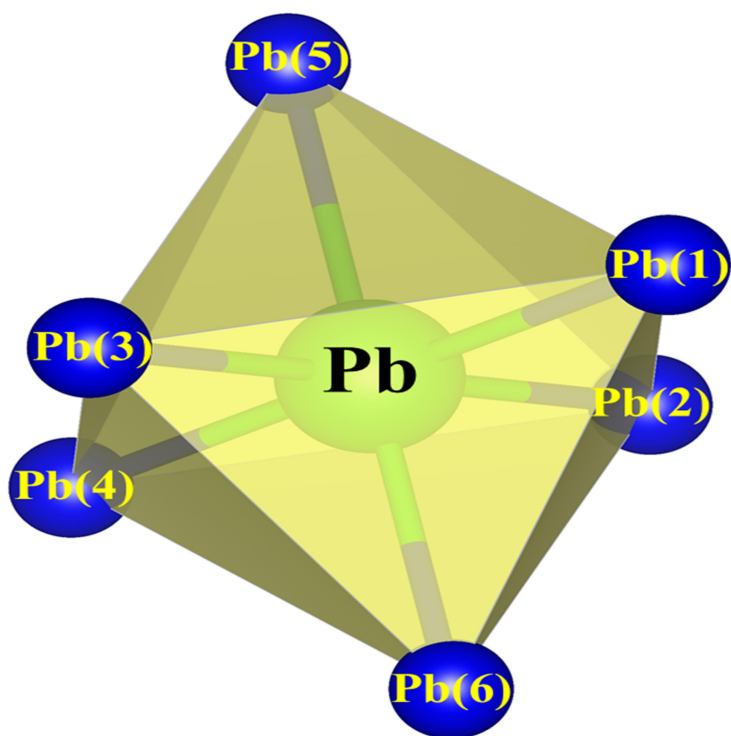


Рис. 2.4. Схематическое представление локального координационного окружения свинца в октаэдрической среде $[\text{PbX}_6]^{4-}$, характерного для γ - фазы CsPbBr_3 . Показано пространственное расположение галогенидных ионов, формирующих октаэдрическую конфигурацию вокруг иона свинца.

Был рассчитан индекс искажения (D) октаэдра $[\text{PbX}_6]^{4-}$ в γ - фазе CsPbX_3 . Индекс искажения (D) определяется по методу Баура [78] для октаэдра $[\text{PbX}_6]$ следующим образом:

$$D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|d_i - d_{\text{cp}}|}{d_{\text{cp}}}, \quad (2.9)$$

где d_i - расстояние от центрального атома до i - го координирующего атома, а d_{cp} - средняя длина связи.

В табл. 2.9 приведены расчётные значения длины связей (d) и индекс искажения (D) октаэдра $[\text{PbX}_6]^{4-}$ в γ - фазе CsPbX_3 . Как следует из табл. 2.9, среди трёх соединений γ - CsPbX_3 именно в структуре CsPbBr_3 октаэдр $[\text{PbX}_6]^{4-}$ демонстрирует наиболее вы-

раженные вращательные и наклонные искажения по сравнению с аналогичными структурами CsPbI₃ и CsPbCl₃. Для системы CsPbBr₃ характерно наибольшее значение индекса искажения октаэдра $[\text{PbX}_6]^{4-}$, что указывает на существенное отклонение локальной координации от идеальной геометрии. Выраженные структурные деформации в γ - CsPbBr₃ оказывают существенное влияние на механические свойства кристаллической решётки, ослабляя межатомные связи в определённых кристаллографических направлениях. Возникающие искажения приводят к ослаблению межатомных связей в отдельных кристаллографических направлениях, особенно при сдвиговых деформациях, связанных с модулем упругости C_{66} . В результате снижается способность решётки противостоять сдвиговым нагрузкам вдоль соответствующих плоскостей, что вызывает нарушение критериев механической устойчивости Борна.

Таблица 2.9

Рассчётные значения длины связей (d) и индекс искажения (D) октаэдра $[\text{PbX}_6]^{4-}$ в γ - фазе CsPbX₃, полученные с использованием метода РВЕ.

Параметр	Система		
	CsPbI ₃	CsPbBr ₃	CsPbCl ₃
$d_1(\text{Pb-X})$ (Å)	3.20430	3.02999	2.85153
$d_2(\text{Pb-X})$ (Å)	3.20430	3.02999	2.85153
$d_3(\text{Pb-X})$ (Å)	3.20578	3.04588	2.85783
$d_4(\text{Pb-X})$ (Å)	3.20578	3.04588	2.85783
$d_5(\text{Pb-X})$ (Å)	3.21642	3.05268	2.86169
$d_6(\text{Pb-X})$ (Å)	3.21642	3.05268	2.86169
D (без величины) 10^{-3}	1.58	2.82	1.28

Таким образом, повышенная степень искажения октаэдра $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ является ключевым фактором, обуславливающим механическую неустойчивость γ - фазы CsPbBr_3 . Данный теоретический вывод находит полное подтверждение в результатах анализа упругих констант, выполненного с использованием метода ТФП, и находится в согласии с рассчитанными структурными характеристиками систем.

2.4.2. Упругие свойства системы α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)

Оценка температуры Дебая (Θ_D) и модуля упругости (K_H) для α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) является необходимой для понимания их механической и термической стабильности. Температура Дебая характеризует прочность атом-ных связей и особенности колебаний кристаллической решетки - более высокие значения Θ_D указывают на более сильные связи и более жёсткую решетку. Сравнивая Θ_D и B для различных фаз, исследователи могут определить, какая структура обладает большей устойчивостью к температурно-индуцированным фазовым переходам и искажениям решетки, что позволяет выявить наиболее термически стабильную конфигурацию для потенциального использования в устройствах.

Модуль упругости, с другой стороны, характеризует сопротивление материала сжатию и механическим деформациям. Его оценка позволяет оценить механическую прочность каждой фазы. Более высокий модуль объемной упругости указывает на более жесткий и структурно-устойчивый материал под действием внешних нагрузок. В совокупности температура Дебая и модуль упругости дают комплексное представление о поведении α -, γ - и δ - фаз при термических и механических воздействиях, что является ключевым для прогнозирования долговечности и эксплуатационных характеристик перовскитных материалов CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) в оптоэлектронных устройствах.

Оценка температуры Дебая и модуля упругости имеет ключевое значение, поскольку она обеспечивает количественную оценку прочности связей, механической жесткости и стабильности колебаний в материале. Высокие значения, как правило,

указывают на то, что система является структурно и термодинамически стабильной при нормальных условиях.

Температура Дебая, Θ_D , вычисляется с использованием следующего уравнения [75,76]:

$$\Theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m, \quad (2.10)$$

где h и k - соответственно постоянные Планка и Больцмана, N_A - число Авогадро, ρ - плотность, M - молекулярная масса, а n обозначает количество атомов в одной формульной единице.

С использованием рассчитанных упругих констант можно определить среднюю скорость звука v_m . Средняя скорость звука v_m выражается через продольную скорость звука v_l и поперечную скорость v_t следующим образом, при этом v_l и v_t рассчитываются [79,80] по формуле [79]

$$v_l = \sqrt{\frac{3K_H + 4G_H}{3\rho}} \text{ and } v_t = \sqrt{\frac{G_H}{\rho}}. \quad (2.11)$$

Здесь $G_H = (G_V + G_R)/2$ and $K_H = (K_V + K_R)/2$ обозначают изотропный модуль сдвига (Герш-Хилл) и изотропный объемный модуль упругости (Хилл) соответственно.

Для кубического случая модуль сдвига по Войте $G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5$ представляет собой верхнюю границу значения G , модуль сдвига по Реусу $G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44}/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]$ является нижней границей, а изотропный объемный модуль по Хиллу $K_H = (K_V + K_R)/2 = B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ [78-80]. Другие механические параметры материала, такие как модуль Юнга (E) и коэффициент Пуассона (ν), могут быть оценены с использованием рассчитанных значений K_H и G_H следующим образом [74-76]:

$$E = \frac{9K_H G_H}{3K_H + G_H}, \quad (2.12)$$

$$\nu = \frac{3K_H - 2G_H}{6K_H + 2G_H} . \quad (2.13)$$

Рассчитанные упругие свойства систем с использованием методов Войта [81], Реуса [82] и Хилла [83], включая модуль объемной упругости, модуль сдвига, модуль Юнга, коэффициент Пуассона, продольную скорость звука, поперечную скорость звука, среднюю скорость звука и температуру Дебая, в рамках функционала PBE, представлены в табл. 2.10.

Таблица 2.10

Расчётные упругие свойства α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$) систем с использованием методов Войта [81], Реуса [82] и Хилла [83]: модуль объемной упругости K_H , модуль сдвига G_H , модуль Юнга E , коэффициент Пуассона ν , продольная скорость звука v_l , поперечная скорость звука v_t , средняя скорость звука v_m и температура Дебая Θ_D .

Система		Параметр							
		K_H (ГПа)	G_H (ГПа)	E (ГПа)	ν	v_l (м/с)	v_t (м/с)	v_m (м/с)	Θ_D (K)
α	CsPbI_3	12.95	6.61	15.73	0.29	2142.7	1150.1	1284.3	102.3
	CsPbBr_3	18.67	10.60	26.75	0.26	2706.2	1538.4	1710.2	145.4
	CsPbCl_3	18.30	9.45	24.18	0.26	2803.3	1550.0	1727.0	153.3
γ	CsPbI_3	16.77	6.59	17.49	0.32	2315.3	1176.0	1318.0	106.4
	CsPbBr_3 a	18.13	-9.47	-34.40	0.81	-	-	-	-
	CsPbCl_3	21.04	9.01	23.65	0.31	2854.8	1490.5	1667.6	149.6
δ	CsPbI_3	10.37	5.42	13.85	0.27	1888.3	1047.8	1167.1	95.3
	CsPbBr_3	10.77	5.86	14.88	0.27	1974.3	1108.6	1233.6	107.1
	CsPbCl_3 a	-17.53	5.76	19.40	0.68	-	-	-	-

^a системы γ - CsPbBr_3 и δ - CsPbCl_3 не удовлетворяют критериям стабильности, что проявляется в наличии отдельных отрицательных параметров упругости и дополнительно указывает на их структурную нестабильность. Такая нестабильность приводит к некорректному описанию упругих свойств и, как следствие, к неточным значениям скоростей распространения акустических волн и температуры Дебая. В связи с этим дальнейший анализ упругих свойств систем γ - CsPbBr_3 и δ - CsPbCl_3 не проводится.

Расчётные значения объёмного и сдвигового модулей упругости для систем α - фазы CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) демонстрируют чёткую зависимость от состава, обусловленную изменением размера галогенидного аниона и прочности межатомных связей. Среди исследованных соединений CsPbBr_3 и CsPbCl_3 характеризуются существенно более высокими значениями объёмного модуля упругости (18,67 и 18,30 ГПа соответственно) и модуля сдвига (10,60 и 9,45 ГПа) по сравнению с CsPbI_3 (12,95 и 6,61 ГПа). Данные результаты свидетельствуют о том, что бромидная и хлоридная модификации α - фазы обладают меньшей сжимаемостью и большей устойчивостью к сдвиговым деформациям по сравнению с йодидной. Уменьшение ионных радиусов Br^- и Cl^- приводит к усилению связи Pb-X и снижению подвижности атомов в кристаллической решетке, что, в свою очередь, обуславливает возрастание жесткости и общей механической прочности данных перовскитных структур.

В γ - фазе сохраняется аналогичная закономерность изменения механической жёсткости: наивысшие значения объёмного и сдвигового модулей демонстрирует соединение CsPbCl_3 (21,04 и 9,01 ГПа соответственно), за которым следуют CsPbBr_3 и CsPbI_3 . Вместе с тем для CsPbBr_3 выявлено аномальное отрицательное значение модуля сдвига (-9,47 ГПа), что с физической точки зрения является недопустимым. Подобное отклонение может указывать как на потенциальную механическую неустойчивость структуры γ - CsPbBr_3 , так и на возможные вычислительные погрешности при определении упругих констант, вероятно обусловленные неполной релаксацией атомной структуры или некорректной аппроксимацией зависимости «напряжение-деформация». В отличие от этого, соединения γ - CsPbI_3 и γ - CsPbCl_3 обладают

положительными и физически обоснованными значениями модулей, что указывает на их механическую устойчивость и относительно умеренную жёсткость среди исследованных систем.

Для δ - фазы рассчитанные значения модулей упругости в целом оказываются ниже, чем для α - и γ - фаз, что отражает более мягкий и деформируемый характер кристаллической структуры. Соединения CsPbI_3 , CsPbBr_3 и CsPbCl_3 характеризуются объемными модулями 10,37; 10,77 и -17,53 ГПа соответственно, при значениях модулей сдвига в пределах 5,42-5,86 ГПа. Отрицательное значение объемного модуля для δ - CsPbCl_3 вновь свидетельствует о механической неустойчивости данной структуры, поскольку такие значения указывают на неспособность материала сопротивляться равномерному сжатию и его склонность к самопроизвольной деформации. Исключая данный аномальный случай, соединения δ - фазы характеризуются относительно низкой механической прочностью, что соответствует более и искажённой кристаллической структуре, характерной для перовскитов этой фазовой модификации.

