

СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ ПЕРОВСКІТУ CsPbBr₃: ПЕРШОПРИНЦИПНІ РОЗРАХУНКИ

М. Коваленко^{ORCID}, О. Бовгира^{ORCID}, В. Коломієць^{ORCID}
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005 Україна,
e-mail: mariya.kovalenko@lnu.edu.ua

(Отримано 01 липня 2021 р.; в остаточному вигляді — 26 жовтня 2021 р.; прийнято до друку — 03 листопада 2021 р.;
опубліковано онлайн — 18 листопада 2021 р.)

Неорганічний перовскіт бромід цезію свинцю (CsPbBr₃) — широко досліджуваний матеріал завдяки своїй потенційній можливості застосування в сонячних елементах та різних світло-випромінювальних пристроях. У цій роботі в межах теорії функціонала густини з використанням для розрахунків різних наближень для обмінно-кореляційного потенціалу досліджено структурні та електронні властивості кубічної, тетрагональної та орторомбічної кристалічних фаз перовскіту CsPbBr₃. Аналіз структурних параметрів показує, що сталі ґратки та об'єм елементарної комірки змінюються під час фазових переходів кристала CsPbBr₃ від кубічної фази до тетрагональної та орторомбічної структур. Електронні властивості перовскіту CsPbBr₃ були досліджені за допомогою оцінки зміни електронної структури та включення до розрахунків спин-орбітальної взаємодії. Результати розрахунків зонно-енергетичної структури показали, що кубічна, тетрагональна та орторомбічна кристалічні фази перовскіту мають прямі заборонені зони. Установлено, що вирішальний вплив на ширину забороненої зони тетрагональної та орторомбічної кристалічних фаз має кут нахилу октаєдрів PbBr₆ щодо осі *c*. Продемонстровано ефективність використання методу GGA(PBEsol)+U для опису електронного спектра та отримання узгодження з даними експерименту.

Ключові слова: теорія функціонала густини, ширина забороненої зони, перовскіт, електронна структура, густина станів.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.25.4701>

1. ВСТУП

Органічно-неорганічні та неорганічні перовскіти викликають значне зацікавлення в матеріалознавстві як перспективні матеріали для оптоелектронних і фотовольтаїчних пристроїв, зокрема сонячних елементів і світлодіодів [1, 2]. Дослідницький інтерес до цих сполук зумовлений передусім їхніми електричними, магнітними, п'єзоелектричними, оптичними, та магніто-резистивними властивостями [3–6]. Сонячні батареї, побудовані на основі перовскітів, демонструють ліпшу ефективність (не менше ніж на 20%) порівняно із сонячними елементами на основі телуриду кадмію та монокристалічного кремнію [7–9]. Також перовскіти демонструють великий потенціал для використання у світловипромінювальних пристроях завдяки високій квантовій ефективності фотолюмінесценції [10, 11]. Однак органічно-неорганічні галогенідні свинцеві перовскіти мають високу чутливість до кисню та вологи, що виникає через наявність у їхній структурі органічних катіонів [12, 13]. Стійкість таких світлодіодів можна підвищити, замінивши нестабільний органічний катіон на неорганічний, сприяючи розвитку стабільних високоефективних світлодіодів [14, 15].

Бромід цезію свинцю (CsPbBr₃) привертає особливу увагу, оскільки має перспективні оптичні, сцинтиляційні властивості та ліпшу хімічну стабільність порівняно з відповідними властивостями органічно-неорганічних перовскітів [16, 17]. Як й інші неорганічні перовскіти, кристали CsPbBr₃ бувають у різних кристалічних фазах за різних температур [5, 18].

Також для кубічної кристалічної фази перовскіту CsPbBr₃ експериментально визначено значення параметрів ґратки з йонними зарядами та усередненими йонними радіусами [19].

Попередні теоретичні дослідження структурних та електронних властивостей для цього перовскіту проведено з використанням емпіричного методу сильного зв'язку [20] та теорії функціонала густини (DFT) [2, 21–23]. Як відомо, точність першопринципних розрахунків сильно залежить від обмінно-кореляційного потенціалу, який використовують у розрахунках [24–28]. Серед теоретичних розрахунків у межах DFT спостерігаємо великий розкид значень ширини забороненої зони (E_g) перовскіту CsPbBr₃ у межах від 1.44 до 3.40 eV [2, 21–23, 29–31] порівняно з експериментальними значеннями, які становлять приблизно 2.3 eV [6, 32, 33] для всіх кристалічних фаз. Власне, такий розкид значень E_g і зумовлений вибором наближення для обмінно-кореляційного потенціалу, зокрема LDA, GGA(PBE), GGA(PBEsol), GGA(mBJ), GGA(umBJ) чи HSE. Для розрахунків методами LDA, GGA(PBE), GGA(PBEsol) [21–23, 29, 31, 34] спостерігаємо зменшення ширини забороненої зони порівняно з експериментальними значеннями, що типово для розрахунків електронного спектра твердих тіл з використанням згаданих вище наближень. Значення E_g , розраховані з використанням наближень GGA(mBJ), GGA(umBJ) [21, 23] та HSE [31, 35, 36], є ближчими до експериментальних значень, проте, наприклад, гібридні методи досить ресурсо- та часозатратні. Також відомим, добре апробованим методом подолання недооцінки ширини енергетичної щільності є використання наближе-



ння з поправками Габбарда (DFT+U), яке набагато менш ресурсозатратне порівняно з гібридними методами. Так, наприклад, у роботі [37] дібрано параметри Габбарда U для розрахунків електронних станів кубічної кристалічної фази перовскіту CsPbBr_3 , проте в статті не вказано кількісної характеристики отриманих параметрів. Зазначимо, що, крім відхилень по значеннях ширини забороненої зони, лише декілька теоретичних досліджень описують усі кристалічні фази CsPbBr_3 , що так само ускладнює порівняння тенденції зміни E_g під час переходу від однієї кристалічної фази до іншої. Дискусійним залишається також вибір просторової групи симетрії для моделювання структури тетрагональної кристалічної фази. У роботі [23] проведено розрахунки для тетрагональної кристалічної фази з просторовою групою симетрії $P4mm$, тоді як у статті [29] розрахунки проводять для цієї фази з симетрією $P4/mbm$, а у роботі [21] взагалі не вказано груп симетрій кристалічних фаз, використаних для розрахунків. Також у статті [23] проведено огляд теоретично розрахованих значень ширини забороненої зони, які отримали інші автори, проте цей огляд містить багато невідповідностей між методом розрахунку та значенням E_g .

