ISSN 1024-588X. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 2024. Випуск 61. С. 137–155
Visnyk of the Lviv University. Series Physics. 2024. Issue 61. P. 137–155

УДК 53; 534; 539.3 DOI: https://doi.org/10.30970/vph.61.2024.137
PACS 03.65.-w, 03.75.-b, 43.00.00

Електронна енергетична структура кристалів $CsPbCl_3$:Sr

О. Бовгира, М. Коваленко, Я. Чорнодольський, О. Підгорний, П. Савшак, А. Волошиновський

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005, Львів, Україна
e-mail: oleh.bovhyra@lnu.edu.ua

Проведено розрахунки з перших принципів структурних, електронних та оптичних властивостей кристалів перовскітів $CsPbCl_3$, легованих іонами Sr^{2+}. Результати підтверджують, що легований стронцієм $CsPbCl_3$ зберігає перовскітну структуру з покращеною структурною стабільністю. Додавання домішок Sr до структури зменшує ймовірність утворення вакансій Cl у перовскітній структурі $CsPbCl_3$. Легування Sr призводить до розширення забороненої зони, що пояснюється впливом орбіталей легуючого елемента на початкову перовскітну структуру та зміщенням найменшої прямої енергетичної щілини з високосиметричної точки R до точки Г. Крім того, легування Sr поліпшує транспорт носіїв заряду та знижує енергію зв'язку екситонів, покращуючи оптичні переходи. Дослідження також виявило значні зміни в оптичних властивостях $CsPbCl_3$ після легування стронцієм. Така праця надає важливі висновки щодо потенціалу легованих перовскітів $CsPbCl_3$ для подальшого розвитку в оптоелектронних застосуваннях.

Ключові слова: перовскіт, легування, заборонена зона, енергія формування, вакансії хлору.

Вступ

Органічно-неорганічні галогенідні перовскіти привернули значну увагу завдяки своєму винятковому потенціалу для високопродуктивних перовскітних сонячних елементів і світлодіодів. Ці матеріали широко використовують як сенсори, підкладки та каталізатори у паливних елементах, а також мають великий потенціал для оптоелектронних застосувань [1, 2].

Порівняно з органічно-неорганічними гібридними перовскітами, неорганічні перовскіти на основі хлориду цезію та свинцю ($CsPbX_3$, X = Cl, Br, I) демонструють довготривалу стабільність і виняткові фотовольтаїчні й оптоелектронні властивості [3]. Такі матеріали активно досліджують завдяки їхньому великому потенціалу як іонних провідників, швидких детекторів високої енергії опромінення та оптоелектронних пристроїв [4, 5].

Серед усіх перовскітів $CsPbX_3$, $CsPbCl_3$ є напівпровідниковим матеріалом з широкою забороненою зоною (приблизно 3 еВ), який демонструє прозорість у видимому діапазоні, вузькі лінії випромінювання, високу квантову ефективність фотолюмінесценції, високу чутливість до ультрафіолетового (УФ) випромінювання та тривалу фотостабільність. Ці властивості роблять його привабливим кандидатом для застосування у світлодіодах, фотодетекторах, польових транзисторах і детекторах випромінювання [6–8].

Також важливо зазначити, що кубічна фаза кристала $CsPbCl_3$ (як і інших неорганічних перовскітів) стабільна за високих температур (понад 320 K) [9]. Така висока термостабільність кубічної фази підтверджує його міцність, що робить цей матеріал придатним для фотовольтаїчних застосувань у суворих зовнішніх умовах.

Легування довело свою ефективність як стратегія для регулювання фізичних, хімічних, електронних та оптичних властивостей напівпровідникових матеріалів, сприяючи розвитку багатофункціональних матеріалів. Легування сполук $CsPbX_3$ різними елементами вважається корисним способом поліпшення їхнього оптоелектронного відгуку (квантового виходу фотолюмінесценції та довжини хвилі випромінювання) та стабільності [10–12].