В целом, при сравнительном анализе различных фаз наблюдается следующая закономерность в механической устойчивости и жесткости соединений: $\text{CsPbCl}_3 > \text{CsPbBr}_3 > \text{CsPbI}_3$, что согласуется с уменьшением электроотрицательности и прочности ковалентных связей при переходе от хлора к йоду. Для α - фазы характерны умеренные значения жесткости и стабильности, тогда как γ - фаза может демонстрировать повышенную жесткость, сопровождающуюся потенциальной нестабильностью для отдельных соединений, например, CsPbBr_3 . Полученные результаты в целом свидетельствуют о том, что хлоридные и бромидные перовскиты, особенно в α - и γ - фазах, обладают повышенной механической прочностью и, следовательно, представляют наибольший интерес для практического применения в условиях, требующих высокой структурной устойчивости.

Расчётные температуры Дебая (Θ_D) для систем α - фазы CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) демонстрируют явную зависимость от состава, отражающую прочность внутренних

связей и жёсткость кристаллической решётки каждого галогенидного соединения. Среди рассматриваемых соединений наибольшей температурой Дебая обладает CsPbCl_3 (153,3 К), за которой следуют CsPbBr_3 (145,4 К) и CsPbI_3 (102,3 К). Возрастание Θ_D при переходе от иодида к хлориду связано с уменьшением ионного радиуса и увеличением прочности связи галогенидного аниона, что способствует усилению колебаний решётки и увеличению скорости распространения звука в кристалле. Более высокие значения Θ_D для бромидных и хлоридных систем указывают на более сильные межатомные взаимодействия и повышенную жёсткость решётки, что согласуется с их увеличенными объёмным и сдвиговым модулями упругости.

Для перовскитов γ - фазы среди стабильных систем наблюдается сходная закономерность: температура Дебая возрастает от CsPbI_3 (106,4 К) до CsPbCl_3 (149,6 К). Отсутствие корректного значения Θ_D для γ - CsPbBr_3 , обусловленное наличием отрицательных параметров упругости, указывает на механическую и динамическую нестабильность этой структуры. Такая нестабильность приводит к невозможности корректного определения физической температуры Дебая. Тем не менее, тенденция среди стабильных соединений γ - фазы подтверждает, что замещение галогенидного аниона хлором способствует повышению колебательной жёсткости решётки. Более высокая Θ_D γ - CsPbCl_3 по сравнению с γ - CsPbI_3 свидетельствует о потенциально улучшенной теплопроводности и сниженных коэффициентах рассеяния фононов, что делает хлоридную модификацию особенно перспективной для приложений с повышенными тепловыми нагрузками.

В δ - фазе расчётные температуры Дебая заметно ниже, что отражает ослабленную когезию решётки и мягкую колебательную динамику. Значения Θ_D для CsPbI_3 и CsPbBr_3 составляют 95,3 К и 107,1 К соответственно, тогда как CsPbCl_3 исключена из рассмотрения ввиду её механической нестабильности. Низкие значения Θ_D обусловлены изначально менее компактной и более искажённой кристаллической структурой δ - фазы, что приводит к снижению частот фононов и скорости звука в кристалле. По сравнению с α - и γ - фазами, перовскиты δ - фазы характеризуются

повышенной структурной податливостью и сниженной термической устойчивостью. В целом, результаты расчётов температуры Дебая демонстрируют, что как фазовая принадлежность, так и состав галогенида оказывают существенное влияние на динамику решётки: более жёсткие структуры и лёгкие галогениды (в частности, CsPbCl_3) характеризуются более высокой Θ_D , что коррелирует с повышенной механической и термической стабильностью.

Вводы по главе II

1. На основе анализа полной энергии систем определены наиболее и вторые по термодинамической стабильные фазы при низких температурах среди α -, γ - и δ - фаз систем CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). Выявлен механизм замещения изовалентных ионов в γ - и δ - фазах CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) с целью определения наиболее стабильных конфигураций кристаллической структуры для смешанных перовскитов: CsPbI_2Br , CsPbIBr_2 , CsPbI_2Cl , CsPbICl_2 , CsPbBr_2Cl , CsPbBrCl_2 , CsPbIBrCl .
2. Проведена оценка геометрической структуры перовскитов α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) 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.
3. Оценена механическая стабильность 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. Были определены причины механической нестабильности в данных кристаллических решётках.
4. Проанализированы упругие свойства систем α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), и выявлены закономерности поведения их механической устойчивости.

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПРОВСКИТОВ CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) ВО ВЗАИМОСВЯЗИ С ИХ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРОЙ И УПРУГИМИ СВОЙСТВАМИ

Данная глава посвящена исследованию электронной структуре систем α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), выполненного в рамках теории функционала плотности с использованием различных обменно-корреляционных потенциалов. Особое внимание уделяется изучению влияния фазовых переходов и химического состава на ширину запрещённой зоны этих систем. Далее подробно анализируется взаимосвязь между электронной структурой и структурными и упругими свойствами с целью определения влияния этих характеристик друг на друга. Во второй главе была проведена оценка геометрической структуры перовскитов α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) в рамках двух потенциальных моделей и выполнено их сравнение с доступными экспериментальными данными. Также оценены упругие параметры системы и проведён анализ упругих свойств CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), выявлены закономерности их механической устойчивости.

Важно отметить, что влияние структуры и химического состава материалов на их электронные свойства, особенно на ширину запрещённой зоны, стало многообещающим направлением исследований в последние десятилетия. Выяснив взаимосвязь между упругими и геометрическими свойствами и шириной запрещённой зоны перовскитов, можно установить стратегию управления величиной ширины запрещённой зоны [20-23]. Поскольку эта стратегия имеет особое значение, это позволяет подготовить подходящий материал для практического применения.

3.1. Исследование электронной структуры и ширины запрещённой зоны соединений α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)

На основе оптимизированных структур α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) полученных с использованием функционала SCAN (поскольку было выявлено, что данный функционал корректно воспроизводит структурные параметры), была проведена оценка электронной структуры с применением трех функционалов: SCAN,

HSE06 и PBEsol. Результаты вычислений ширины запрещённой зоны, а также экспериментальные значения приведены в табл. 3.1.

Таблица 3. 1

Сравнение расчётны и экспериментальных значений ширины запрещённой зоны α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) систем.

Фаза	Система	Настоящая работа ^a , (эВ)			Эксперимент (эВ)
		SCAN	HSE06	PBEsol	
α	CsPbI_3	2.6068	2.9486	2.3871	1.73 [84]
	CsPbBr_3	2.9416	3.3043	2.6029	2.29 ± 0.02 [85]
	CsPbCl_3	3.2956	3.7382	2.9120	~ 3 [86]
γ	CsPbI_3	2.1560	2.5434	1.9103	$\sim 1.63 \pm 0.03$ [87]
	CsPbBr_3	2.5001	2.9021	2.1374	2.29 [88]
	CsPbCl_3 ^b	2.8730	3.3486	2.4741	$\sim$
δ	CsPbI_3	2.8093	3.3060	2.4874	2.58 ± 0.04 [89]
	CsPbBr_3 ^b	3.2227	3.8001	2.8333	$\sim$
	CsPbCl_3 ^b	3.6529	4.3215	3.2521	$\sim$

^a на основе оптимизированных с использованием функционала SCAN структур α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) была проведена оценка электронной структуры с применением функционалов HSE06 и PBEsol; ^b тщательный анализ доступных литературных данных свидетельствует о том, что для рассматриваемых трёх систем экспериментальные значения ширины запрещённой зоны на данный момент отсутствуют.

Как видно из табл. 3.1, несмотря на то что функционал SCAN корректно воспроизводит структурные параметры, он существенно переоценивает величину ширины запрещённой зоны. В связи с этим данный функционал не является подходящим для оценки электронной структуры рассматриваемых материалов.

Анализ табл. 3.1 показывает, что все использованные обменно-корреляционные функционалы, в той или иной степени переоценивают ширину запрещённой зоны по сравнению с экспериментальными значениями. Однако величи-

на отклонения существенно зависит от выбранного функционала. Для α - фазы CsPbI_3 экспериментальное значение ширины запрещённой зоны составляет 1,73 эВ [80]. В то же время расчёты дают следующие значения: SCAN-2,61 эВ, HSE06-2,95 эВ и PBEsol-2,39 эВ. Таким образом, разность между экспериментальным и теоретическим значениями примерно 0,66 эВ для PBEsol, 0,88 эВ для SCAN и более 1,2 эВ для HSE06. Следовательно, среди рассмотренных функционалов PBEsol наиболее точно воспроизводит экспериментальное значение. Аналогичная тенденция наблюдаться для α - фазы CsPbBr_3 и CsPbCl_3 , где PBEsol обеспечивает минимальное отклонение от эксперимента.

В γ - фазах расхождение между расчётными и экспериментальными данными тоже проявляется, тем не менее метод PBEsol остаётся наиболее точным. Для γ - CsPbI_3 экспериментальное значение ширины запрещённой зоны составляет примерно 1,63 эВ [83], тогда как SCAN и HSE06 существенно завышают значения (2,16 эВ и 2,54 эВ, соответственно), в то время как PBEsol даёт 1,91 эВ, что ближе к эксперименту. Для γ - фазы CsPbBr_3 наблюдается аналогичная картина: PBEsol даёт значение 2,14 эВ при экспериментальном 2,29 эВ, тогда как SCAN и HSE06 завышают результат до 2,50 эВ и 2,90 эВ [88]. Для δ - фазы наблюдается аналогичная тенденция: функционалы SCAN и HSE06 существенно переоценивают ширину запрещённой зоны, тогда как PBEsol демонстрирует минимальное расхождение с экспериментом. Так, для δ - фазы CsPbI_3 экспериментальная ширина запрещённой зоны составляет 2,58 эВ [89], тогда как значения, полученные с использованием PBEsol, SCAN и HSE06, равны 2,49 эВ, 2,81 эВ и 3,31 эВ соответственно. Сходные закономерности наблюдаются и для δ - фазы CsPbBr_3 и δ - фазы CsPbCl_3 , что подчёркивает преимущество PBEsol при сравнении с экспериментом и его более надёжную применимость для оценки электронной структуры данных материалов.

Нужно отметить, что при расчёте ТФП для достоверного воспроизведения геометрической и электронной структур исследуемой системы важно выбрать подходящий обменно-корреляционный функционал. Расчёты с использованием функци-

оналов SCAN и HSE06 имеют тенденцию к переоценке экспериментального значения ширины запрещённой зоны. Следует подчеркнуть, что предыдущие исследования методов ТФП продемонстрировали превосходные прогностические способности функционала PBEsol при оценке ширины запрещённой зоны [90], поскольку он последовательно показывает лучшее согласие с экспериментальными данными о электронной структуре твёрдых тел. Статический метод PBEsol/SCAN обеспечивает более высокое соответствие между экспериментальными и вычислительными результатами. При этом расчёт с применением функционала HSE06 на структуре, оптимизированной с использованием SCAN, не обеспечивает корректного описания электронных свойств этих соединений. Это обстоятельство указывает на то, что структурные данные, полученные с использованием функционала SCAN, могут считаться надёжными для расчётов электронной структуры с применением функционала PBEsol.

Таким образом, результаты сравнения свидетельствуют о том, что функционал PBEsol/SCAN хорошо описывает ширину запрещённой зоны рассматриваемых перовскитных систем.

Полученные данные (табл. 3.1) свидетельствуют о том, что фазовое состояние оказывает существенное влияние на ширину запрещённой зоны перовскитов CsPbX_3 , где ширина зоны варьируется в зависимости от фазовых переходов. Для CsPbI_3 наименьшее значение ширины запрещённой зоны соответствует γ - фазе, тогда как для α - и δ - фаз наблюдаются более высокие значения. Так, согласно расчётам, выполненным с использованием функционала PBEsol, ширина запрещённой зоны уменьшается примерно с 2,39 эВ для α - фазы до 1,91 эВ для γ - фазы, после чего вновь возрастает до 2,49 эВ для δ - фазы. Это указывает на то, что структурные изменения, характерные для γ - фазы, приводят к усилению орбитального взаимодействия и, как следствие, к уменьшению энергетического разрыва между валентной зоной и зоной проводимости.

Сходная зависимость от фазового состояния наблюдается и для соединения CsPbBr_3 . Рассчитанная ширина запрещённой зоны также достигает минимального значения в γ - фазе, тогда как α - и δ - фазы характеризуются более высокими значениями. Например, в рамках приближения PBEsol ширина запрещённой зоны уменьшается приблизительно с 2,60 эВ для α - фазы до 2,14 эВ для γ - фазы, после чего возрастает до 2,83 эВ для δ - фазы. Это влияние обусловлено изменением геометрии октаэдров $[\text{PbX}_6]^{4-}$ и, соответственно, перекрытием атомных орбиталей.

Для соединения CsPbCl_3 , несмотря на отсутствие экспериментальных данных для некоторых фаз, результаты расчётов демонстрируют аналогичное влияние фазового состояния на ширину запрещённой зоны. В частности, γ -фаза характеризуется меньшими значениями ширины запрещённой зоны по сравнению с α - фазой, тогда как δ - фаза демонстрирует наибольшие значения. Например, расчёты в рамках функционала PBEsol дают значения около 2,91 эВ для α - фазы, 2,47 эВ для γ - фазы и 3,25 эВ для δ - фазы. В целом полученные результаты свидетельствуют о том, что ширина запрещённой зоны соединений CsPbX_3 в значительной степени определяется кристаллической фазой: γ - фаза, как правило, характеризуется наименьшими значениями ширины запрещённой зоны, тогда как δ - фаза демонстрирует наибольшие значения.

Расчётные значения ширины запрещённой зоны, представленные в табл. 3.1, показывают, что результаты, полученные с использованием функционала PBEsol для соединений CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), позволяют проанализировать влияние химического состава аниона на величину ширины запрещённой зоны при сохранении неизменной кристаллической структуры. Полученные результаты демонстрируют систематическую зависимость ширины запрещённой зоны от химической природы X -иона.