У цій статті подано результати першопринципного дослідження структурних й електронних властивостей кубічної, тетрагональної та орторомбічної кристалічних фаз перовскіту CsPbBr_3 , проведених у межах теорії функціонала густини з використанням різних наближень для обмінно-кореляційного потенціалу. Метою дослідження було доповнити вже наявні теоретичні результати, які різняться між собою, особливо для тетрагональної кристалічної фази, та продемонструвати ефективність використання низькоресурсозатратного наближення з поправками Габбарда для вивчення таких перовскітних сполук. Також наші розрахунки покликані проаналізувати тенденції зміни ширини забороненої зони під час переходу в різні кристалічні фази та показати можливість відображення температурозалежних експериментальних даних для різних кристалічних фаз перовскіту CsPbBr_3 .

II. МОДЕЛІ ТА МЕТОДИКА РОЗРАХУНКІВ

Першопринципні розрахунки в межах теорії функціонала густини проведено з використанням різних наближень для обмінно-кореляційного потенціалу: узагальненого градієнта (GGA) в параметризації Пердю-Бурке-Ернзергофа (PBE), за схемою Пердю-Бурке-Ернзергофа, модифікованою для твердих тіл (PBEsol) та з поправками Габбарда (GGA (PBE)+U, GGA (PBEsol)+U), і гібридного потенціалу V3LYP, успішно імплементованих у програмний пакет Quantum-Espresso [38]. Валентні хвильові функції розширені в плоскохвильовий базис, гранична енергія при цьому становила 60 Ry. Зона Брілюєна представлена за допомогою набору k -точок $6 \times 6 \times 6$ для кубічної, $5 \times 5 \times 4$ для тетрагональної і $2 \times 1 \times 2$ для орторомбічної кристалічних фаз CsPbBr_3 , згене-

рованих за схемою Монкроста і Пака [39]. Також під час розрахунків для опису електрон-йонної взаємодії обрано ультрам'які псевдопотенціали, що описують електронні конфігурації $5s^25p^66s^1$ для атомів Cs, $5d^{10}6s^26p^2$ для атомів Pb і $4s^24p^5$ для атомів Br. Поправку Габбарда зі значенням $U = 5$ eV використано для $4p$ -станів атома Br відповідно до схеми, запропонованої в роботі [40].

Одним із релятивістських ефектів є спин-орбітальна взаємодія (spin-orbit coupling, SOC), яка спричиняє поправки в енергії станів сполуки, що містить важкі атоми. Оскільки розглянутий у роботі перовскіт містить у своїй структурі важкий атом свинцю, то ефект SOC був включений до DFT-розрахунків для точного опису зонних структур.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За високої температури ($> 130^\circ\text{C}$) перовскіти CsPbBr_3 кристалізуються в кубічній структурі (група симетрії $Pm\bar{3}m$) [41], у якій формується октаедричний комплекс PbBr_6 з атомом Pb в центрі та шістьма атомами Br навколо, атоми Cs розміщуються у вершинах куба, як показано на рис. 1,а (модель структури містить одну формульну одиницю в елементарній комірі). За кімнатної температури CsPbBr_3 кристалізується в орторомбічній просторовій групі (група симетрії $Pnma$) [32], приймаючи спотворену перовскітну структуру, де октаедри PbBr_6^{4-} нахилени щодо ортогональної геометрії ідеальної перовскітної структури (рис. 1,б, чотири формульні одиниці в елементарній комірі). У ділянці $88^\circ\text{C} < T < 130^\circ\text{C}$ виникає структурне спотворення, що зумовлює перехід у тетрагональну кристалічну фазу, яку ідентифікують різними просторовими групами симетрії: $P4/mbm$ [18, 32, 42], $I4/mcm$ [43, 44], $P4mm$ [23, 45]). Однак у роботах [34, 43, 44] обґрунтовано енергетичну вигідність тетрагональної фази з просторовою групою симетрії $I4/mcm$ порівняно з іншими, і в [34, 44] вказано, що моделювання власне структури з такою симетрією відповідає експериментальним даним. Тому для наших розрахунків ми обрали тетрагональну кристалічну фазу CsPbBr_3 з $I4/mcm$ -симетрією (рис. 1 в, чотири формульні одиниці в елементарній комірі).

Із використанням різних наближень для обмінно-кореляційного потенціалу з метою розрахунку електронних властивостей кубічної, тетрагональної та орторомбічної кристалічних фаз перовскіту CsPbBr_3 спершу оптимізовано структури для всіх кристалічних фаз для пошуку рівноважних параметрів ґратки, довжини зв'язків та кутів між зв'язками.

У таблиці 1 наведено розраховані параметри та об'єм ґратки для кубічної, тетрагональної та орторомбічної кристалічних фаз CsPbBr_3 ; для порівняння наведені експериментальні дані для цих кристалічних фаз.

Розраховані параметри ґратки для всіх кристалічних фаз перовскіту CsPbBr_3 з використанням методів GGA(PBE) і GGA(PBE)+U є більшими

порівняно з отриманими експериментально (див. табл. 1). Використання наближення GGA(PBEsol) та GGA(PBEsol)+U дає результати, найближчі до експериментальних порівняно з отриманими іншими методами. Для повноти дослідження структурної орієнтації в кристалічних фазах CsPbBr₃ також розраховані довжини зв'язку між атомами та кути між зв'язками в кристалах, які наведені в таблиці 2.