Пошук відповідного нетоксичного елемента і контроль концентрації легування для заміни токсичного Pb^{2+} є одним з основних напрямів досліджень для підвищення стабільності й ефективності перовскітів на основі цезію. Наприклад, домішки Sr^{2+} у нанокристалах перовскіту $CsPbI_3$ підвищують стабільність та оптичні властивості шляхом збільшення енергії утворення дефектів [13].

Однак механізм впливу легування на оптичні властивості в нанокристалах перовскітів є неочевидним, і загального розуміння, яке охоплює всі спостережувані ефекти, поки що немає. Треба провести більше досліджень електронної структури легованих перовскітів на основі теоретичних методів із перших принципів, що допоможе інтерпретувати наявні експериментальні дані.

Подаємо першопринципні дослідження структурних, електронних та оптичних властивостей чистих і легованих іонами Sr^{2+} монокристалів $CsPbCl_3$.

1. Методика розрахунків

Усі теоретичні розрахунки виконані у межах теорії функціонала густини (DFT), реалізованої в пакеті CASTEP на основі методів псевдопотенціалу та плоских хвиль [14]. Ми застосували параметризацію Пердью-Бурке-Ернзергофа (PBE) для узагальненого градієнтного наближення (GGA) для опису обмінно-кореляційного функціонала. Після тестів на збіжність, енергія відсікання базису плоских хвиль була встановлена на рівні 450 еВ; поріг збіжності для енергії був встановлений як 5×10^{-6} еВ/атом, а допуск для максимальної сили — 0,01 еВ/Å.

Система легованого $CsPbCl_3$ моделювалася за допомогою суперкомірки розміром $2 \times 2 \times 2$. Спочатку ми провели геометричну оптимізацію нелегованого кристала $CsPbCl_3$ з використанням ефективного алгоритму Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно. Далі атом Pb заміщався атомом Sr, і процедура оптимізації повторювалася з використанням того ж алгоритму. Взаємодії між атомним ядром і валентними електронами описували за допомогою ультрам'яких псевдопотенціалів Вандербільта. Для

інтегрування у першій зоні Бріллюена використовувалася схема Монкхорста-Пака з вибіркою k-точок $6 \times 6 \times 6$.

Усі обчислені електронні структури подані вздовж високосиметричних k-точок: X (0 0,5 0), R (0,5 0,5 0,5), M (0,5 0,5 0), Г (0 0 0) та R (0,5 0,5 0,5).

Для точнішого опису електронних спектрів було застосовано корекцію Хаббарда до наближення GGA, так званий метод GGA+U, який успішно використовували раніше для подібних матеріалів. У галоїдних перовскітах, таких як $CsPbCl_3$ або $CsPbBr_3$, валентна зона головно складається з p-орбіталей галогену. Саме ці орбіталі впливають на ширину забороненої зони (E_g) та оптичні властивості. Неврахування сильної локалізації електронів на p-орбіталях призводить до значної недооцінки ширини забороненої зони. Електрони на p-орбіталях галогену локалізованіші порівняно з іншими електронними станами (наприклад, s-орбіталями катіонів). Методи DFT з наближеннями типу GGA або LDA часто погано описують цю локалізацію через "самовзаємодію" електронів. Застосування поправок U дає змогу врахувати локалізацію електронів і коректніше описати взаємодію. Застосування поправок U для p-орбіталей галогенів забезпечує узгодження з експериментальними даними, такими як оптичні спектри та ширина забороненої зони. Емпірично підтверджено, що корекція для p-орбіталей галогенів дає підстави отримати результати, які ліпше відповідають експериментальним значенням. Застосування U лише до p-станів галогенів зменшує обчислювальні витрати порівняно з випадком, коли поправка Хаббарда враховується для багатьох орбіталей. Це забезпечує оптимальне співвідношення між точністю й ефективністю обчислень. Параметр Хаббарда вибраний на рівні 5 еВ і застосований до p-станів Cl, як у запропонованій схемі [15]. Також подібний підхід успішно використовували для інших структур перовскітів [16,17].