Данные об общей плотности электронных состояний в α - фазе CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), как показано на рис. 3.1, свидетельствуют о монотонном увеличении ширины запрещённой зоны при переходе от иодидных к бромидным и далее к хлоридным

соединениям. Данная закономерность последовательно наблюдается для всех трёх кристаллических фаз (α , γ и δ).

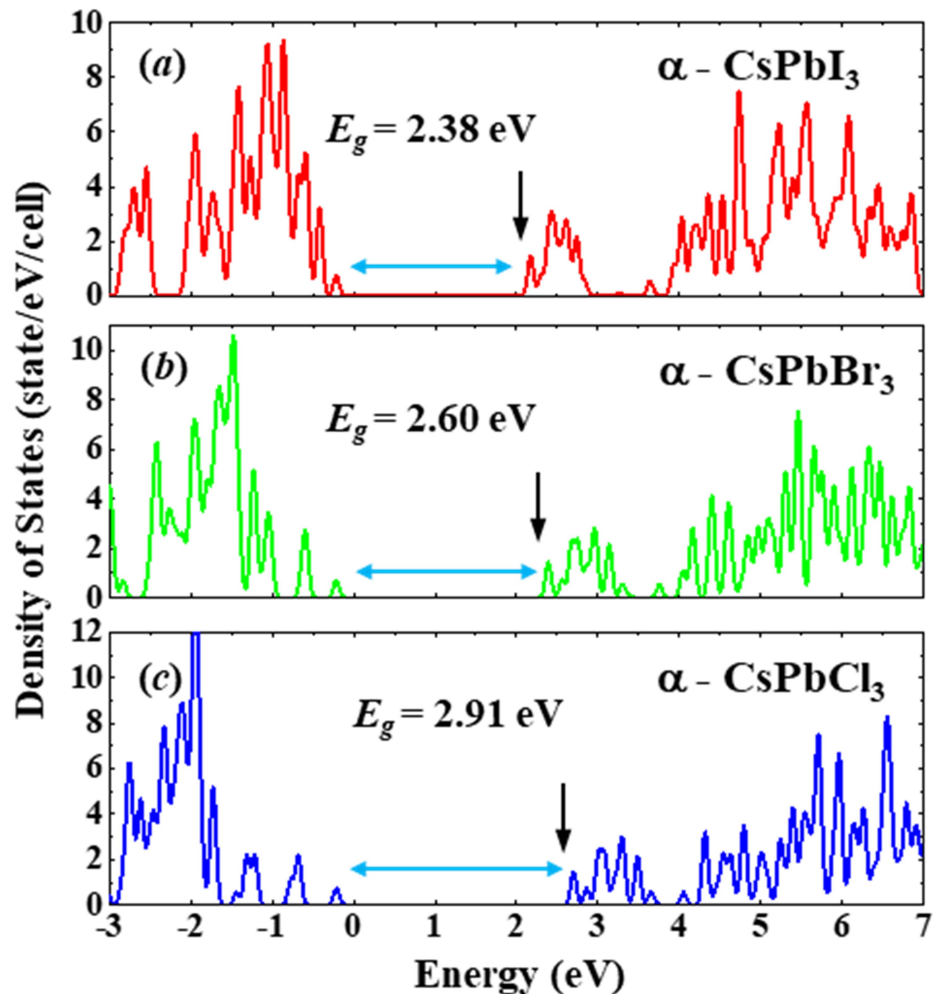


Рис. 3.1. Общая плотность электронных состояний в α - фазе CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), полученная с использованием метода PBEsol/SCAN.

Так, например, для α - фазы ширина запрещённой зоны возрастает с 2,38 эВ для CsPbI_3 до 2,60 эВ для CsPbBr_3 и далее до 2,91 эВ для CsPbCl_3 . Такое систематическое увеличение указывает на то, что электронная структура перовскитов CsPbX_3 в значительной степени определяется типом атома галогена, образующего связи Pb-X.

Подобная зависимость от химического состава наблюдается и для γ -фазы, (см. рис. 3.2). По мере замещения галогена от I к Br и далее к Cl максимум валентной зоны смещается в область более низких энергий, а ширина запрещённой зоны система-

тически увеличивается, что отражает рост электроотрицательности и уменьшение атомного радиуса галогенид-ионов. В данном случае рассчитанные значения ширины запрещённой зоны увеличиваются с 1,91 эВ для CsPbI_3 до 2,13 эВ для CsPbBr_3 и до 2,47 эВ для CsPbCl_3 .

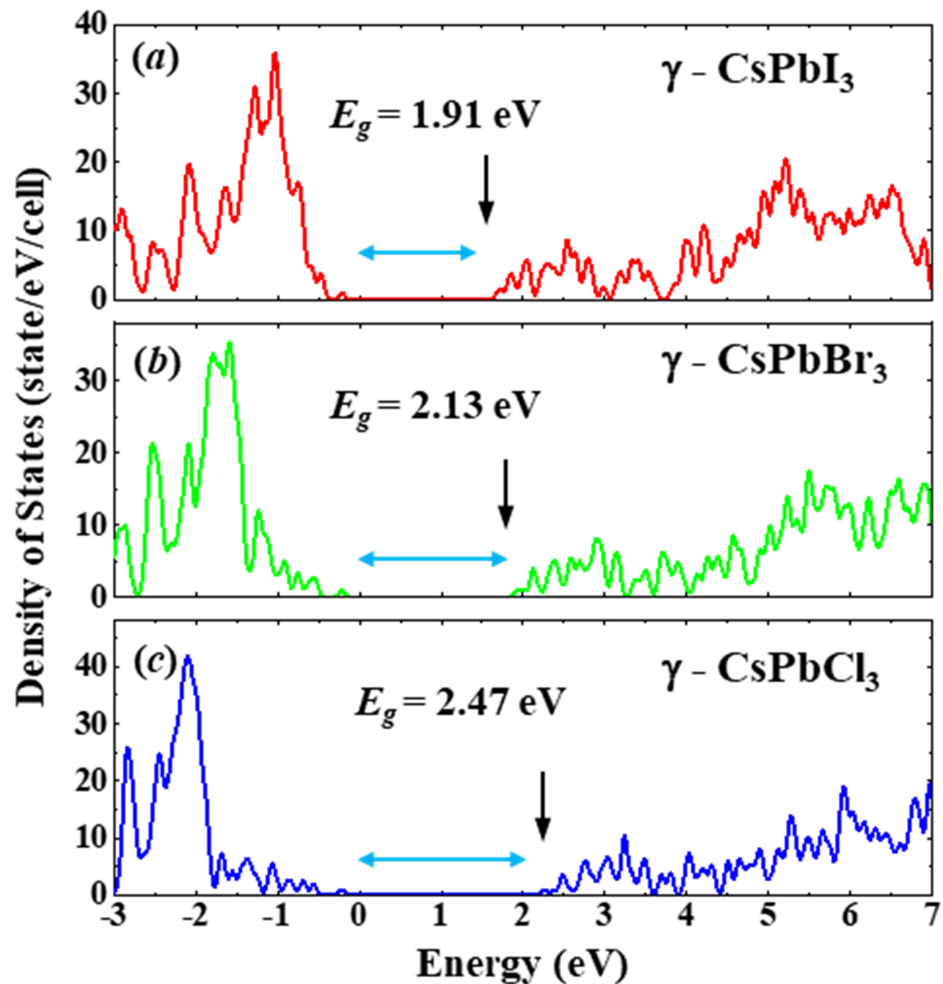


Рис. 3.2. Общая плотность электронных состояний в γ - фазе CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), полученная с использованием метода PBEsol/SCAN.

Сохранение данной тенденции для рассматриваемой фазы подтверждает, что увеличение ширины запрещённой зоны при замещении галогена является внутренним свойством семейства соединений CsPbX_3 , а не следствием особенностей конкретной кристаллической модификации.

Монотонное увеличение ширины запрещённой зоны при переходе от I к Br и далее к Cl соединениям также наблюдается в δ - фазе (рис. 3.3). В этом случае ширина запрещённой зоны увеличивается с 2,48 эВ для CsPbI_3 до 2,83 эВ для CsPbBr_3 и достигает 3.25 эВ для CsPbCl_3 . Более выраженное увеличение значений в данной фазе дополнительно подтверждает, что замещение аниона оказывает существенное влияние на электронную структуру рассматриваемых материалов.

Данная зависимость обусловлена различиями в электроотрицательности и ионных радиусах X анионов. Радиусы ионов X с координацией шесть и зарядовым состоянием $q = -1$ составляют: I - 2,20 Å, Br - 1,96 Å и Cl - 1,81 Å [91]. Ион I

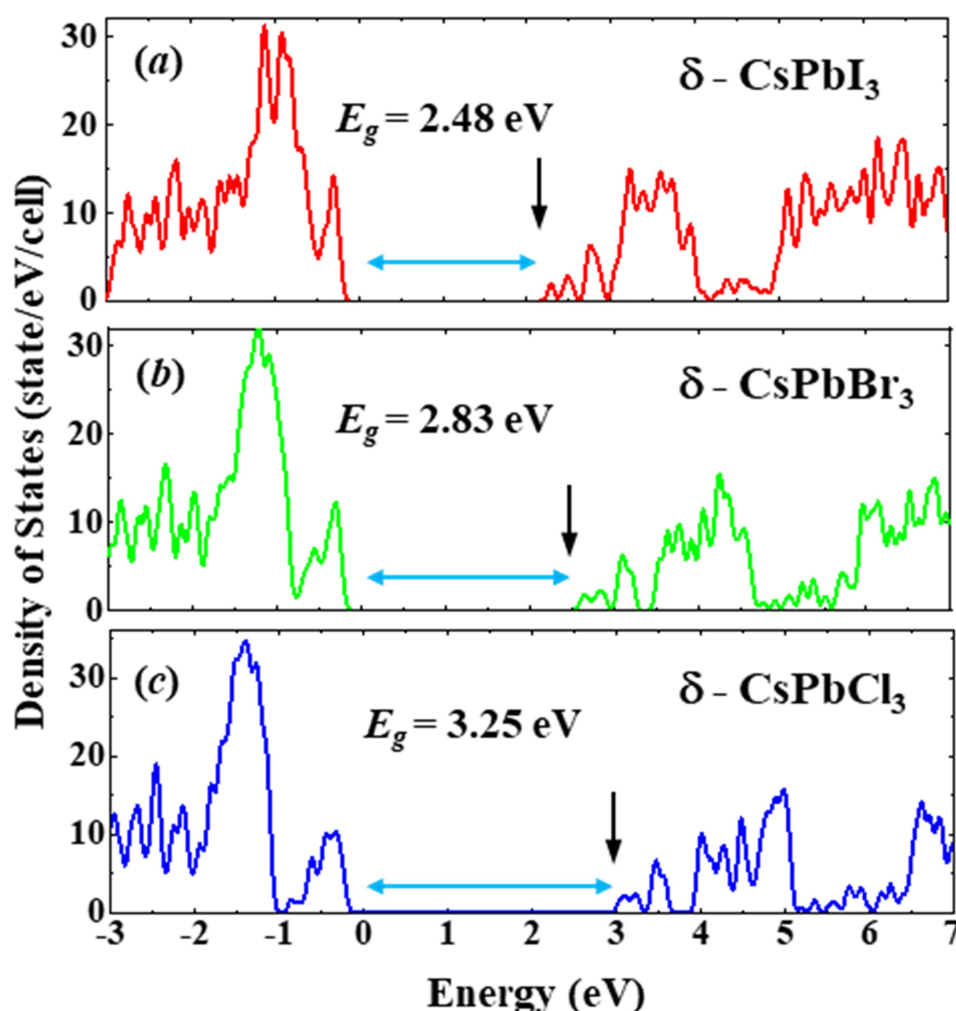


Рис. 3.3. Общая плотность электронных состояний в δ - фазе CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), полученная с использованием метода PBEsol/SCAN.

характеризуется наибольшим радиусом и наименьшей электроотрицательностью среди рассматриваемых X , что приводит к более сильной гибридизации орбиталей $I-p$ с орбиталями Pb и, как следствие, к уменьшению ширины запрещённой зоны. При замещении йода бромом, а затем хлором ионный радиус уменьшается, а электроотрицательность возрастает, что приводит к ослаблению перекрытия орбиталей и увеличению энергетического разрыва между валентной зоной и зоной проводимости.

В целом полученные результаты показывают, что ширина запрещённой зоны перовскитов $CsPbX_3$ может эффективно регулироваться посредством замещения X аниона. Замена йода бромом и хлором приводит к постепенному увеличению ширины запрещённой зоны во всех рассмотренных фазах, что свидетельствует о том, что химический состав аниона является одним из ключевых факторов, определяющих электронные свойства этих материалов. Такой контроль электронной структуры имеет важное значение для оптимизации оптоэлектронных характеристик галогенидных перовскитов в различных прикладных областях.

На рис. 3.4 приведены общая и парциальная плотности электронных состояний (DOS) систем α - $CsPbI_3$ и α - $CsPbBr_3$. В качестве примера мы привели только графическое представление DOS систем α - $CsPbI_3$ и α - $CsPbBr_3$.

Полная и парциальная DOS для систем α - $CsPbI_3$ и α - $CsPbBr_3$ дают важную информацию об их электронной структуре и вкладе отдельных атомов в формирование валентной зоны (ВЗ) и зоны проводимости (ЗП). Сравнение полной DOS с парциальной DOS показывает, что электронные состояния вблизи уровня Ферми в основном определяются атомами Pb и X , тогда как вклад атомов Cs является относительно незначительным. Состояния Cs располагаются далеко от уровня Ферми и преимущественно проявляются в области более высоких энергий ЗП, что указывает на то, что Cs в основном выполняет роль катиона, обеспечивающего зарядовую компенсацию и практически не участвует в формировании ВЗ.