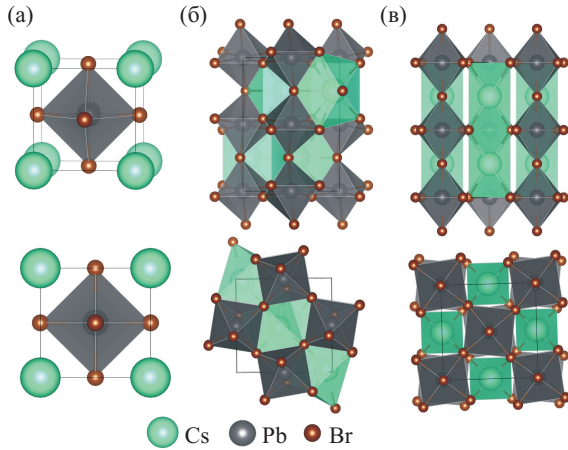


Рис. 1. Кристалічна структура кубічної (а), орторомбічної (б) та тетрагональної (в) фаз перовскіту CsPbBr₃

Fig. 1. Crystal structure of cubic (a), orthorhombic (b) and tetragonal (c) phases of CsPbBr₃ perovskite

Для кращого розуміння властивостей зв'язування в досліджуваних кристалічних фазах перовскіту CsPbBr₃ ми також проаналізували заселеності орбіталей за Маллікеном для всіх йонів в елементарній комірці. Розрахунки заселеностей орбіталей за Маллікеном описують ступінь перенесення заряду між катіонами та аніонами та тип зв'язку після зв'язування між йонами. Позитивні та негативні значення атомної заселеності репрезентують атоми, що втрачають й, відповідно, отримують електрони. Додатне значення заселеності зв'язку характерне для ковалентного типу зв'язку і, навпаки, від'ємне значення заселеності зв'язків — для йонного типу зв'язку. У таблиці 3 наведено розраховані значення перенесення заряду $q(e)$ для всіх йонів кубічної, тетрагональної та орторомбічної кристалічних фаз перовскіту CsPbBr₃, розраховані з використанням різних наближень. Як видно з таблиці 3, значення заряду для катіона Cs⁺ для всіх кристалічних фаз CsPbBr₃ зменшується від 0.69 до 0.39e за використання методу GGA(PBEsol)+U під час переходу від кубічної до орторомбічної фази, що вказує на те, що йони цезію втрачають електрони. Для катіона Pb²⁺ значення перенесення заряду зростає від 0.72 до 0.97e під час переходу від кубічної до орторомбічної фази.

Що стосується аніона Br⁻, то значення перенесення заряду перебуває в діапазоні -0.41 — -0.45e і незначно зменшується під час переходу від кубічної до орторомбічної кристалічної фази. Порівнявши між собою значення перенесення заряду для всіх йонів

та довжин зв'язку між йонами (табл.2) перовскіту CsPbBr₃, можемо зробити висновок, що зв'язок між Pb²⁺ і Br⁻ має сильніший ковалентний характер, ніж зв'язок між Cs⁺ і Br⁻, оскільки довжина зв'язку Pb-Br набагато менша, ніж Cs-Br. Аналогічну ситуацію з перенесенням заряду спостерігаємо й під час розрахунків із використанням інших наближень.

CsPbBr ₃	Параметри			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (? ³)
GGA (PBE)				
Кубічна фаза	5.995			215.496
Тетрагональна фаза	8.327		12.142	841.913
Орторомбічна фаза	8.494	11.873	8.353	842.394
GGA (PBEsol)				
Кубічна фаза	5.867			201.954
Тетрагональна фаза	8.108		11.906	782.696
Орторомбічна фаза	8.346	11.499	8.163	783.408
GGA (PBE)+U				
Кубічна фаза	5.977			213.480
Тетрагональна фаза	8.285		12.140	833.370
Орторомбічна фаза	8.516	11.870	8.278	836.756
GGA (PBEsol)+U				
Кубічна фаза	5.867			201.971
Тетрагональна фаза	8.104		11.878	780.106
Орторомбічна фаза	8.341	11.599	8.086	782.271
B3LYP				
Кубічна фаза	5.871			202.384
Тетрагональна фаза	8.208		11.906	802.122
Орторомбічна фаза	8.346	11.499	8.163	782.430
Експериментальні дані				
Кубічна фаза [46]	5.87			202.262
Тетрагональна фаза [43]	7.70		13.50	800.42
Орторомбічна фаза [32]	8.244	11.735	8.198	793.1

Табл. 1. Порівняння параметрів ґратки та об'єму ґратки для кубічної (одна формульна одиниця в елементарній комірці), тетрагональної (чотири формульні одиниці в елементарній комірці) та орторомбічної (чотири формульні одиниці в елементарній комірці) фаз кристала CsPbBr₃, розрахованих з використанням різних наближень та отриманих експериментально

Table 1. Comparison of lattice parameters and lattice volume for cubic(one formula unit per unit cell), tetragonal (four formula unit per unit cell) and orthorhombic (four formula unit per unit cell) phases of CsPbBr₃ crystal, calculated using different approximations and obtained experimentally

Параметри	Кубічна фаза		Тетрагональна фаза		Орторомбічна фаза	
GGA (PBE)						
Довжина зв'язку (Å)	Pb-Br	2.998	Pb-Br1	3.028	Pb-Br1	3.06
	Cs-Br	4.239	Pb-Br2	3.035	Pb-Br2	3.09
	Cs-Pb	5.192			Cs-Pb	5.28
Кут між зв'язками (°)	Cs-Br-Br	60.0	Cs-Br-Br	61.80	Cs-Br1-Br2	47.94
	Br-Pb-Br	90.0	Br-Pb-Br	90.0	Br1-Pb-Br2	89.38
	Pb-Cs-Br	35.26	Pb-Cs-Br1	35.32	Pb-Cs-Br1	90.67
			Pb-Cs-Br2	35.59		
	Pb-Br-Pb	180	Pb-Cs-Br3	36.10	Pb-Cs-Br2	85.60
			Pb-Br-Pb	151.98	Pb-Br-Pb	156.17
GGA (PBEsol)						
Довжина зв'язку (Å)	Pb-Br	2.934	Pb-Br1	2.963	Pb-Br1	3.00
	Cs-Br	4.149	Pb-Br2	2.976	Pb-Br2	3.02
	Cs-Pb	5.081			Cs-Pb	4.85
Кут між зв'язками (°)	Cs-Br-Br	60.0	Cs-Br-Br	61.704	Cs-Br1-Br2	53.31
	Br-Pb-Br	90.0	Br-Pb-Br	90.0	Br1-Pb-Br2	89.66
	Pb-Cs-Br	35.264	Pb-Cs-Br1	35.30	Pb-Cs-Br1	91.14
			Pb-Cs-Br2	35.65		
	Pb-Br-Pb	180	Pb-Cs-Br3	36.29	Pb-Cs-Br2	87.40
			Pb-Br-Pb	150.66	Pb-Br-Pb	153.14
GGA (PBE)+U						
Довжина зв'язку (Å)	Pb-Br	2.992	Pb-Br1	3.024	Pb-Br1	3.048
	Cs-Br	4.232	Pb-Br2	3.035	Pb-Br2	3.084
	Cs-Pb	5.183			Cs-Pb	4.965
Кут між зв'язками (°)	Cs-Br-Br	60.0	Cs-Br-Br	61.76	Cs-Br1-Br2	52.78
	Br-Pb-Br	90.0	Br-Pb-Br	90.0	Br1-Pb-Br2	90.02
	Pb-Cs-Br	35.26	Pb-Cs-Br1	35.31	Pb-Cs-Br1	88.53
			Pb-Cs-Br2	35.64		
	Pb-Br-Pb	180	Pb-Cs-Br3	36.23	Pb-Cs-Br2	108.09
			Pb-Br-Pb	151.18	Pb-Br-Pb	154.62
GGA (PBEsol)+U						
Довжина зв'язку (Å)	Pb-Br	2.936	Pb-Br1	2.959	Pb-Br1	2.983
	Cs-Br	4.152	Pb-Br2	2.971	Pb-Br2	3.013
	Cs-Pb	5.085			Cs-Pb	4.678
Кут між зв'язками (°)	Cs-Br-Br	60.0	Cs-Br-Br	61.72	Cs-Br1-Br2	52.54
	Br-Pb-Br	90.0	Br-Pb-Br	90.0	Br1-Pb-Br2	90.41
	Pb-Cs-Br	35.26	Pb-Cs-Br1	35.30	Pb-Cs-Br1	90.14
			Pb-Cs-Br2	35.30		
	Pb-Br-Pb	180	Pb-Cs-Br3	36.27	Pb-Cs-Br2	90.12
			Pb-Br-Pb	150.72	Pb-Br-Pb	153.76