Кристал перовскіту $CsPbCl_3$ містить важкий атом свинцю в структурі, отже, для врахування сильного релятивістського впливу між свинцем і галогенними елементами, у розрахунку електронної структури враховано також ефект спін-орбітальної взаємодії (СОВ).

2. Результати та обговорення

2.1. Структура кристала $CsPbCl_3$:Sr

Спершу розрахунки параметрів моделі кристалічної структури були виконані для нелегованого перовскіту $CsPbCl_3$. Для спрощення в цьому дослідженні розглянута лише кубічна фаза $CsPbCl_3$, щоб зрозуміти фізичні можливості цього класу матеріалів. $CsPbCl_3$ володіє простою кубічною перовскітною структурою з просторовою групою $Pm\overline{3}m$, де Cs займають такі позиції Вайкоффа: $1b$ (0,5; 0,5; 0,5), Pb — $1a$ (0; 0; 0), а Cl — $3d$ (0; 0,5; 0) (0,5; 0; 0) (0; 0; 0,5) [18], як зображено на рис. 1, *а*.

Структура містить октаедри PbX_6 з атомом Pb у центрі, який з'єднаний із шістьма атомами Cl, а атом Cs займає кут куба (див. рис. 1, *а*). Параметри ґратки $CsPbCl_3$, отримані за допомогою різних теоретичних методів і експериментальних даних, наведено в табл. 1. Порівняння обчисленої сталої ґратки демонструє хорошу відповідність з іншими теоретичними розрахунками (див. табл. 1) і метод GGA+U дає значення, близьке до експериментального [19].

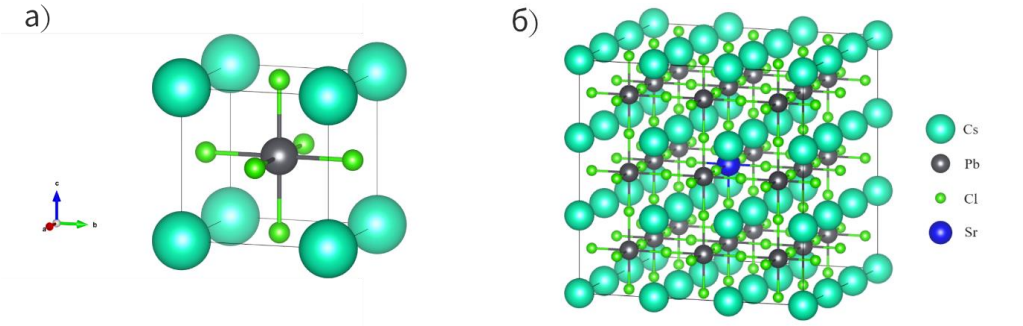

Рис. 1: *а*) Кристалічна структура кубічного $CsPbCl_3$; *б*) модель суперкомірки $2 \times 2 \times 2$ для $CsPbCl_3$:Sr
Fig. 1: *a*) Crystal structure of cubic $CsPbCl_3$; *b*) $2 \times 2 \times 2$ supercell for $CsPbCl_3$:Sr

Довжини зв'язків Pb–Cl для чистого $CsPbCl_3$, розраховані за допомогою методу GGA+U, становлять 2,853 Å, що узгоджується з іншими теоретичними дослідженнями [20, 21]. Експериментальні дослідження підтвердили стабільні перовскітні си-

Табл. 1: Оптимізовані параметри ґратки $CsPbCl_3$ порівняно з експериментальними та іншими теоретичними результатами
Table 1: Optimized lattice constants of $CsPbCl_3$ in comparison with experimental and other theoretical results

Метод	a, Å
Експеримент	5,605 [19]
LDA	5,531 [21]
GGA (PBE)	5,714
GGA+U	5,706
PBE	5,717 [20]
PBE	5,732 [22]
PBEsol	5,620 [21]
HSE	5,783 [22]
WC	5,56 [23]