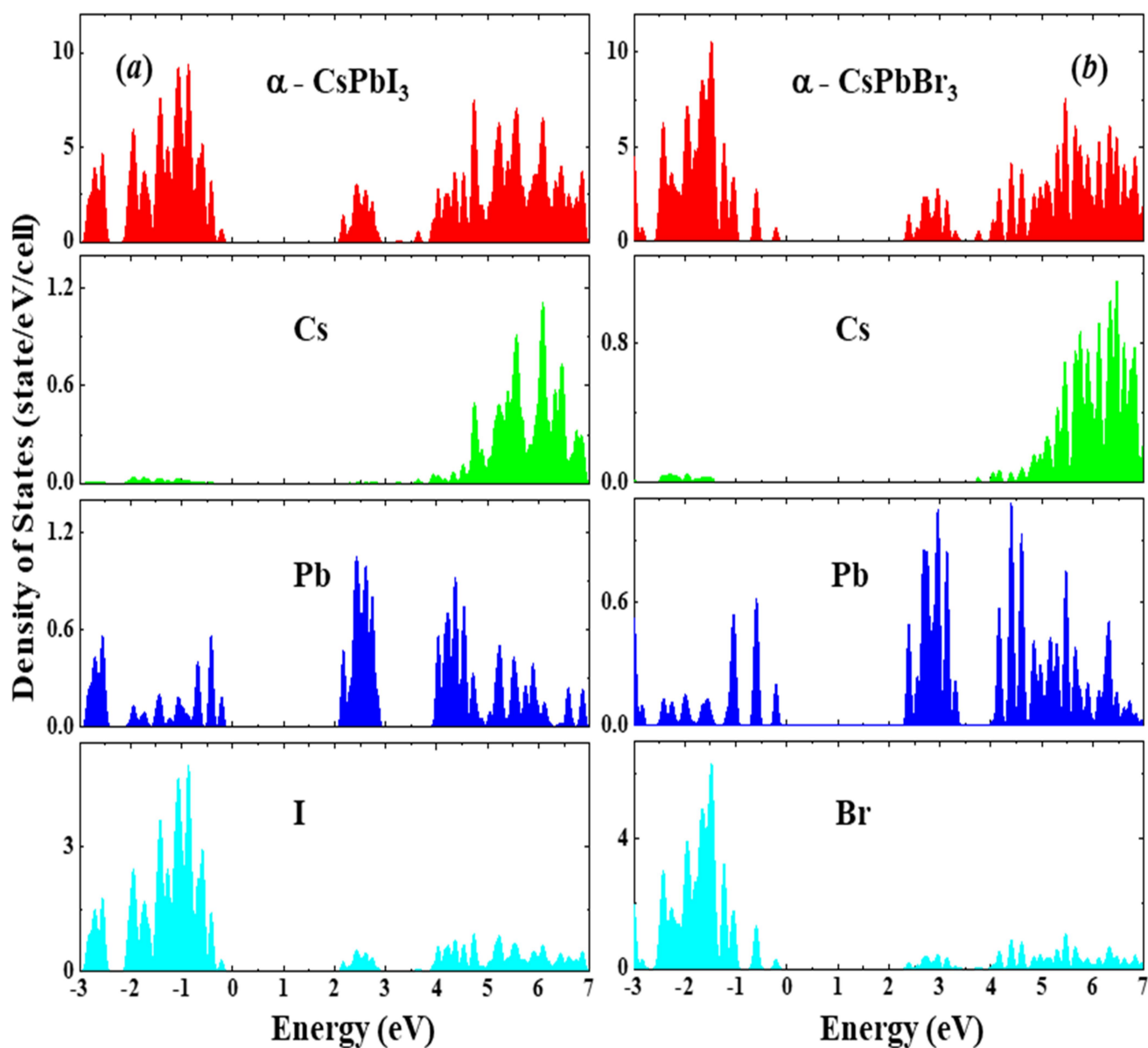


Рис. 3.4. Общая и парциальная плотность электронных состояний α -CsPbI₃ и α -CsPbBr₃ по статическому методу PBEsol/SCAN.

Как в α -CsPbI₃, так и в α -CsPbBr₃ максимум валентной зоны преимущественно формируется p -орбиталями атомов X (I или Br) с меньшим вкладом гибридизации s -орбиталей Pb (6s). Эта гибридизация между s -состояниями Pb и p -состояниями X атомов формирует верхнюю часть валентной зоны. Минимум зоны проводимости, напротив, в основном определяется p -орбиталями Pb (6p), при незначительном вкла-

де атомов X . Такая электронная конфигурация указывает на то, что ширина запрещённой зоны в данных материалах в первую очередь определяется взаимодействием между атомами Pb и X внутри октаэдров $[PbX_6]^4$.

Сравнение α -CsPbI₃ и α -CsPbBr₃ выявляет заметные различия в распределении электронных состояний атомов. В α -CsPbI₃ состояния I-5 p формируют более широкую и расположенную при несколько более высоких энергиях область ВЗ по сравнению с состояниями Br-4 p в α -CsPbBr₃. Поскольку атом I обладает большим атомным радиусом и меньшей электроотрицательностью по сравнению с Br, его p -орбитали располагаются при более высоких энергиях, что приводит к смещению ВЗ ближе к уровню Ферми. В результате ширина запрещённой зоны α - CsPbI₃ оказывается меньше, чем у α -CsPbBr₃.

В противоположность этому, в α -CsPbBr₃ состояния Br-4 p располагаются при более низких энергиях относительно состояний I-5 p , что приводит к смещению ВЗ в область более низких энергий. При этом ЗП, в основном формируемая состояниями Pb-6 p , остаётся относительно схожей в обеих системах. Такое смещение ВЗ приводит к увеличению ширины запрещённой зоны в α -CsPbBr₃.

Таким образом, анализ плотности электронных состояний демонстрирует, что замещение X в системах CsPbX₃ существенно влияет на их электронную структуру, главным образом за счёт изменения энергетического положения p -орбиталей X , что, в свою очередь, определяет величину ширины запрещённой зоны.

В качестве другого примера на рис. 3.5 приведено графическое представление общей и парциальной DOS систем γ -CsPbCl₃ и δ -CsPbCl₃. В обеих фазах анализ парциальной DOS показывает, что ВЗ в основном формируется p -орбиталями атомов Cl (3 p) с меньшим вкладом гибридизации s -орбиталей Pb (6 s). Совокупность этих состояний образует верхнюю часть ВЗ и определяет положение её максимума. ЗП в γ -CsPbCl₃ и δ -CsPbCl₃ преимущественно формируется p -орбиталями Pb (6 p), тогда как вклад атомов Cl является относительно небольшим, а состояния Cs располагаются далеко от уровня Ферми. Это свидетельствует о том, что атомы Cs играют незна-

чительную роль в формировании электронных состояний вблизи ВЗ или ЗП и в основном выступают в качестве катионов, обеспечивающих зарядовую компенсацию в этих системах.

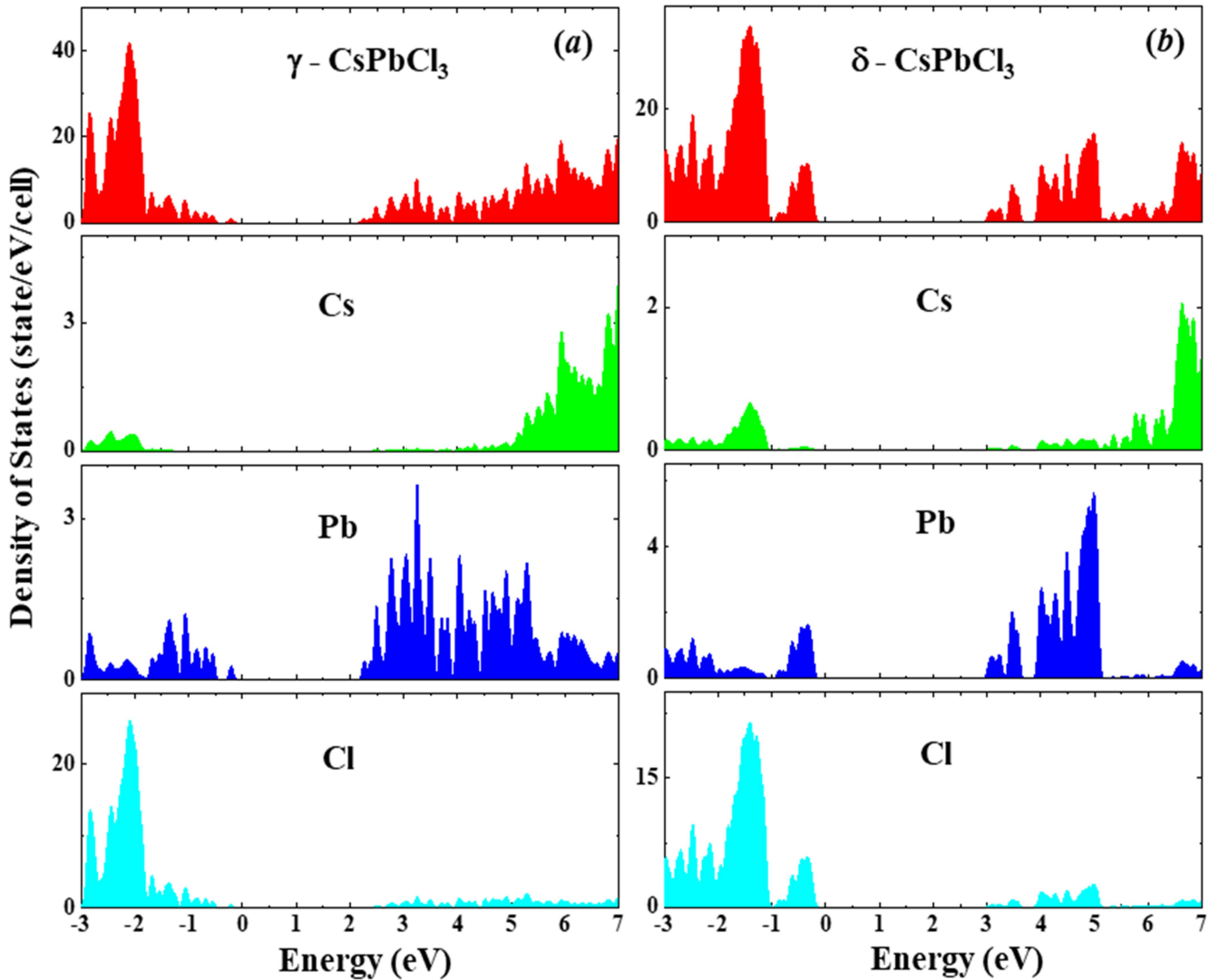


Рис. 3.5. Общая и парциальная плотность электронных состояний γ -CsPbCl₃ и δ -CsPbCl₃ по статическому методу PBEsol/SCAN.

Сравнение DOS γ -CsPbCl₃ и δ -CsPbCl₃ выявляет заметные различия, обусловленные их различной кристаллической структурой. В γ - фазе взаимодействие между атомами Pb и Cl в октаэдрах [PbCl₆]⁴⁻ приводит к более сильной гибридизации орбиталей, что обуславливает более широкую валентную зону и относительно меньшую

ширину запрещённой зоны. Напротив, δ - фаза характеризуется иной структурной организацией, которая уменьшает перекрытие орбиталей Pb и Cl, что приводит к большей локализации электронных состояний и более узкому распределению ВЗ. В результате расстояние между ВЗ и ЗП в δ -CsPbCl₃ увеличивается.

Таким образом, анализ DOS показывает, что различия в кристаллической структуре γ - и δ - фаз существенно влияют на электронную структуру и величину ширины запрещённой зоны за счёт модификации орбитального взаимодействия Pb-Cl.

В целом, на основе квантово-химического моделирования в рамках теории функционала плотности установлены фундаментальные закономерности взаимосвязи между химическим составом, кристаллической структурой и электронными свойствами перовскитов. Показано, что последовательное замещение атомов брома атомами йода приводит к закономерному расширению кристаллической решётки и линейному увеличению объёма элементарной ячейки, что соответствует закону Вегарда и отражает структурную перестройку материала на атомном уровне. Одновременно наблюдается монотонное уменьшение ширины запрещённой зоны, обусловленное изменением характера межатомного взаимодействия и электронного строения соединений. Установлено, что все исследованные составы сохраняют прямозонный характер энергетического спектра, обеспечивающий эффективное поглощение светового излучения и высокую перспективность их использования в фотоэлектрических преобразователях энергии. Полученные результаты не только подтверждают высокую точность применённых вычислительных подходов, но и демонстрируют возможность целенаправленного управления функциональными характеристиками перовскитных материалов посредством варьирования их химического состава [92]. Это создаёт научную основу для прогнозирования свойств новых бессвинцовых перовскитов и разработки материалов с заранее заданными оптоэлектронными параметрами для современных энергетических технологий.