Табл. 2. Довжини зв'язків та кути між зв'язками для кубічної, тетрагональної та орторомбічної фаз CsPbBr₃, розраховані з використанням різних наближень

Table 2. Bond lengths and bond angles for cubic, tetragonal, and orthorhombic phases of CsPbBr₃ calculated using different approximations

Для отримання детальної інформації про електронну структуру кубічної, тетрагональної та орторомбічної кристалічних фаз перовскіту CsPbBr₃ розраховано зонно-енергетичні діаграми та розподіли густини станів із використанням різних наближень для обмінно-кореляційного потенціалу, зокрема GGA(PBE), GGA(PBEsol), GGA(PBE)+U, GGA(PBEsol)+U і V3LYP. Зонно-енергетичні діа-

грами для кубічної, тетрагональної та орторомбічної кристалічних фаз CsPbBr₃ описано вздовж високосиметричних точок першої зони Бріллюе-на: X→R→M→Γ→R, Z→A→M→Γ→Z→R→X→Γ та Γ→Z→T→Y→S→X→U→R відповідно, і рівень Фермі розміщується у вершині валентної зони (ВВЗ) на рівні 0 eV для всіх наближень.

CsPbBr ₃	Іон	GGA	GGA	GGA	GGA	B3LYP
		(PBE)	(PBEsol)	(PBE)+U	(PBEsol)+U	
q(e)						
Кубічна фаза	Cs	0.48	0.43	0.58	0.52	0.69
	Pb	0.55	0.51	0.78	0.72	0.89
	Br	-0.34	-0.31	-0.45	-0.41	-0.53
Тетрагональна фаза	Cs	0.47	0.40	0.53	0.47	0.66
	Pb	0.62	0.58	0.84	0.82	0.92
	Br	-0.36	-0.33	-0.46	-0.43	-0.53
Орторомбічна фаза	Cs	0.40	0.32	0.46	0.39	0.64
	Pb	0.74	0.73	0.96	0.97	0.95
	Br	-0.38	-0.35	-0.48	-0.45	-0.53

Табл. 3. Аналіз заселеностей орбіталей за Маллікеном для кубічної, тетрагональної та орторомбічної кристалічних фаз CsPbBr₃, розрахований за допомогою різних наближеньTable 3. Mulliken population analysis for cubic, tetragonal and orthorhombic of CsPbBr₃ crystal, calculated using different approximations

Ширина забороненої зони, eV						
Метод	Кубічна фаза		Тетрагональна фаза		Орторомбічна фаза	
	Наші результати	Інші	Наші результати (з врахування φ)	Інші (група симетрії)	Наші результати (з врахування φ)	Інші
PBE	1.75	2.08 [2] 1.61 [21] 1.76 [23] 1.75 [35] 1.76 [36]	1.94 (1.73)	2.31 (<i>P4/mbm</i>)[2] 0.79 (<i>P4/mbm</i>)[21] 1.49 (<i>P4mm</i>)[23]	2.21 (2.12)	2.47 [2] 2.15 [21] 1.78 [23] 2.11 [31] 1.79 [22]
PBEsol	1.43	1.65 [23] 1.63[29] 1.44[34]	1.64 (1.36)	1.47 (<i>I4/mcm</i>) [34] 1.80 (<i>P4/mbm</i>) [29] 1.40 (<i>P4mm</i>) [23]	1.98 (1.78)	1.68 [23] 2.20 [29] 1.87 [34]
PBE+U	2.72		2.97 (2.71)		3.25 (3.17)	
PBEsol+U	2.32		2.56 (2.25)		2.87 (2.23)	
mBJ		2.26 [23]		2.22 (<i>P4mm</i>) [23]		2.44 [23]
nmBJ		2.66 [23] 2.36 [21]		2.30 (<i>P4/mbm</i>) [21] 2.35 (<i>P4mm</i>) [23]		2.58 [23] 2.23 [21]
umBJ		2.00 [23]		1.74 (<i>P4mm</i>) [23]		2.03 [23]
B3LYP	3.10		3.33		3.61	
HSE		2.63 [36] 2.35 [35]				2.60 [31]
PBE0						3.40 [31]
Екс.		2.36 [33] 2.30 [47] 2.32 [49]				2.25 [32] 2.24 [48] 2.2 [50]

Табл. 4. Порівняння розрахованих значень ширини забороненої зони (в eV) для всіх кристалічних фаз перовскіту CsPbBr₃ з даними експерименту та іншими першопринципними розрахункамиTable 4. Comparison of the calculated bandgap values (in eV) for all crystalline phases of perovskite CsPbBr₃ with experimental data and other first-principle calculations