стеми з концентрацією домішки Sr на рівні 10% [24, 25]. Відповідно, ми моделювали систему $CsPbCl_3$:Sr з концентрацією Sr 12,5%, як зображено на рис. 1, б. Фактор толерантності Гольдшмідта (t) та октаедричний фактор (μ) зазвичай розраховують як показники стабільності перовскітної структури ABX_3 [26]. У праці [26] запропоновано розрахунок фактора толерантності за таким виразом:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}\,(R_B + R_X)},$$

де R_A, R_B та R_X — це йонні радіуси елементів A (Cs), B (Pb або Sr) і X (Cl),

відповідно, для оцінки того, чи можуть елементи A стабілізувати склад, що має спільні октаедри BX_6. Октаедричний фактор можна використовувати для аналізу спорідненості між катіонами B підґратки аніонів X та октаедричними дірками. Перовскітна структура може утворитися, якщо значення t та μ відповідають таким умовам: $0,8 \leq t \leq 1,0$ і $0,41 \leq \mu \leq 0,7$. Якщо значення фактора толерантності додатково наближаються до 1,0, то стабільність перовскітної структури поліпшується.

Фактор толерантності та октаедричний фактор для $CsPbCl_3$ становлять 0,820 та 0,712, відповідно, тоді як для $CsPbCl_3$:Sr ці значення дорівнюють 0,823 та 0,615, відповідно. Незначне збільшення значення t свідчить про те, що структурна стабільність перовскітного кристала поліпшується після легування.

Додавання атома Sr дещо змінює параметри ґратки перовскіту $CsPbCl_3$ до 5,730 Å (GGA) і 5,722 Å (GGA+U). Отримані результати добре узгоджуються з теоретичними даними [20]. Це збільшення пов'язане зі змінами довжин зв'язків у кристалі. На відміну від чистого кристала, де всі довжини зв'язків Pb–Cl ідентичні, у $CsPbCl_3$:Sr довжини зв'язків Pb–Cl змінюються. Довжини зв'язків Sr–Cl становлять 2,859 Å (GGA+U), що дещо довше, ніж довжини зв'язків Pb–Cl у чистому кристалі. У легованих Sr кристалах $CsPbCl_3$ довжини зв'язків Pb–Cl також довші, ніж у чистих кристалах, і варіюються від 2,861 до 2,863 Å, причому найбільші зміни спостерігаються поблизу атома Sr. Подібні зміни спостерігалися в попередніх теоретичних дослідженнях перовскіту $CsPbI_3$, легованого Sr [27]. Ці варіації в довжинах зв'язків до та після легування пояснюються меншою електронегативністю Sr (0,95) порівняно з Pb (2,33).

Для підтвердження відносної стабільності легованого йонами Sr монокристала $CsPbCl_3$ ми розрахували енергії формування домішки (E_f) кристала за допомогою такого виразу:

$$E_f = E_{doped} + E_{Pb} - E_{pure} - E_{Sr},$$

де E_{doped} – це повна енергія $CsPbCl_3$:Sr; E_{Pb} – повна енергія ізольованого атома Pb; E_{pure} – повна енергія нелегованого $CsPbCl_3$; E_{Sr} – повна енергія ізольованого атома Sr. Від'ємне значення E_f свідчить про стабільний перовскіт. Розрахована енергія утворення $CsPbCl_3$:Sr становить $-1,74$ еВ, що свідчить про те, що домішка займає термодинамічно сприятливу позицію.

Для визначення впливу утворення вакансії хлору (V_{Cl}) на стабільність перовскітної структури, були додатково проведені розрахунки енергії утворення вакансії для чистих і для легованих кристалів $CsPbCl_3$.

Енергія утворення вакансії (E_{vac}) була розрахована за допомогою такого виразу:

$$E_{vac} = E_{s-vac} + E_{Cl} - E_s,$$

де E_s — це загальна енергія суперкомірки $CsPbCl_3$ без вакансії; $E_{s-\mathrm{vac}}$ — енергія суперкомірки з вакансією; E_{Cl} — $\frac{1}{2}$ загальної енергії молекули Cl_2 у газовій фазі.