3.2. Корреляция между шириной запрещённой зоны и структурными характеристиками в α -, γ - и δ - фазах CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) систем

Установление взаимосвязи между шириной запрещённой зоны и структурными характеристиками в α -, γ - и δ - фазах систем CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) является ключевым аспектом для понимания фундаментальных электронных свойств этих перовскитов. Ширина запрещённой зоны определяет их оптическое поглощение, перенос заряда и общую пригодность к применению в фотогальванических устройствах, светодиодах и фотодетекторах [88-90]. Коррелируя ширину запрещённой зоны с конкретными структурными характеристиками, такими как параметры решётки и длины связей, можно подробно объяснить, как композиционные изменения и фазовые переходы влияют на электронные свойства. Эти знания позволяют целенаправленно разрабатывать материалы, прогнозировать и настраивать электронные и оптические характеристики соединений CsPbX_3 для оптимизации параметров систем [96-100].

Для установления взаимосвязи между шириной запрещённой зоны и структурными характеристиками нами были собраны расчётные структурные параметры, такие как постоянная решётки, длина связей и координаты атомов вместе с шириной запрещённой зоны для CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) систем, что представлено в табл. 3.2

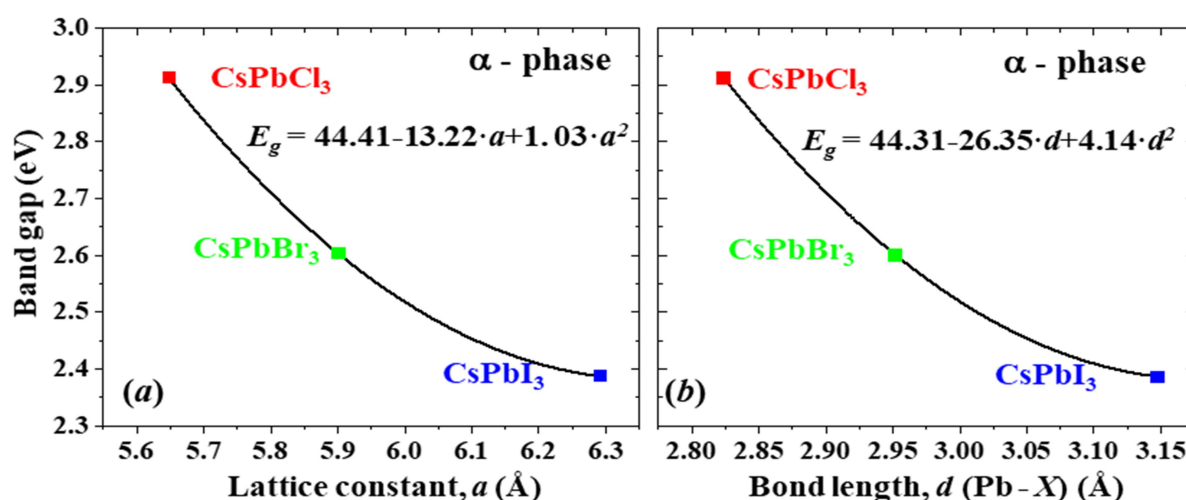


Рис. 3.6. Расчётные значения ширины запрещённой зоны α - CsPbX_3 в зависимости от постоянной решётки (a) и длины связи (Pb-X) (b).

Таблица 3. 2

Структурные параметры по SCAN расчётам и ширина запрещённой зоны по PBEsol расчётам для α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$) систем.

Фаза	Система	Постоянная решётки (Å) ^a			Длина связи $d(\text{Pb-X})$ (Å)	Коорди- ната атомов $X(1)$ по оси y	Ширина запре- щённой зоны (эВ)
		a	b	c			
α	CsPbI_3	6.292	-	-	3.1462	0.5	2.387
	CsPbBr_3	5.902	-	-	2.9513	0.5	2.602
	CsPbCl_3	5.648	-	-	2.8241	0.5	2.912
γ	CsPbI_3	8.481	9.069	12.581	3.2088	0.508	1.910
	CsPbBr_3	8.022	8.401	11.838	2.9951	0.503	2.137
	CsPbCl_3	7.81	7.901	11.383	2.8570	0.506	2.474
δ	CsPbI_3	4.83	10.53	18.00	3.2607	0.3381	2.487
	CsPbBr_3	4.59	9.756	16.845	3.0603	0.3369	2.833
	CsPbCl_3	4.427	9.283	16.173	2.9198	0.3335	3.252

^a эти обобщённые расчётные структурные параметры кристаллической решётки взяты из табл. 2.6.

Таким образом, было прослежено, как ширина запрещённой зоны (E_g) коррелирует с параметром решётки и длиной связи для α - CsPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$). Полученные зависимости представлены на рис. 3.6. Как видно из рис. 3.6 *a*, большие значения E_g соответствуют меньшим значениям параметра решётки. Зависимость ширины запрещённой зоны от параметра решётки аппроксимирована следующим уравнением: $E_g = 44,41 - 13,22 \cdot a + 1,03 \cdot a^2$. В свою очередь, зависимость ширины запрещённой зоны от длины связи (Pb-X) описывается выражением $E_g = 44,31 - 26,35 \cdot d + 4,14 \cdot d^2$ (рис. 3.6 *b*).

Сильная корреляция между шириной запрещённой зоны и структурными параметрами, такими как параметр решётки и длина связи в α -фазе CsPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$) обусловлена особенностями электронной структуры данных перовскитов. В этих

материалах максимум валентной зоны формируется преимущественно за счёт гибридизации орбиталей Pb ($6s$) и p -орбиталей X , тогда как минимум зоны проводимости в основном образован Pb ($6p$)-орбиталями. При уменьшении параметра решётки или длины связи Pb- X усиливается перекрывание орбиталей между атомами Cs и X . Это приводит к увеличению ширины зон и смещению энергетических уровней, что, в свою очередь, вызывает увеличение ширины запрещённой зоны. Напротив, увеличение длины связи ослабляет орбитальное взаимодействие, что приводит к сужению зон и уменьшению ширины запрещённой зоны.

Кроме того, наблюдаемая полиномиальная зависимость обусловлена нелинейным характером межатомных взаимодействий и структурных искажений. Изменение параметра решётки влияет не только на длины связей, но и на углы связей, а также на наклоны октаэдров в кристаллической структуре. Эти факторы приводят к нелинейному изменению степени орбитальной гибридизации, вследствие чего ширина запрещённой зоны изменяется не линейно, а подчиняется полиномиальной зависимости. Таким образом, как расширение, так и сжатие решётки вызывают сложный электронный отклик, что делает ширину запрещённой зоны высокочувствительной к тонким структурным изменениям в системах α -CsPbX₃.

На рис. 3.7 представлена расчётная зависимость ширины запрещённой зоны (E_g) γ - CsPbX₃ от ключевых структурных параметров, включая параметры решётки (a , b , c), длину связи $d(\text{Pb}-X)$ и координату y атома X . В целом, полученные результаты демонстрируют, что E_g в γ - CsPbX₃ обладает высокой чувствительностью как к указанным параметрам решётки. Результаты показывают, что E_g существенно зависит от изменений параметров решётки. Уменьшение параметров решётки (a , b , c) приводит к увеличению ширины запрещённой зоны. Зависимости E_g от параметров решётки a , b и c аппроксимированы следующими уравнениями: $E_g = 117,13 - 27,42 \cdot a + 1,63 \cdot a^2$, $E_g = 26,79 - 5,33 \cdot b + 0,28 \cdot b^2$ и $E_g = 59,84 - 9,17 \cdot c + 0,36 \cdot c^2$, соответственно. Для систем γ - CsPbX₃, аналогично α - фазе, зависимость E_g от параметров решётки

описывается полиномом второй степени. Для этих зависимостей полином второй степени обеспечивает наиболее точную аппроксимацию.

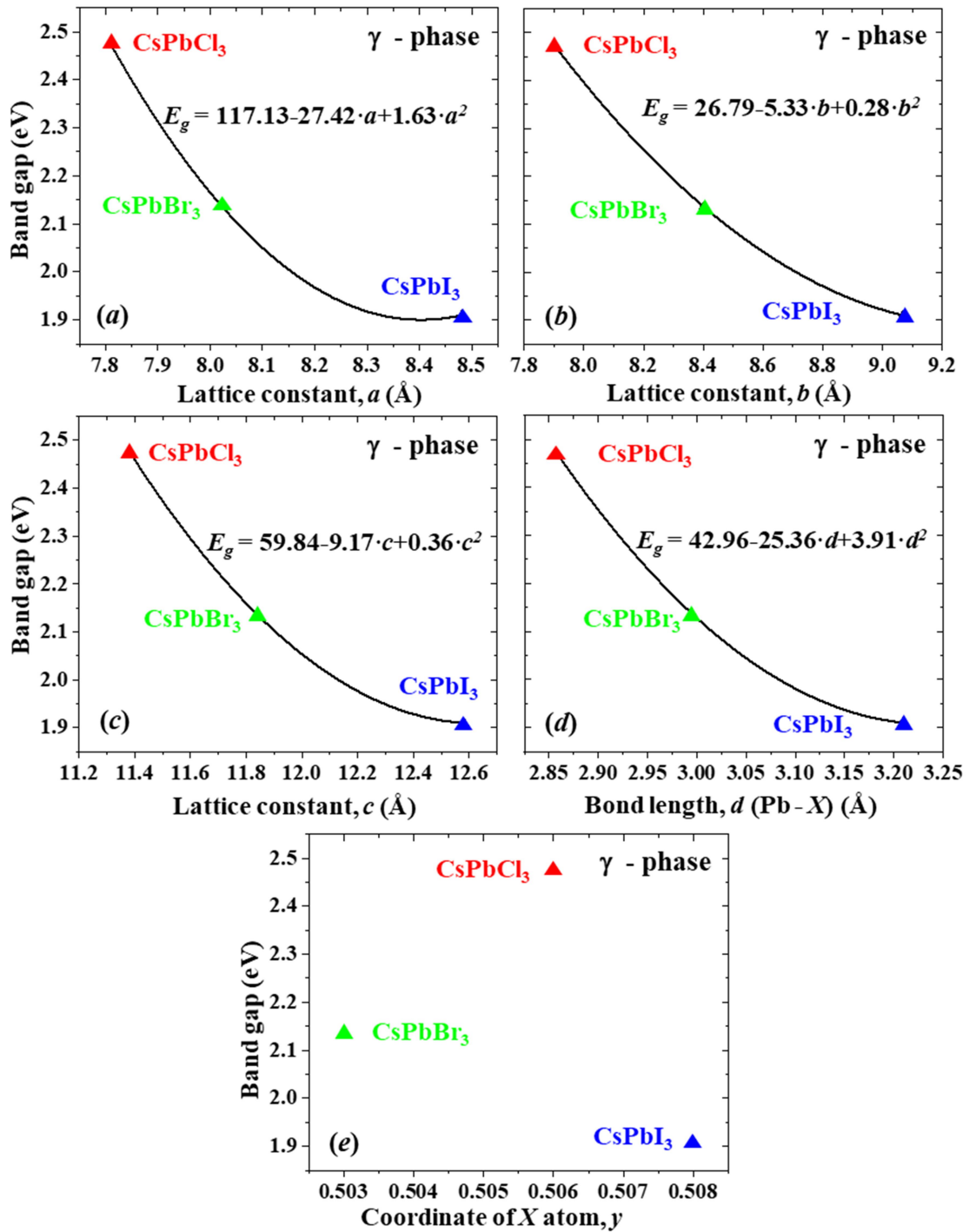


Рис. 3.7. Расчётные значения ширины запрещённой зоны γ - CsPbX_3 в зависимости от постоянной решётки (a , b , c), длины связи d (Pb-X) и координат атомов X по оси y .

Видно, что ширина запрещённой зоны (E_g) в γ -CsPbX₃ полиномиально уменьшается с ростом длины связи Pb- X аналогично поведению α -CsPbX₃. Иными словами, E_g демонстрирует сильную корреляцию с длиной связи d (Pb- X). Такая выраженная зависимость указывает на то, что формирование ширины запрещённой зоны в основном определяется структурными характеристиками материала. Ширина запрещённой зоны зависит от d (Pb- X) через полином $E_g = 42,96 - 25,36 \cdot d + 3,91 \cdot d^2$.

Кроме того, ширина запрещённой зоны демонстрирует нелинейную зависимость от координаты y атома X , что отражает влияние структурных искажений, таких как наклоны октаэдров и отклонения от идеальной симметрии. В этом случае нужно учитывать не только координаты атома X , но также наклоны октаэдров, отклонения от идеальной симметрии и угол между атомами X вместе с атомом Cs.

На рис. 3.8 представлена зависимость ширины запрещённой зоны от параметров решётки (a , b , c), длины связи d (Pb- X) и координат атомов X в δ -CsPbX₃. Результаты показывают, что E_g зависит от изменений постоянной решётки, которые влияют на длину связи d (Pb- X). Увеличение постоянной решётки a , b и c приводит к удлинению связи d (Pb- X), что сопровождается уменьшением значения ширины запрещённой зоны. Наоборот, уменьшение постоянной решётки a , b и c , вызывающее сокращение длины связи Pb- X , приводит к увеличению ширины запрещённой зоны. Для δ -CsPbX₃ систем также зависимость E_g от параметров решётки и длины связи задаётся с помощью полинома второй степени, который обеспечивает наиболее точную аппроксимацию.

Анализ рис. 3.6-3.8 выявляет выраженную зависимость E_g от структурных параметров, включая постоянные решётки и длину связи Cs- X , во всех α -, γ - и δ - фазах CsPbX₃ ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) систем. Это указывает на то, что даже незначительные изменения кристаллической структуры могут существенно влиять на электронные свойства этих перовскитных материалов.