Зонно-енергетичні діаграми для кубічної фази перовскіту CsPbBr₃ показали, що вершина валентної зони та дно зони провідності (ДЗП) розміщені в точці R (див. рис. 2,а) з прямою забороненою зоною, ширина якої становить 1.75 і 1.43 eV із використан-

ням наближень GGA(PBE) і GGA(PBEsol) відповідно (табл. 4). Для врахування впливу важкого свинцю на електронну структуру CsPbBr₃ також проведено розрахунки з включенням ефекту спин-орбітальної взаємодії. Спостерігаємо кардинальну зміну електронно-

го спектра під час включення до розрахунків ефекту SOC, який спричиняє зменшення ширини забороненої зони (0.44 і 0.33 eV відповідно). Таке зменшення значення E_g є типовим для розрахунків із урахуванням ефектів спин-орбітальної взаємодії, і отримані значення добре узгоджуються з результатами попередніх теоретичних розрахунків [33]. Триплетний стан дна зони провідності (p-орбіталь атома Pb) зазнає спин-орбітального розщеплення на чотирикратно вироджений рівень “важких” електронів $p_{3/2}$ і двократно вироджений рівень “легких” електронів $p_{1/2}$. Вершина валентної зони лише незначно зсувається вгору по енергетичній шкалі.

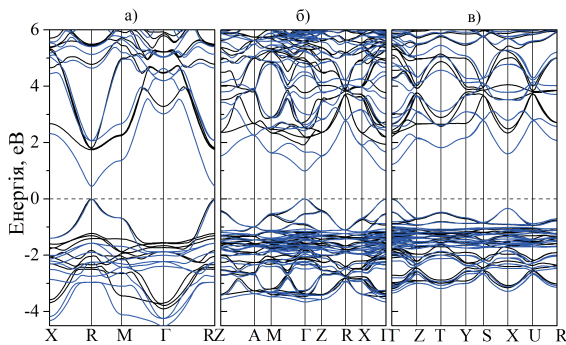


Рис. 2. Зонно-енергетична структура без (чорні лінії) та з (сині лінії) урахуванням ефекту SOC для кубічної (а), тетрагональної (б) та орторомбічної (в) кристалічних фаз перовскіту CsPbBr_3 , розрахованих методом GGA (PBE). Рівень Фермі позначений горизонтальною штриховою лінією

Fig. 2. Band-energy structure without (black line) and with (blue line) SOC effect for cube (a), tetragonal (b) and orthorhombic (c) crystalline phase of CsPbBr_3 perovskite, calculated by GGA (PBE). The Fermi level indicated by a horizontal dashed line

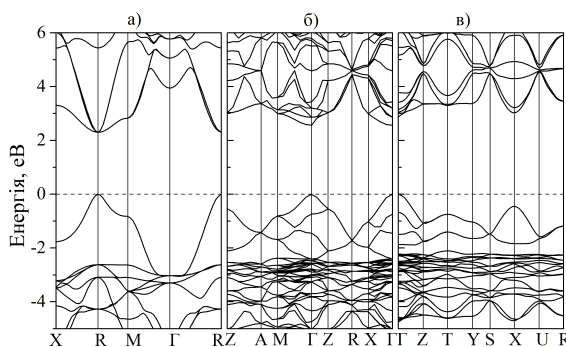


Рис. 3. Зонно-енергетична структура для кубічної (а), тетрагональної (б) та орторомбічної (в) кристалічних фаз перовскіту CsPbBr_3 , розрахованих методом GGA (PBEsol)+U. Рівень Фермі позначений горизонтальною штриховою лінією

Fig. 3. Band-energy structure for cube (a), tetragonal (b) and orthorhombic (c) crystalline phase of CsPbBr_3 perovskite, calculated by GGA (PBEsol)+U. The Fermi level indicated by a horizontal dashed line

Із урахуванням поправок Габбарда ширина забороненої зони становить 2.72 і 2.32 eV для наближень GGA (PBE)+U і GGA (PBEsol)+U (див. рис. 3,а, табл. 4) відповідно та показує добре узгодження отриманих результатів з експериментальними даними [46], особливо за використання методу GGA (PBEsol)+U. Розрахунки E_g із використанням методу V3LYP дають значення 3.10 eV, що є значно вище, ніж експериментально визначене [46].

Для тетрагональної фази кристала CsPbBr_3 (просторова група симетрії $I4/mcm$) ВВЗ та ДЗП розташовані в точці Γ (рис. 2,б) з прямими енергетичними щільностями, ширина яких становить 1.94 і 1.64 eV без урахування ефекту SOC за використання наближень GGA (PBE) і GGA (PBEsol) відповідно (табл. 4). Урахування ефекту SOC спричиняє, як і у випадку кубічної кристалічної фази, звуження забороненої зони, і значення E_g становлять 0.99 і 0.76 eV відповідно. При розрахунку електронної структури з використанням наближень GGA (PBE)+U, GGA (PBEsol)+U і V3LYP, E_g становить 2.97, 2.56 і 3.33 eV (рис. 3, табл. 4) відповідно.

На рис. 2,в зображено зонно-енергетичну діаграму, отриману для орторомбічної фази перовскіту CsPbBr_3 . Із рисунка бачимо, що ВВЗ та ДВЗ для цієї кристалічної фази розташовані в точці Γ і ширина прямої забороненої зони становить приблизно 2.21 та 1.98 eV без впливу SOC із використанням наближень GGA (PBE) і GGA (PBEsol) відповідно. Значення E_g з урахуванням ефекту SOC становить 1.22 і 1.06 eV за використання вище перелічених наближень і показують, що значення енергетичних переходів для орторомбічної фази кристала також зменшуються, як і у двох інших кристалічних фаз перовскіту CsPbBr_3 . Розрахунки електронного спектра з використанням наближень GGA (PBE)+U і GGA (PBEsol)+U, V3LYP показують, що ширина забороненої зони становить 3.25, 2.87 і 3.61 eV відповідно (рис. 3, табл. 4).