Розрахунки демонструють, що енергія утворення вакансії в нелегованому перовскіті $CsPbCl_3$ становить 6,15 еВ, тоді як для Sr-легованого $CsPbCl_3$ — 7,19 еВ. В обох випадках E_{vac} має позитивне значення, що свідчить про ендотермічний процес утворення вакансії. Попередні теоретичні розрахунки підтверджують отримані результати [28].

Варто зазначити, що енергія утворення вакансії хлору в легованому перовскітному матеріалі значно більша, ніж у нелегованій структурі, що свідчить про те, що утворення вакансій V_{Cl} найбільш вірогідне в $CsPbCl_3$. Цей результат також свідчить про те, що легування атомами Sr буде перешкоджати утворенню вакансій хлору в перовскітній структурі, що є корисним для виготовлення ефективних світловипромінювальних пристроїв.

2.2. Властивості електронного спектра $CsPbCl_3$:Sr

Далі ми розрахували електронну енергетичну структуру та розподіли густини станів досліджуваних перовскітів, оскільки енергія забороненої зони є важливим параметром для оптоелектронних, фотовольтаїчних і фотоелектричних застосувань. Спочатку ми дослідили електронні властивості нелегованого $CsPbCl_3$, щоб визначити вихідні параметри для розуміння того, як легування впливає на електронні рівні.

На рис. 2 зображена зонна структура $CsPbCl_3$, розрахована за допомогою методів GGA та GGA+U. Результати розрахунків демонструють пряму заборонену зону у точці R для обох методів апроксимації (див. рис. 2). Значення ширини забороненої зони, розраховане за методом GGA, становить 2,19 еВ (рис. 2, *а*), що нижче за експериментальне значення 3,06 еВ [29]. Це заниження є відомим обмеженням розрахунків за методом GGA. Щоб виправити це, ми застосували корекцію Хаббарда до методу GGA. На рис. 2, *б* зображена зонна структура, яку отримали за допомогою методу GGA+U, у цьому випадку ширина забороненої зони становить 3,07 еВ, що добре узгоджується з експериментальними даними [29].

Для пояснення природи електронних властивостей перовскіту $CsPbCl_3$ було розраховано розподіли повної (DOS) та парціальної густини станів (PDOS). На рис. 3 зображено DOS та PDOS, отримані за допомогою методу GGA+U.

Графіки парціальної густини станів (PDOS) демонструють внесок різних станів кожного йона в зони валентного комплексу та зони провідності кристала $CsPbCl_3$. Пік поблизу -15 еВ походить від глибоких $5d$-станів свинцю (Pb). Вузький пік поблизу -8 еВ утворюється завдяки $5p$-станів цезію (Cs) (рис. 3, *а*). Максимум валентної зони у діапазоні від -5 до 0 еВ формується завдяки антизв'язуючій взаємодії між $3p$-станами хлору (Cl) та $6s$-станами свинцю (Pb). Мінімум зони провідності здебільшого утворений $6p$-станами свинцю (Pb). Піки в енергетичному діапазоні від 5 до 12 еВ зумовлені внесками від станів $5p$, $5s$ цезію (Cs) та $6s$ свинцю (Pb). Наші отримані розподіли густини станів узгоджуються з попередніми експериментальними та теоретичними результатами [2, 21, 22, 30].

Наявність іона Sr змінює електронну структуру легованого кристала. На рис. 4 зображена зонна структура Sr-легованого кристала $CsPbCl_3$, розрахована за допомогою методів GGA і GGA+U. Результати демонструють суттєві зміни в електронній структурі після легування порівняно з нелегованим кристалом. Зокрема, електронні стани в зонній структурі, які формують найменшу пряму заборонену зону, зміщуються з високосиметричної точки R до точки Γ (див. рис. 4). Ця трансформація енергетичних зон у точках високої симетрії підтверджує різні перекриття орбіталей у кристалі $CsPbCl_3$:Sr.