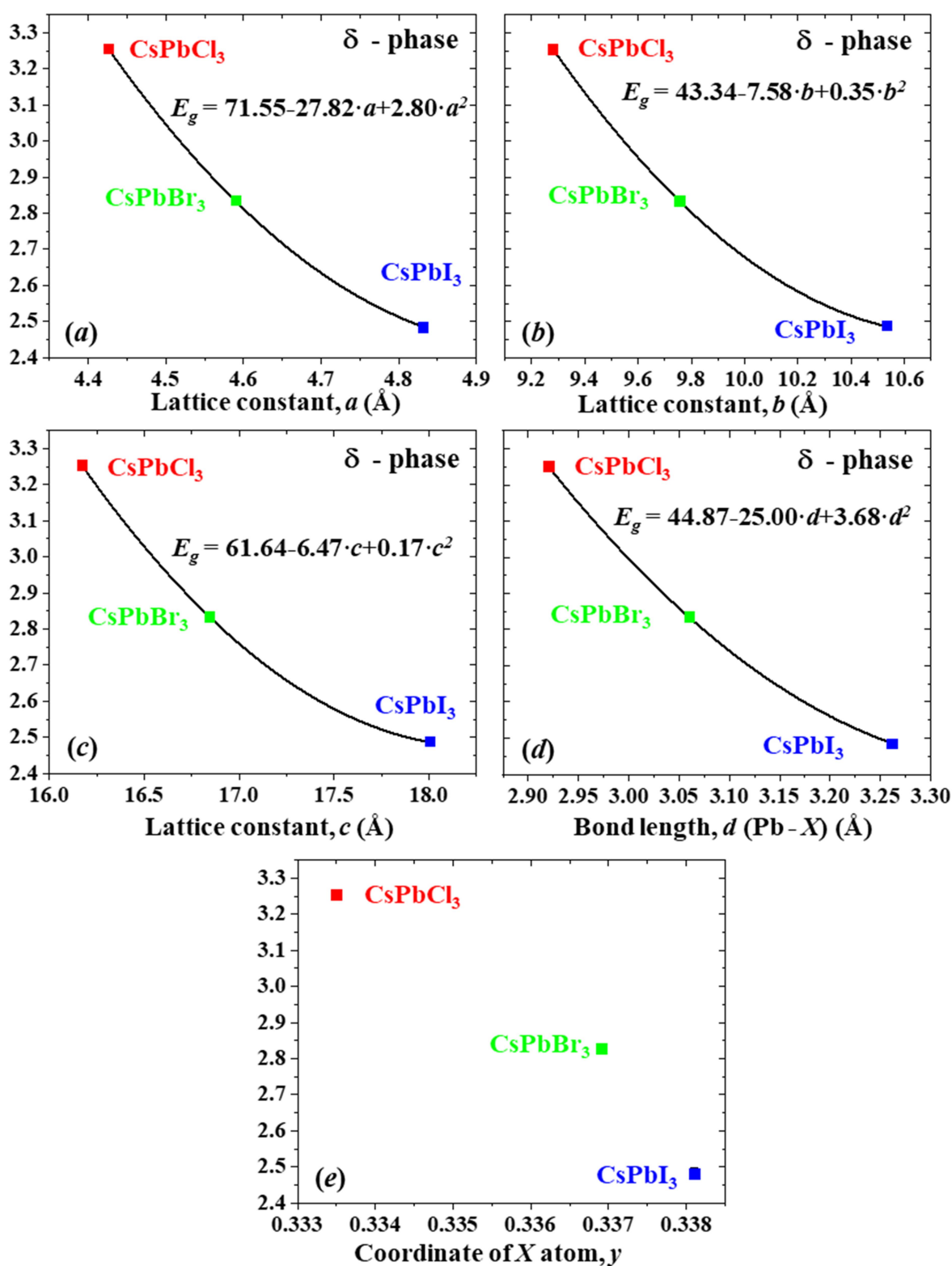


Рис. 3.8. Расчётные значения ширины запрещённой зоны δ - CsPbX_3 в зависимости от постоянной решётки (a , b , c), длины связи d (Pb- X) и координат атомов X по оси y .

Кроме того, наблюдаемые закономерности точно описываются полиномом второй степени, что подчёркивает предсказуемую и систематическую взаимосвязь между структурными искажениями и шириной запрещённой зоны. Эти результаты предоставляют ценное руководство для регулирования оптоэлектронных свойств CsPbX_3 посредством контролируемой инженерии решётки.

3.3. Взаимосвязь между геометрическими, упругими и электронными свойствами в α -, γ - и δ - фазах CsPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$) систем

Для анализа взаимосвязи между геометрическими, упругими и электронными свойствами были собраны данные о длине связи, температуре Дебая и ширине запрещённой зоны для всех фаз CsPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$), что представлены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Длина связи d (Pb - X), температура Дебая Θ_D и ширина запрещённой зоны для α -, γ - и δ - фаз CsPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$) систем.

Фаза	Система	Длина связи $d(\text{Pb}-X)$ (Å)	Температура Дебая (К)	Ширина запрещённой зоны (эВ)
α	CsPbI_3	3.14627	102.3	2.387
	CsPbBr_3	2.9513	106.4	2.602
	CsPbCl_3	2.8241	95.3	2.912
γ	CsPbI_3	3.2088	145.4	1.910
	CsPbBr_3	2.9951	-	2.137
	CsPbCl_3	2.8570	107.1	2.474
δ	CsPbI_3	3.2607	153.3	2.487
	CsPbBr_3	3.0603	149.6	2.833
	CsPbCl_3	2.9198	-	3.252

Данные таблицы 3.3 свидетельствуют об отсутствии систематической корреляции между длиной связи $d(\text{Pb}-X)$ и температурой Дебая Θ_D в α -, γ - и δ - фазах CsPbX_3 . Соответственно, систематическая корреляция между длиной связи $d(\text{Pb}-X)$ и другими упругими свойствами, такими как объёмный модуль упругости K_H , модуль сдвига G_H и модуль Юнга E , отсутствует (соответствующие данные приведены в табл. 2.10). В то время как длина связи отражает геометрическую конфигурацию кристаллической решётки, Θ_D в первую очередь определяется динамикой решётки и её колебательными характеристиками, включая атомные массы и силовые постоянные. Изменение $d(\text{Pb}-X)$ не приводит к однозначным монотонным изменениям Θ_D . Так, несмотря на увеличение длины связи при переходе от CsPbCl_3 к CsPbI_3 , соответствующие значения Θ_D не демонстрируют единой тенденции ни к увлечению, ни к уменьшению в различных фазах.

Отсутствие корреляции указывает на то, что Θ_D определяется более сложным взаимодействием факторов, выходящих за рамки простых геометрических параметров. В частности, различия в атомной массе X ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), прочности связей и жёсткости кристаллической решётки играют определяющую роль в формировании колебательных свойств. Следовательно, даже при близких значениях длины связи или их закономерном изменении Θ_D может существенно варьироваться вследствие изменений межатомных силовых констант и структурных искажений. Таким образом, параметр $d(\text{Pb}-X)$ непосредственно недостаточен для описания или прогнозирования Θ_D , что подчёркивает необходимость комплексного анализа, учитывающего как структурные, так и динамические характеристики кристаллической решётки.

Анализ данных также показывает отсутствие систематической корреляции между E_g и Θ_D в различных фазах CsPbX_3 . Это указывает на различную физическую природу данных параметров и подтверждает, что их взаимосвязь носит косвенный и несистематический характер (рис. 3.9 в).

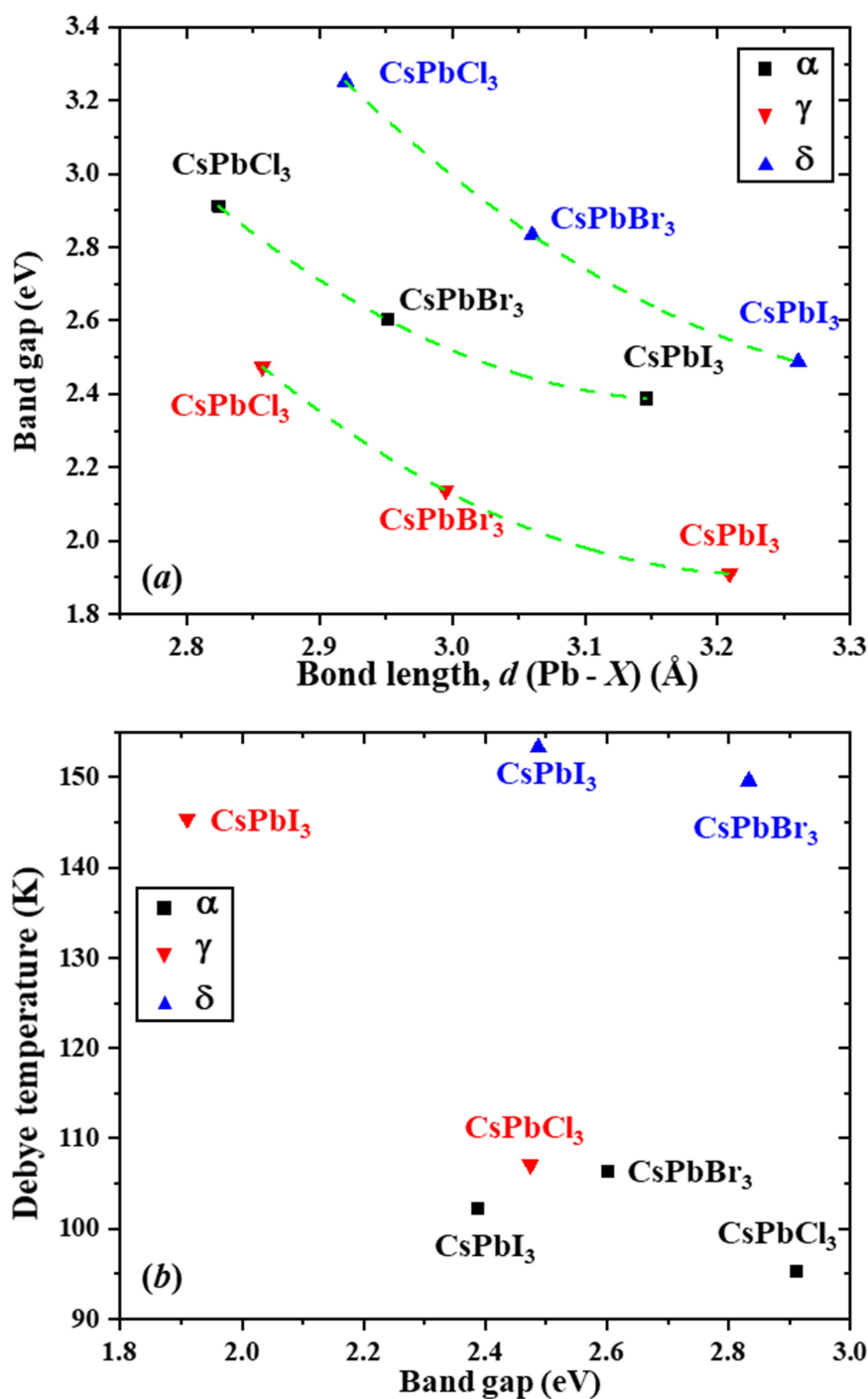


Рис. 3.9. Расчётные значения ширины запрещённой зоны (E_g) в зависимости от длины связи $d(\text{Pb-X})$ (a) и температуры Дебая Θ_D в зависимости от E_g (b) для всех фаз CsPbX₃.

Рис. 3.9 a демонстрирует чёткую и систематическую корреляцию между E_g и длиной связи $d(\text{Pb-X})$ в каждой из различных фаз CsPbX₃. В целом, рост длины связи

сопровождается уменьшением E_g , в то время как более короткие $d(\text{Pb}-X)$ соответствуют большим значениям E_g . Данная закономерность последовательно проявляется при переходе от CsPbCl_3 к CsPbI_3 в пределах каждой фазы, где увеличение длины связи, обусловленное большим ионным радиусом X , приводит к снижению перекрытия орбиталей и, как следствие, к сужению E_g .

Выявленная сильная корреляция свидетельствует о высокой чувствительности электронной структуры CsPbX_3 к изменениям локальной геометрии связей. Длина связи $d(\text{Pb}-X)$ непосредственно влияет на взаимодействие орбиталей Pb и X , определяя энергетический разрыв между ВЗ и ЗП. В результате E_g может эффективно регулироваться посредством контролируемого изменения параметров решётки и межатомных расстояний. Полученная зависимость также подтверждает применимость простых полиномиальных моделей для её точного описания, подчёркивая прогностический потенциал структурных параметров при разработке перовскитных материалов с заданными оптоэлектронными свойствами.

В целом можно заключить, что между длиной связи $d(\text{Pb}-X)$ и температурой Дебая отсутствует систематическая корреляция, что обусловлено различной физической природой этих параметров: если длина связи отражает геометрические характеристики кристаллической решётки, то температура Дебая определяется преимущественно её динамическими и колебательными свойствами. В то же время между E_g и длиной связи $d(\text{Pb}-X)$ наблюдается выраженная и устойчивая корреляция, свидетельствующая о высокой чувствительности электронной структуры к изменениям межатомных расстояний. Это подтверждает, что параметр $d(\text{Pb}-X)$ является надёжным структурным индикатором для прогнозирования и целенаправленного управления оптоэлектронными свойствами перовскитных материалов.

Вводы к главе III

1. Проведена оценка электронной структуры всех фаз CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) систем с применением различных обменно-корреляционных функционалов в расчё-

тах ТФП и определён наиболее подходящий функционал для их достоверного воспроизведения.

2. 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.

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

4. 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.

5. 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.

ОБЩИЕ ВЫВООДЫ

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 деталь-

но 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.