Узагальнюючи отримані результати, можемо сказати, що всі значення ширини забороненої зони зростають під час переходу від кубічної до тетрагональної і далі до орторомбічної кристалічних фаз незалежно від обраного наближення для обмінно-кореляційного потенціалу. Таку тенденцію зміни ширини забороненої зони під час переходу від кубічної до орторомбічної кристалічних фаз простежуємо і в попередніх теоретичних розрахунках [29, 34]. Зростання E_g можна пояснити збільшенням довжини зв'язку Pb–Br під час переходу від кубічної до тетрагональної і орторомбічної структур (див. табл. 2). Таке збільшення довжини зв'язку спричиняє зростання об'єму елементарної комірки, від якого безпосередньо залежить значення ширини забороненої зони. Проте експериментальні дані вказують, що ширина забороненої зони звужується під час переходу від кубічної до орторомбічної фази [51]. Теоретичні розрахунки в межах DFT не можуть відобразити температурну залежність E_g , однак у працях [29, 34, 51] зазначено, що на значення ширини забороненої зони для орторомбічної та тетрагональної кристалічних фаз визначальний вплив має

кут нахилу октаедрів PbBr₆ уздовж осі *c*. Обертання октаедрів PbBr₆ у тетрагональній кристалічній фазі спостерігали на експерименті [43].

Тому, щоб відтворити експериментальну тенденцію до зменшення значення ширини забороненої зони під час фазових переходів від кубічної до тетрагональної і далі до орторомбічної структур перовскіту CsPbBr₃, ми додатково дослідили вплив кута нахилу октаедрів PbBr₆ щодо осі *c* в тетрагональній та орторомбічних фазах перовскіту на значення E_g . Кут нахилу (φ) октаедрів визначаємо так:

$$\varphi = (180^\circ - \theta)/2, \quad (1)$$

де θ — кут між зв'язками Pb–Br–Pb (див. табл. 2).

Аналіз значень кутів між зв'язками Pb–Br–Pb показав, що для тетрагональної кристалічної фази кут нахилу октаедрів для раніше проведених розрахунків становив приблизно 14.43°, тоді як для

орторомбічної — 12.80° (див. табл. 2). Дослідження зміни ширини забороненої зони від кута нахилу октаедрів показали, що для тетрагональної кристалічної фази, наприклад, при куті нахилу 10.05° E_g становить 1.73, 1.36, 2.71 і 2.25 eV для наближень GGA(PBE), GGA(PBEsol), GGA(PBE)+U і GGA(PBEsol)+U відповідно. Для орторомбічної кристалічної фази CsPbBr₃ за зміни кута φ від 12.80° до 11.68° значення E_g зменшується до значень 2.12, 1.78, 3.17 і 2.23 eV за використання наближень GGA(PBE), GGA(PBEsol), GGA(PBE)+U і GGA(PBEsol)+U відповідно (експериментальні значення становлять 2.2–2.25 eV). На підставі проведених досліджень бачимо, що зменшення кута нахилу октаедрів спричиняє помітне зменшення ширини забороненої зони. Таку поведінку пояснюємо тим, що зі зменшенням кута нахилу октаедрів відбувається вирівнювання ланцюжка зв'язків між атомами Pb–Br–Pb (кут зв'язку Pb–Br–Pb \rightarrow 180°) і, отже, збільшується перекриття між *s*-станами атомів Pb та *p*-станами атомів Br.

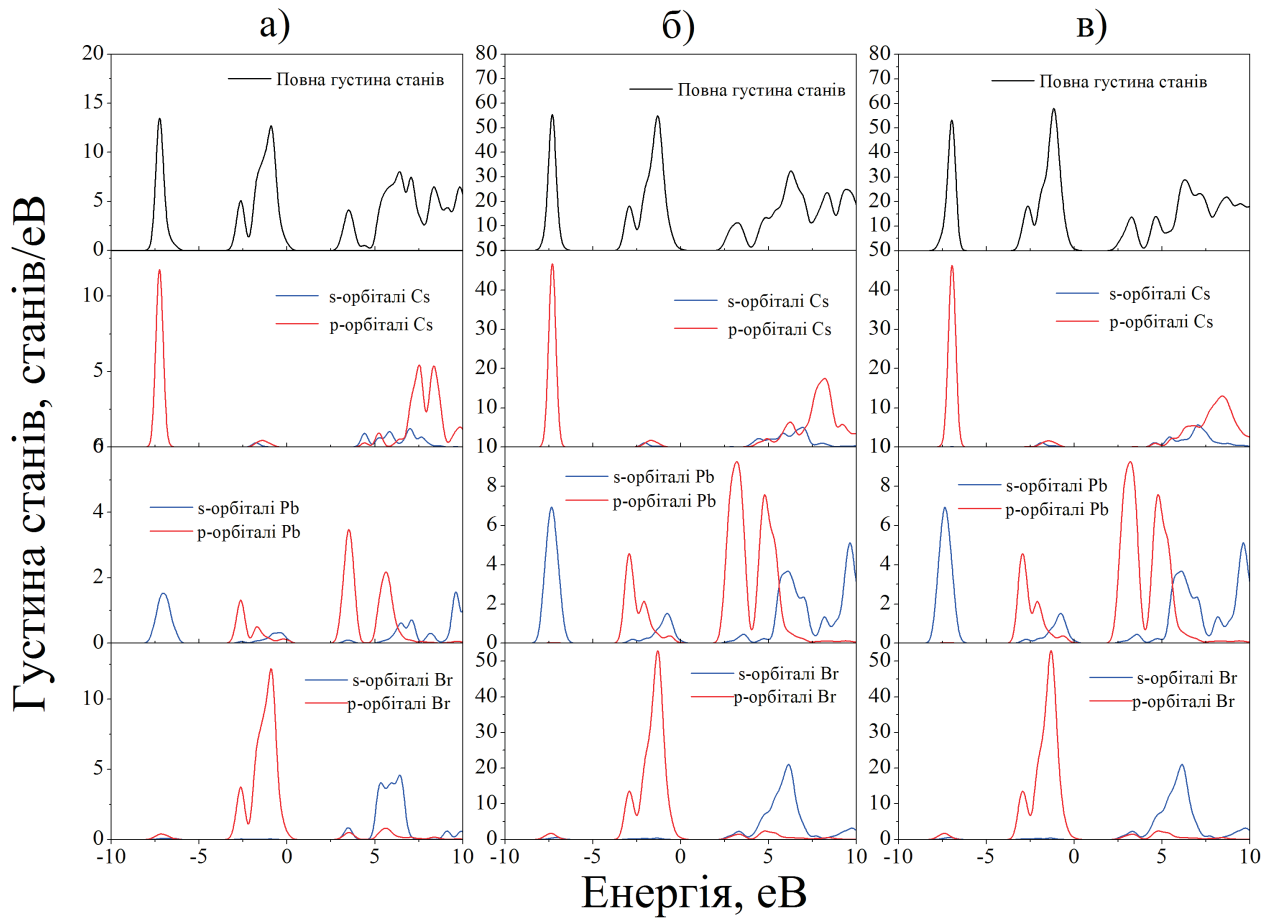


Рис. 4. Розподіли повної та парціальної густини станів для кубічної (а), тетрагональної (б) та орторомбічної (в) кристалічних фаз перовскіту CsPbBr₃, розрахованих методом GGA (PBEsol)+U