Значення ширини забороненої зони легованої системи становлять 2,48 еВ і 3,39 еВ

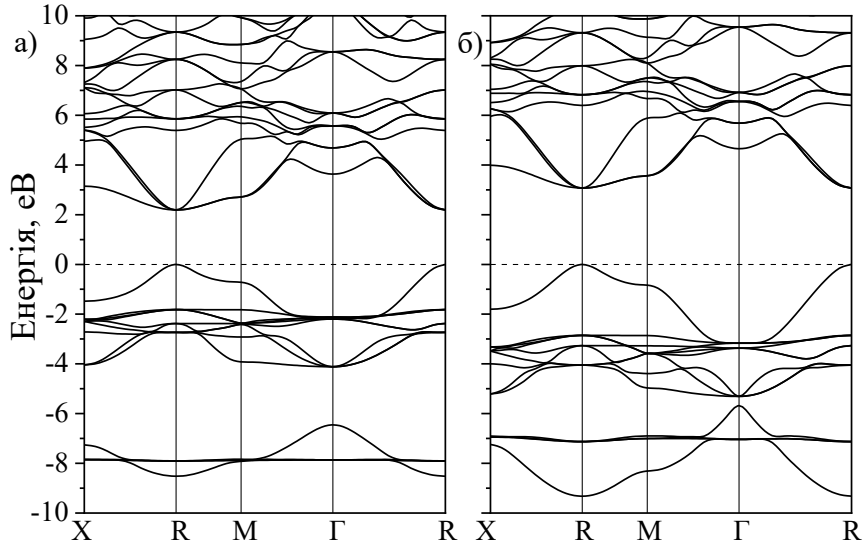

Рис. 2: Розрахована зонна структура нелегованого $CsPbCl_3$ за допомогою методів GGA (*а*) і GGA+U (*б*). Рівень Фермі позначено горизонтальною пунктирною лінією на 0 еВ
Fig. 2: The band structure of pure $CsPbCl_3$ calculated using GGA (*a*) and GGA+U (*b*). The Fermi level is indicated by a horizontal dashed line at 0 eV

за методами GGA та GGA+U, відповідно. Ці значення більші порівняно з нелегованими перовскітами. Наші результати узгоджуються з попередніми теоретичними розрахунками [20]. Також подібне розширення забороненої зони було отримано для кристала $CsPbBr_3$ після легування 2 % Sr [31].

Таке збільшення ширини забороненої зони внаслідок легування Sr не є вигідним для застосувань у сонячних елементах. Однак цей метод легування дає змогу регулювати ширину забороненої зони шляхом зміни концентрації Sr, що робить його корисним для застосувань як люмінесцентних матеріалів у широкому діапазоні видимого спектра.

Розподіли DOS і PDOS були розраховані для демонстрації впливу легування Sr на електронну структуру $CsPbCl_3$, як зображено на рис. 3, *б*. Порівняно з нелегованим перовскітом, основна структура валентної зони залишається незмінною (див. рис. 3). Основний вплив атома Sr полягає у введенні *d*-станів і незначному внеску *s*-станів Sr у зону провідності в діапазоні від 5 до 10 еВ. Після додавання атома Sr до суперкомірки порушення періодичності зменшує дестабілізацію найбільш антизв'язуючих станів у валентній зоні і знижує максимум валентної зони по енергії. Протилежна ситуація спостерігається для зони провідності: порушення періодичності після легування підвищує мінімум зони провідності, оскільки порушується зв'язувальна взаємодія між сусідніми орбіталями. Ці комбіновані ефекти збільшують ширину забороненої зони для Sr-легованого $CsPbCl_3$.