ДОПОЛНЕНИЕ

Исследование электронной и геометрической структуры проводилось в рамках теории функционала плотности (ТФП) [32] с использованием программного пакета VASP (Vienna *Ab-initio* Simulation Package) [35]. Оптимизация геометрии и моделирование электронной структуры рассматриваемых объектов осуществлялись с применением метода плоских присоединенных волн (PAW) [35]. Все структуры были оптимизированы до тех пор, пока максимальная сила, действующая на каждый атом, не становилась менее 0,01 эВ/Å, тогда как минимизация электронной энергии проводилась с использованием критерия сходимости самосогласованного поля, равного 10^{-6} эВ. Полуядерные электроны были учтены для атомов следующим образом: Cs ($5s^2 5p^6 6s^1$), Pb ($5d^{10} 6s^2 6p^2$), I ($5s^2 5p^5$), Br ($4s^2 4p^5$) и Cl ($3s^2 3p^5$). Для оптимизации всех структур использовались два представительных обменно-корреляционных функционала: обобщённое градиентное приближение в формулировке Пердью-Берка-Эрнцгергофа (PBE) [63], а также сильно ограниченный и корректно нормированный функционал (SCAN) [64]. Для расчёта электронной структуры применялись три функционала: SCAN, гибридный функционал HSE06 (с экранированным кулоновским потенциалом короткого радиуса действия в сочетании с обменом и корреляцией PBE) [104] и модифицированный для твёрдых тел функционал Пердью-Берка-Эрнцгергофа (PPEsol) [105]. Для α -, γ - и δ - CsPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$) использовались сетки k-точек в зоне Бриллюэна $6 \times 6 \times 6$, $4 \times 4 \times 3$ and $7 \times 3 \times 2$ соответственно, построенные по схеме Монкхорста-Пака. Для всех системы применялись расчёты с закрытыми электронными оболочками.

Список обозначений

ДФП (Density functional theory) - Теория функционала плотности.

KS-ДФП (Kohn-Sham density functional theory) - теория функционала плотности Кона-Шэма.

VASP (Vienna ab initio simulation package) - Это компьютерная программа для моделирования материалов на атомном уровне, включая расчёты электронной структуры и квантово-механическую молекулярную динамику.

ENCUT (Energy cutoff for the plane-wave basis) - Энергии отсечки в базисе плоских волн.

PAW (Plane augmented waves) - Плоские присоединенные волны.

PBE (Generalized gradient approximation) - Приближение обобщенных градиентов.

SCAN (Strongly constrained and appropriately normed) - Сильно ограниченный и корректно нормированный функционал.

HSE06 (Short-range screened-coulomb PBE exchange combined with PBE correlation) - Гибридное приближение с экранированным кулоновским потенциалом короткого радиуса действия в сочетании с обменом и корреляцией PBE.

PBEsol (Perdew-Burke-Ernzerhof revised for solids) - Функционал Пердью–Бёрка–Эрнцгергофа, модифицированный для твёрдых тел.

DOS (Density of states) - Плотность состояний.

Благодарности

Выражаю искреннюю признательность и глубокую благодарность своему научному руководителю профессору Холмирзо Холмуродову за постоянную поддержку, руководство и ценные советы, профессору Томоюко Ямамото за плодотворное и эффективное сотрудничество и коллективу Физико-технического института им. С. У. Умарова АН Республики Таджикистан.

Особо хотел, бы выразить благодарность выражаю кандидату физико-математических наук Курбониёну Мехрдоду Субхони за оказанную помощь в ходе выполнения работы и решения организационных вопросов на всех этапах подготовки диссертации.

Литература

1. Lin, R. et al. All-perovskite tandem solar cells with improved grain surface passivation // *Nature*, 2022.-V.603.-PP.73–78.
2. Chen, H. et al. Regulating surface potential maximizes voltage in all-perovskite tandems // *Nature*, 2023.-V.613.-PP.676–681.
3. Sun, N., Fu, S., Li, Y. et al. Highly stable all-perovskite tandem solar cells with targeted conversion of tin–lead surfaces // *Nature Photonics*, 2026.-V.20.-PP.273–279.
4. Jiang, Q. et al. Compositional texture engineering for highly stable wide-bandgap perovskite solar cells // *Science*, 2022.-V.378.-PP.1295–1300.
5. Zhou, J. et al. Mixed tin-lead perovskites with balanced crystallization and oxidation barrier for all-perovskite tandem solar cells // *Nature Communications*, 2024.-V.15.-Art.2324.
6. Tong, J. et al. Carrier control in Sn–Pb perovskites via 2D cation engineering for all-perovskite tandem solar cells with improved efficiency and stability // *Nature Energy*, 2022.-V.7.-PP.642–651.
7. Rong, Y., Hu, Y., Mei, A. et al. Challenges for commercializing perovskite solar cells // *Science*, 2018.-V.361.-PP.8235.
8. Correa-Baena, J. P., Saliba, M., Buonassisi, T. et al. Promises and challenges of perovskite solar cells // *Science*, 2017.-V.358.-PP.739–744.
9. Song, C., Wang, S., Dong, W. et al. Hydrothermal synthesis of iron pyrite (FeS₂) as efficient counter electrodes for dye-sensitized solar cells // *Solar Energy*, 2016.-V.133.-PP.429–436.
10. Bosio, A., Pasini, S., Romeo, N. The history of photovoltaics with emphasis on CdTe solar cells and modules // *Coatings*, 2020.-V.10.-PP.344.
11. Mufti, N., Amrillah, T., Taufiq, A. et al. Review of CIGS-based solar cells manufacturing by structural engineering // *Solar Energy*, 2020.-V.207.-PP.1146–1157.
12. Kessler, F., Rudmann, D. Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules // *Solar Energy*, 2004.-V.77.-PP.685–695.

- 13.Rech, B., Repmann, T., Van Den Donker, M. N. et al. Challenges in microcrystalline silicon based solar cell technology // *Thin Solid Films*, 2006.-V.511.-PP.548–555.
- 14.Jiang, X., Wang, F., Wei, Q. et al. Ultra-high open-circuit voltage of tin perovskite solar cells via an electron transporting layer design // *Nature Communications*, 2020.-V.11.-Art.1245.
- 15.National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiency Chart. URL: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency> (дата обращения: 26.06.2026).
- 16.Wang, Y., Lin, R., Liu, C. et al. Homogenized contact in all-perovskite tandems using tailored 2D perovskite // *Nature*, 2024.-V.635.-PP.867–873.
- 17.Nanjing University. News and Research. URL: <https://www.nju.edu.cn/en/info/1026/12251.htm> (дата обращения: 26.06.2026).
- 18.Wen, J., Hu, H., Chen, C. et al. Present status of and future opportunities for all-perovskite tandem photovoltaics // *Nature Energy*, 2025.-V.10.-PP.681–696.
- 19.Zhao, D., Yu, Y., Wang, C. et al. Low-bandgap mixed tin–lead iodide perovskite absorbers with long carrier lifetimes for all-perovskite tandem solar cells // *Nature Energy*, 2017.-V.2.-Art.17018.
- 20.Nematov, D. D., Burkhonzoda, A. S., Kurboniyon, M. S. et al. The Effect of Phase Changes on Optoelectronic Properties of Lead-Free CsSnI₃ Perovskites // *Journal of Electronic Materials*, 2025.-V.54.-PP.1634–1644.
- 21.Tanmoy Kalita, Tridip Chutia, Dhruba Jyoti Kalita. Modulation of optoelectronic properties in Cl and Br doped GUASnI₃ based perovskite solar cells: A Density Functional Theory analysis // *Materials Science and Engineering: B*, 2024.-V.301.-PP.117170.
- 22.Tridip Chutia, Dhruba Jyoti Kalita. Rational design of mixed Sn–Ge based hybrid halide perovskites for optoelectronic applications: a first principles study // *RSC Advances*, 2022.-V.12(39).-PP.25511–25519.

23. Yujing Dong, Rui Zhu, Yu Jia. Linear Relationship between the Dielectric Constant and Band Gap in Low-Dimensional Mixed-Halide Perovskites // *Journal of Physical Chemistry C*, 2021.-V.125(27).-PP.14883–14890.
24. Friesner, Richard A. Ab initio quantum chemistry: Methodology and applications // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005.-V.102(19).-PP.6648–6653.
25. G. Kresse, J. Hafner. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1994.-V.6.-PP.8245–8257.
26. Freysoldt, C., Grabowski, B., Hickel, T., Neugebauer, J., Kresse, G., Janotti, A., Van de Walle, C. G. First-Principles Calculations for Point Defects in Solids // *Reviews of Modern Physics*, 2014.-V.86(1).-PP.253–305.
27. Perdew, J. P., Ernzerhof, M., Burke, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations // *The Journal of Chemical Physics*, 1996.-V.105(22).-PP.9982–9985.
28. Hohenberg, P., Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas // *Physical Review*, 1964.-V.136(3B).-PP.B864–B871.
29. Kohn, W., Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Physical Review*, 1965.-V.140(4A).-PP.A1133–A1138.
30. Marsman, M., Grüneis, A., Paier, J., Kresse, G. Second-order Møller–Plesset perturbation theory applied to extended systems. I. Within the projector-augmented-wave formalism using a plane wave basis set // *The Journal of Chemical Physics*, 2009.-V.130(18).-PP.184103.
31. Heyd, J., Scuseria, G. E., Ernzerhof, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential // *The Journal of Chemical Physics*, 2003.-V.118(18).-PP.8207–8215.
32. Kresse, G., Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // *Computational Materials Science*, 1996.-V.6(1).-PP.15–50.

33. 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 $A_2SiF_6:Mn^{4+}$ (A = K, Rb, 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. [33 Маколаи-----11.2024]
34. Alireza Mashaghi et al., Hydration strongly affects the molecular and electronic structure of membrane phospholipids. *J. Chem. Phys.* 136, 114709 (2012)
35. G. Kresse, D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 59, 1758-1775 (1999).
36. 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. [35.06. макола].2018
37. Miyata, K., Atallah, T. L., Zhu, X.-Y. Lead Halide Perovskites: Crystal-Liquid Duality, Phonon Glass Electron Crystals, and Large Polaron Formation // *Science Advances*, 2017.-V.3.-PP.e1701469.
38. Lu, Y., Alam, F., Shamsi, J., Abdi-Jalebi, M. Doping Up the Light: A Review of A/B-Site Doping in Metal Halide Perovskite Nanocrystals for Next-Generation LEDs // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2024.-V.128(24).-PP.10084–10107.
39. Ran, C., Xiong, W., Zhong, H., Yuan, S. Understanding of Layer-Dependent Stability and Rashba Spin Splitting of Two-Dimensional Organic–Inorganic Halide Perovskites α -FABX₃ (B = Ge, Sn, and Pb; X = Cl, Br, and I) // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022.-V.126(14).-PP.6448–6455.
40. Shamsi, J., Urban, A. S., Imran, M., De Trizio, L., Manna, L. Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Post-Synthesis Modifications, and Their Optical Properties // *Chemical Reviews*, 2019.-V.119(5).-PP.3296–3348.

41. Cao, L., Liu, X., Li, Y., Li, X., Du, L., Chen, S., Zhao, S., Wang, C. Recent progress in all-inorganic metal halide nanostructured perovskites: Materials design, optical properties, and application // *Frontiers of Physics*, 2021.-V.16(3).-PP.33501.
42. Zhang, L., Zeng, Q., Wang, K. Pressure-Induced Structural and Optical Properties of Inorganic Halide Perovskite CsPbBr₃ // *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017.-V.8(16).-PP.3752–3758.
43. Cheng, L., Hu, R., Li, X., Men, Y., Liang, P., Li, J., Jia, T., Sun, Z., Feng, D. Multiscale Dynamics from Picoseconds to Milliseconds: Bridging Spin Coherence and Metastable Photocharging in CsPbX₃ Perovskite Quantum Dots // *Nano Letters*, 2025.-V.25(31).-PP.11895–11901.
44. Ding, Y., Zhang, H., Fu, H. Scalable Synthesis of CsPbX₃ Quantum Dot–Organic Hybrid Microrings for Low Threshold Lasing // *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2025.-V.16(26).-PP.6781–6786.
45. Wen, J.-R., Champ, A., Bauer, G., Sheldon, M. T. Chemical and Structural Stability of CsPbX₃ Nanorods during Postsynthetic Anion-Exchange: Implications for Optoelectronic Functionality // *ACS Applied Nano Materials*, 2024.-V.7(3).-PP.3024–3031.
46. The VASP Manual // VASP Wiki.
47. Chakrabarti, A., Lefler, B. M., Fafarman, A. T. Scaffold-Enforced Nanoscale Crystalline Order Supersedes Interfacial Interactions in Driving CsPbI₃ Perovskite Phase Stability // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022.-V.126(51).-PP.21708–21715.
48. Liu, Y., Li, Q., Zhang, W., Yang, Z., Zhao, S., Chen, W. CsPbI₃ Perovskite Quantum Dot Solar Cells with Both High Efficiency and Phase Stability Enabled by Br Doping // *ACS Applied Energy Materials*, 2021.-V.4(7).-PP.6688–6696.
49. Ding, X., Cai, M., Liu, X., Ding, Y., Liu, X., Wu, Y., Hayat, T., Alsaedi, A., Dai, S. Enhancing the Phase Stability of Inorganic α -CsPbI₃ by the Bication-Conjugated Organic Molecule for Efficient Perovskite Solar Cells // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019.-V.11(41).-PP.37720–37725.