Fig. 4. The total and partial density of states for cubic (a), tetragonal (b) and orthorhombic (c) crystalline phases of CsPbBr₃ perovskite, calculated by GGA (PBEsol)+U method

IV. ВИСНОВКИ

Для детального розуміння генетичного походження зон в електронному спектрі перовскіту CsPbBr₃ розраховано розподіли повних (DOS) та парціальних (PDOS) густин станів для всіх трьох кристалічних фаз перовскіту CsPbBr₃. Розподіли DOS і PDOS побудовано для трьох кристалічних фаз перовскіту в діапазоні енергій від -10 до 10 еВ, який можна умовно розділити на три ділянки відповідно до смуг, представлених на рис. 4. Як видно з цих розподілів, для всіх трьох кристалічних фаз CsPbBr₃ притаманний подібний розподіл енергії власних станів. Першу ділянку формують напівостовні р-стани атома Cs, які під час переходу від кубічної до орторомбічної кристалічної фази утворюють вузькі смуги, розміщені глибоко по енергетичній шкалі в діапазоні від -6.5 до -6.0 еВ, і вказують на те, що ці орбіталі майже не впливають на ВВЗ або ДЗП. Також глибоко по енергетичній шкалі в діапазоні між -8.5 і -6.2 еВ для всіх кристалічних фаз можна спостерігати гібридизовані s-стани атома Pb та р-стани атома Br. В околі -13 еВ диспергують зони, пов'язані з s-орбіталами атомів Br.

Друга ділянка потрапляє вже у валентну зону в діапазоні енергій від -5.0 до 0 еВ, причому найбільший внесок спостерігається від гібридних р-орбіталей атомів Br та s-орбіталей Pb, також помітний внесок у валентну зону роблять р-стани Pb. Третя ділянка розміщується в зоні провідності в діапазонах енергій від 3.0-7.7, 2.6-7.2, та 2.9-7.4 еВ для кубічної, тетрагональної та орторомбічної кристалічних фаз кристала CsPbBr₃ відповідно. Дно зони провідності загалом формується гібридизованими станами р-орбіталей атомів Pb і невеликим внеском р-орбіталей атомів Br.

Отже, у цій статті, проведено систематичне дослідження в межах теорії функціонала густини, структурних та електронних властивостей кубічної, тетрагональної та орторомбічної фаз перовскіту CsPbBr₃ з використанням різних наближень для обмінно-кореляційного потенціалу. Для врахування впливу свинцю також розраховано зонно-енергетичну структуру з урахуванням спин-орбітальної взаємодії. Розрахунки структурних властивостей показали, що найкраще узгодження між теоретичними та експериментальними результатами отримано за використання наближень GGA (PBEsol) і GGA (PBEsol)+U. Розрахунки електронної структури показали, що кристали CsPbBr₃ мають напівпровідникові властивості з прямими забороненими зонами для всіх кристалічних фаз. Для кубічної кристалічної фази найкраще узгодження ширини забороненої зони з даними експерименту отримано за використання наближення GGA(PBEsol)+U при U=5 еВ. Установлено, що для того, щоб відтворити експериментальну тенденцію зменшення ширини забороненої зони під час переходу від кубічної до тетрагональної і орторомбічної кристалічних фаз, необхідно поряд із наближенням GGA(PBEsol)+U додатково враховувати зміну кута нахилу октаєдрів PbBr₆.

Робота виконана в межах проекту 2020.02/0130 "Багатофункціональні органічно-неорганічні магнітоелектричні, фотовольтаїчні та сцинтиляційні матеріали" (реєст. № 0120U104913) за рахунок грантової підтримки Національного фонду досліджень України.

-
- [1] G. Zhang *et al.*, Chem. Soc. Rev. **45**, 5951 (2016); <https://doi.org/10.1039/C5CS00769K>.
- [2] X. Mao *et al.*, J. Phys. Chem. C **122**, 7670 (2018); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02448>.
- [3] G. Murtaza, I. Ahmad, Phys. B: Cond. Matt. **406**, 3222 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.05.028>.
- [4] M. Zhang *et al.*, J. Cryst. Growth **484**, 37 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.12.020>.
- [5] H. Ito, H. Onuki, R. Onaka, J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 2043 (1978); <https://doi.org/10.1143/JPSJ.45.2043>.
- [6] W.-Q. Liao *et al.*, Nat. Commun. **6**, 7338 (2015); <https://doi.org/10.1038/ncomms8338>.
- [7] D.-L. Wang *et al.*, Sci. Rep. **6**, 18922 (2016); <https://doi.org/10.1038/srep18922>.
- [8] K. A. Bush *et al.*, Nat. Energy **2**, 17009 (2017); <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.9>.
- [9] P. Cuiet *et al.*, Nat. Energy **4**, 150 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0324-8>.
- [10] N. Yantara *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 4360 (2015); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b02011>.
- [11] K. Lin *et al.*, Nature **562**, 245 (2018); <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0575-3>.
- [12] M. Kulbak *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **7**, 167 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b02597>.
- [13] X. Zhang *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **9**, 4926 (2017); <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12450>.
- [14] Y. Ling *et al.*, Adv. Mater. **28**, 8983 (2016); <https://doi.org/10.1002/adma.201602513>.
- [15] Z. Wei *et al.*, Nanoscale **8**, 18021 (2016); <https://doi.org/10.1039/C6NR05330K>.
- [16] M. Kulbak, D. Cahen, G. Hodes, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 2452 (2015); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00968>.
- [17] V. B. Mykhaylyk *et al.*, Sci. Rep. **10**, 8601 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65672-z>.
- [18] M. Rodová, J. Brožek, K. Knížek, K. Nitsch, J. Therm. Anal. Calorim. **71**, 667 (2003); <https://doi.org/10.1023/A:1022836800820>.
- [19] A. S. Verma, A. Kumar, S. R. Bhardwaj, Phys. Status Solidi B **245**, 1520 (2008); <https://doi.org/10.1002/pssb.200844072>.
- [20] Y. H. Chang, C. H. Park, J. Korean Phys. Soc. **44**, 889 (2004).
- [21] M. Ahmad *et al.*, J. Alloys Compd. **705**, 828 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.147>.
- [22] R. A. Jishi, O. B. Ta, A. A. Sharif, J. Phys. Chem. C **118**, 28344 (2014); <https://doi.org/10.1021/jp5050145>.