50. Satta, J., Casu, A., Chiriu, D., Carbonaro, C. M., Stagi, L., Ricci, P. C. Formation Mechanisms and Phase Stability of Solid-State Grown CsPbI₃ Perovskites // *Nanomaterials*, 2021.-V.11(7).-PP.1823.
51. Yang, P., Ullah, S., Wang, J., Liu, L., Yang, S.-E., Xia, T., Guo, H., Chen, Y. Improving the Phase Stability of CsPbI₃ Nanocrystalline Films via Polyvinylpyrrolidone Additive Engineering for Photodetector Application // *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2021.-V.54(20).-PP.205501
52. Рахмонов Х.Р., Имом М.Ш., Курбониён М.С. Фазовая устойчивость соединения CsPbX₃ (X = I, Br, 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.
53. Zhao, B., Jin, S.-F., Huang, S., Liu, N., Ma, J.-Y., Xue, D.-J., Han, Q., Ding, J., Ge, Q.-Q., Feng, Y., Hu, J.-S. Thermodynamically Stable Orthorhombic γ -CsPbI₃ Thin Films for High-Performance Photovoltaics // *Journal of the American Chemical Society*, 2018.-V.140.-PP.11716–11725.
54. Tai, M., Lau, C. F. J., Lin, H., Wang, Z. Advances in Phase Stability of Cesium Lead Halide Perovskites // *Solar RRL*, 2020.-V.4(12).-PP.e2000213.
55. Schryver, S., Lamichhane, A. Temperature-Driven Structural Phase Transitions in CsPbBr₃ // *Solid State Communications*, 2023.-V.371.-PP.115237.
56. Krieg, F., Ochsenbein, S. T., Yakunin, S., Ten Brinck, S., Aellen, P., Süess, A., Clerc, B., Guggisberg, D., Nazarenko, O., Shynkarenko, Y., Kumar, S., Shih, C. J., Infante, I., Kovalenko, M. V. Colloidal CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) Nanocrystals 2.0: Zwitterionic Capping Ligands for Improved Durability and Stability // *ACS Energy Letters*, 2018.-V.3(3).-PP.641–646.
57. Jin, H., Zeng, Y. J., Steele, J. A., et al. Phase Stabilization of Cesium Lead Iodide Perovskites for Use in Efficient Optoelectronic Devices // *NPG Asia Materials*, 2024.-V.16.-PP.24.

58. Rodová, M., Brožek, J., Knížek, K., et al. Phase Transitions in Ternary Caesium Lead Bromide // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003.-V.71.-PP.667–673.
59. Marstrander, A., Møller, C. K. The Structure of White Cesium Lead (II) Bromide, CsPbBr_3 // *Matematisk-fysiske Meddelelser*, 1966.-V.35(5).-PP.1–60.
60. Giorgi, G., Yamashita, K. Zero-Dimensional Hybrid Organic–Inorganic Halide Perovskite Modeling: Insights from First Principles // *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016.-V.7(5).-PP.888–899.
61. Jeon, S., Jung, M.-C., Ahn, J., Woo, H. K., Bang, J., Kim, D., Lee, S. Y., Woo, H. Y., Jeon, J., Han, M. J., Paik, T., Oh, S. J. Post-Synthetic Oriented Attachment of CsPbBr_3 Perovskite Nanocrystal Building Blocks: From First Principle Calculation to Experimental Demonstration of Size and Dimensionality (0D/1D/2D) // *Nanoscale Horizons*, 2020.-V.5(6).-PP.960–970.
62. Even, J., Katan, C. Ab Initio and First Principles Studies of Halide Perovskites // *Halide Perovskites*, 2018.-PP.25–53.
63. Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., Zhou, X., Burke, K. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces // *Physical Review Letters*, 2008.-V.100.-PP.136406.
64. Sun, J., Ruzsinszky, A., Perdew, J. P. Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional // *Physical Review Letters*, 2015.-V.115.-PP.036402.
65. α - CsPbI_3 , ht (CsPbI_3 ht, $T = 663$ K) Crystal Structure // *PAULING FILE Multinaries Edition*, 2022.
66. Zhao, B., Jin, S.-F., Huang, S., Liu, N., Ma, J.-Y., Xue, D.-J., Han, Q., Ding, J., Ge, Q.-Q., Feng, Y., Hu, J.-S. Thermodynamically Stable Orthorhombic γ - CsPbI_3 Thin Films for High-Performance Photovoltaics // *Journal of the American Chemical Society*, 2018.-V.140.-PP.11716–11725.
67. Liu, D., Shao, Z., Li, C., Pang, S., Yan, Y., Cui, G. Structural Properties and Stability of Inorganic CsPbI_3 Perovskites // *Small Structures*, 2021.-V.2.-PP.2000089.

68. Cottingham, P., Brutchey, R. L. Depressed Phase Transitions and Thermally Persistent Local Distortions in CsPbBr₃ Quantum Dots // Chemistry of Materials, 2018.-V.30(19).-PP.6711–6716.
69. Møller, C. K. The Structure of Perovskite-like Cæsium Plumbo Trihalides // Munksgaard, 1959.-PP.27.
70. Linaburg, M. R., McClure, E. T., Majher, J. D., Woodward, P. M., Bernasconi, A., Malavasi, L. Understanding Octahedral Tilting in Lead Halide Perovskites // Chemistry of Materials, 2017.-V.29(8).-PP.3507–3514.
71. Kurboniyon, M. S., Lou, B. B., Zafari, U., Rahimi, F., Srivastava, A. M., Yamamoto, T., Brik, M. G., Ma, C. G. First-Principles Study of Geometric and Electronic Structures, and Optical Transition Energies of Mn⁴⁺ Impurity Ions: K₂SiF₆ as a Prototype // Journal of Luminescence, 2023.-V.263.-PP.120103
72. 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.
73. Wang, V., Xu, N., Liu, J. C., Tang, G., Geng, W. T. VASPKIT: A User-Friendly Interface Facilitating High-Throughput Computing and Analysis Using VASP Code // Computer Physics Communications, 2021.-V.267.-PP.108033.
74. Nielsen, O. H., Martin, R. M. First-Principles Calculation of Stress // Physical Review Letters, 1983.-V.50.-PP.697–700.
75. Mouhat, F., Coudert, F.-X. Necessary and Sufficient Elastic Stability Conditions in Various Crystal Systems // Physical Review B, 2014.-V.90.-PP.224104.
76. Patil, S. K. R., Khare, S. V., Tuttle, B. R., Bording, J. K., Kodambaka, S. Mechanical Stability of Possible Structures of PtN Investigated Using First-Principles Calculations // Physical Review B, 2006.-V.73.-PP.104118.
77. Grimvall, G., Magyari-Köpe, B., Ozoliņš, V., Persson, K. A. Lattice Instabilities in Metallic Elements // Reviews of Modern Physics, 2012.-V.84.-PP.945–986.

78. Baur, W. H. The Geometry of Polyhedral Distortions. Predictive Relationships for the Phosphate Group // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 1974.-V.30.-PP.1195–1215.
79. Marmier, A., Lethbridge, Z. A., Walton, R. I., Smith, C. W., Parker, S. C., Evans, K. E. ELAM: A Computer Program for the Analysis and Representation of Anisotropic Elastic Properties // *Computer Physics Communications*, 2010.-V.181(12).-PP.2102–2115.
80. Gaillac, R., Pullumbi, P., Coudert, F.-X. ELATE: An Open-Source Online Application for Analysis and Visualization of Elastic Tensors // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016.-V.28(27).-PP.275201.
81. Reuss, A. Calculation of the Flow Limits of Mixed Crystals on the Basis of the Plasticity of Monocrystals // *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 1929.-V.9.-PP.49–58.
82. Voigt, W. Wechselbeziehungen zwischen zwei Tensortripeln (Elastizität und innere Reibung) // *Lehrbuch der Kristallphysik*, 1966.-PP.560–800.
83. Hill, R. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate // *Proceedings of the Physical Society Section A*, 1952.-V.65.-PP.349–354.
84. Chen, Z., Dong, L., Tang, H., Yu, Y., Ye, L., Zang, J. Direct Synthesis of Cubic Phase CsPbI₃ Nanowires // *CrystEngComm*, 2019.-V.21.-PP.1389–1396.
85. Straus, D. B., et al. Tuning the Band Gap in the Halide Perovskite CsPbBr₃ through Sr Substitution // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022.-V.14.-PP.34884–34890.
86. Sabino, S., Zhao, Z., Dalpian, M., Zunger, A. // *Physical Review B*, 2024.-V.110.-PP.035160.
87. Straus, D. B., Guo, S., Cava, R. J. Kinetically Stable Single Crystals of Perovskite-Phase CsPbI₃ // *Journal of the American Chemical Society*, 2019.-V.141(29).-PP.11435–11439.

88. Straus, D. B., Cava, R. J. Tuning the Band Gap in the Halide Perovskite CsPbBr_3 through Sr Substitution // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022.-V.14.-PP.34884–34890.
89. Straus, D. B., Guo, S., Cava, R. J., et al. Kinetically Stable Single Crystals of Perovskite-Phase CsPbI_3 // *Journal of the American Chemical Society*, 2019.-V.141(29).-PP.11435–11439.
90. Borlido, P., Schmidt, J., Huran, A. W., et al. Exchange-Correlation Functionals for Band Gaps of Solids: Benchmark, Reparametrization and Machine Learning // *npj Computational Materials*, 2020.-V.6.-PP.96.
91. Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallographica Section A*, 1976.-V.32.-PP.751–767
92. Nematov, D. D., Kholmurodov, Kh. T., Yuldasheva, D. A., Rakhmonov, Kh. R., Khokhlonov, 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.
93. Coduri, M., Shiell, T. B., Strobel, T. A., Mahata, A., Cova, F., Mosconi, E., De Angelis, F., Malavasi, L. Origin of Pressure-Induced Band Gap Tuning in Tin Halide Perovskites // *Materials Advances*, 2020.-V.1.-PP.2840–2845.
94. Mannino, G., Deretzis, I., Smecca, E., La Magna, A., Alberti, A., Ceratti, D., Cahen, D. Temperature-Dependent Optical Band Gap in CsPbBr_3 , MAPbBr_3 , and FAPbBr_3 Single Crystals // *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020.-V.11.-PP.2490–2496.
95. Rigter, S. A., Quinn, X. L., Kumar, R. E., Fenning, D. P., Massonnet, P., Ellis, S. R., Heeren, R. M. A., Svane, K. L., Walsh, A., Garnett, E. C. Passivation Properties and Formation Mechanism of Amorphous Halide Perovskite Thin Films // *Advanced Functional Materials*, 2021.-V.31.-PP.2010330.

96. Krukau, A. V., Vydrov, O. A., Izmaylov, A. F., Scuseria, G. E. Influence of the Exchange Screening Parameter on the Performance of Screened Hybrid Functionals // The Journal of Chemical Physics, 2006.-V.125.-PP.224106.
97. Burke, K., et al. Dispersion-Corrected PBEsol Exchange-Correlation Functional // Physical Review Letters, 2008.-V.100.-PP.136406.
98. Ahmad, M., Rehman, G., Ali, L., Shafiq, M., Iqbal, R., Ahmad, R., Khan, T., Jalali-Asadabadi, S., Maqbool, M., Ahmad, I. Structural, Electronic and Optical Properties of CsPbX_3 ($X = \text{Cl, Br, I}$) for Energy Storage and Hybrid Solar Cell Applications // Journal of Alloys and Compounds, 2017.-V.705.-PP.828–839.
99. Wang, X., Tian, H., Li, X., Sang, H., Zhong, C., Liu, J.-M., Yang, Y. Pressure Effects on the Structures and Electronic Properties of Halide Perovskite CsPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$) // Physical Chemistry Chemical Physics, 2021.-V.23(5).-PP.3479–3484.
100. Li, Z., Qin, Y., Dong, L., Li, K., Qiao, Y., Li, W. Elastic and Electronic Origins of Strain Stabilized Photovoltaic $\gamma\text{-CsPbI}_3$ // Physical Chemistry Chemical Physics, 2020.-V.22.-PP.14976–14984.
101. Zelenyak T.Yu., Rahmonov Kh.R., Nematov D.D., Burkhonzoda A.S., Khusenov M.A., Kholmurodov Kh.T. 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». Часть 2. Энергетика, строительство и архитектура, 2019.-PP.8-21.
102. Kholmurodov K., Rahmonov K., Qurboniyon M., Hamzin E., Erdauletov M., Nurqasimova M., Zelenyak T., Doroschkevich A., Gladishev P., Yamamoto T. Molecular Dynamics Simulations of Hybrid Halide Perovskites: The Effect of Bond Rigidity and Heating on the Structural Properties // Computer Design for New Drugs and Materials: Molecular Dynamics of Nanoscale Phenomena, 2016.-PP.91-117.
103. Рахмонов Х.Р. Оценка механической устойчивости гибридных перовскитных материалов на основе упругих констант // Состояние и перспективы развития

возобновляемой энергетики в Таджикистане: труды IV Международной конференции, 2026.-PP.169-171.

104. Naqvi, F. H., Junaid, S. B., Ko, J. H., Kim, S. H., Hwang, Y., Kim, H. J., Jeon, H. Phase Transitions, Phonon Behavior and Elastic Constants in CsPbX₃ (X = Br, Cl) Single Crystals: Experimental and Theoretical Insights // Applied Materials Today, 2026.-V.48.-PP.103082.
105. Freysoldt, C., Grabowski, B., Hickel, T., Neugebauer, J., Kresse, G., Janotti, A., Van de Walle, C. G. First-Principles Calculations for Point Defects in Solids // Reviews of Modern Physics, 2014.-V.86(1).-PP.253–305.