- [23] H. M. Ghaihan, Z. A. Alahmed, S. M. H. Qaid, M. Hezam, A. S. Aldwayyan, ACS Omega **5**, 7468 (2020); <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00197>.
- [24] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **102**, 226401 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>.
- [25] B. Andriyevsky *et al.*, J. Electron. Mater. **48** (9), 5586 (2019); <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07404-2>.
- [26] I. M. Kunyo *et al.*, J. Phys. Stud. **22**, 3301 (2018); <https://doi.org/10.30970/jps.22.3301>.
- [27] A. I. Kashuba *et al.*, Appl. Nanosci., in press (2021); <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01635-0>.
- [28] M. Kovalenko *et al.*, Phys. Chem. Solid State **22**, 153 (2021); <https://doi.org/10.15330/PCSS.22.1.153-159>.
- [29] I. E. Castelli, J. M. Garcia-Lastra, K. S. Thygesen, K. W. Jacobsen, APL Mater. **28**, 081514 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4893495>.
- [30] M. G. Goesten, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **140**, 12996 (2018); <https://doi.org/10.1021/jacs.8b08038>.
- [31] B. Kang, K. Biswas, J. Phys. Chem. Lett. **9**, 830 (2018); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b03333>.
- [32] C. C. Stoumpos *et al.*, Cryst. Growth Des. **13**, 2722 (2013); <https://doi.org/10.1021/cg400645t>.
- [33] Q. A. Akkerman *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **138**, 1010 (2016); <https://doi.org/10.1021/jacs.5b12124>.
- [34] R. B. Sadok, D. Hammoutène, N. Plugaru, Phys. Status Solidi B **258**, 2000289 (2020); <https://doi.org/10.1002/pssb.202000289>.
- [35] J. Qian, B. Xu, W. Tian, Organ. Electron. **37**, 61 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.05.046>.
- [36] Ye Yuan *et al.*, Chinese Phys. B **24**, 116302 (2015); <https://doi.org/10.1088/1674-1056/24/11/116302>.
- [37] Q. Chen *et al.*, Nature **561**, 88 (2018); <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0451-1>.
- [38] P. Giannozzi *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **29**, 465901 (2017); <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>.
- [39] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [40] E. Welch, L. Scolfaro, A. Zakhidov, AIP Adv. **6**, 125037 (2016); <https://doi.org/10.1063/1.4972341>.
- [41] M. S. Kirschner *et al.*, Nat. Commun. **10**, 504 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08362-3>.
- [42] S. Hirotsu, J. Harada, M. Iizumi, K. Gesi, J. Phys. Soc. Jpn. **37**, 1393 (1974); <https://doi.org/10.1143/JPSJ.37.1393>.
- [43] R. Dos Reis *et al.*, Appl. Phys. Lett. **112**, 071901 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5017537>.
- [44] T. J. Whitcher *et al.*, NPG Asia Mater. **11**, 70 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41427-019-0170-6>.
- [45] J. Zhao *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **8**, 3115 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b01083>.
- [46] C. K. Moller, Nature **182**, 1436 (1958); <https://doi.org/10.1038/1821436a0>.
- [47] K. Heidrich *et al.*, Phys. Rev. B **24**, 5642 (1981); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.5642>.
- [48] T. Paul *et al.*, J. Mater. Chem. C **6**, 3322 (2018); <https://doi.org/10.1039/C7TC05703B>.
- [49] Y. Li *et al.*, Sol. RRL **2**, 1800164 (2018); <https://doi.org/10.1002/solr.201800164>.
- [50] O. Yaffe *et al.*, Phys. Rev. Lett. **118**, 136001 (2017); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.136001>.
- [51] G. Mannino *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **11**, 2490 (2020); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c00295>.

STRUCTURE AND ELECTRONIC PROPERTIES OF CsPbBr₃ PEROVSKITE: FIRST PRINCIPLE CALCULATIONS

M. Kovalenko, O. Bovgyra, V. Kolomiets
*Ivan Franko National University of Lviv,
 8, Kyrylo and Mefodiy St., Lviv, UA-79005, Ukraine*

In recent years, inorganic cesium lead bromide (CsPbBr₃) perovskite has been widely studied due to its potential application in light-emitting devices and solar cells. In this work, within the density functional theory framework, we performed a study of structural and electronic properties of temperature-dependent phases of the CsPbBr₃ crystal, in particular, the cubic, tetragonal, and orthorhombic phases using different approximations for the exchange-correlation functional. The analysis of structural parameters shows that the lattice constants and the volume of the unit cell change when the CsPbBr₃ crystal changes from the cubic phase to the tetragonal and orthorhombic structures. A good agreement between theoretical and experimental results is obtained using GGA(PBEsol) and GGA(PBEsol)+U approximations. The Mulliken population analysis indicates that between Cs and Br atoms there is a stronger ionic bonding and at the same time there is a stronger covalent bonding between Br and Pb atoms. The electronic structure of CsPbBr₃ perovskite was investigated by estimating the change in the electronic properties when included in the calculations of spin-orbit coupling (SOC). The results of the calculations of the band-energy structure showed that the cubic, tetragonal, and orthorhombic crystalline phases of perovskite are semiconductors and have direct bandgaps. Also, we found that the bandgap changes with a change in the phase structure. The obtained values of the bandgap for all crystalline phases of CsPbBr₃ perovskite are in good agreement with the previously obtained theoretical calculations as well as experimental data. We established that the tilting angle has a crucial effect on the bandgap width of the tetragonal and orthorhombic phases. The results of the obtained first-principle calculations show a wide temperature range of the possible use of CsPbBr₃ perovskite.

Key words: density functional theory, bandgap, perovskite, electronic structure, density of states.