Крім того, ми дослідили вплив спін-орбітальної взаємодії (СОВ) на зонну структуру нелегованих і Sr-легованих перовскітів $CsPbCl_3$ через наявність атомів Pb у

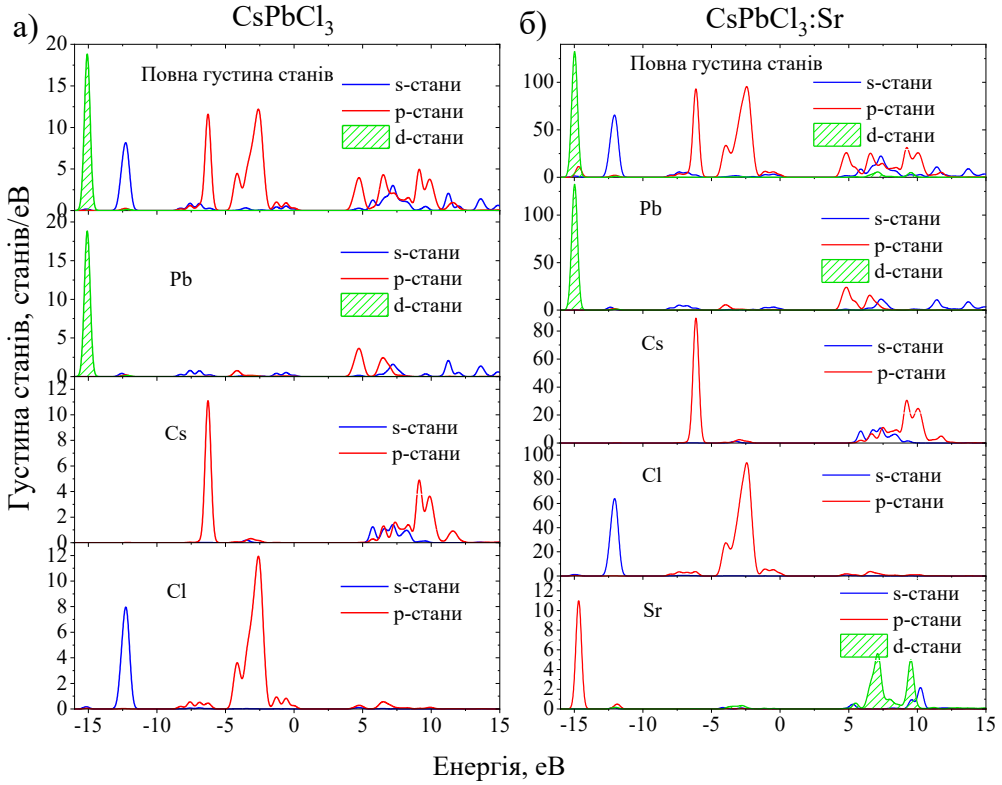

Рис. 3: *а*) Густина станів (DOS) і парціальна густина станів (PDOS) чистого $CsPbCl_3$; *б*) Sr-легованого $CsPbCl_3$

Fig. 3: *a*) Density of states (DOS) and partial density of states (PDOS) of pure $CsPbCl_3$; *b*) Sr-doped $CsPbCl_3$

складі. Як зображено на рис. 5, включення спін-орбітальної взаємодії у розрахунки демонструє, що розподіл зонної структури залишається узгодженим з результатами, отриманими без врахування СОВ (див. рис. 2 і 4). З аналізу енергетичної зонної структури очевидно, що спін-орбітальна взаємодія спричиняє розщеплення зон, що призводить до зменшення ширини забороненої зони для нелегованих і для Sr-легованих кристалів $CsPbCl_3$ (див. рис. 5). Для нелегованого $CsPbCl_3$ ширина забороненої зони зменшується до 0,99 еВ, тоді як для Sr-легованого $CsPbCl_3$ вона становить 1,34 еВ. Ці результати узгоджуються з іншими теоретичними розрахунками [20].

Наступний етап нашого дослідження передбачав розрахунок ефективної маси електронів і дірок. Для оцінки впливу легування на рухливість цих носіїв заряду ми розрахували ефективні маси електронів (m_e^*) і дірок (m_h^*) у нелегованому та в Sr-легованому $CsPbCl_3$. Ефективні маси були визначені з дисперсії зон, використовуючи таке рівняння [32]:

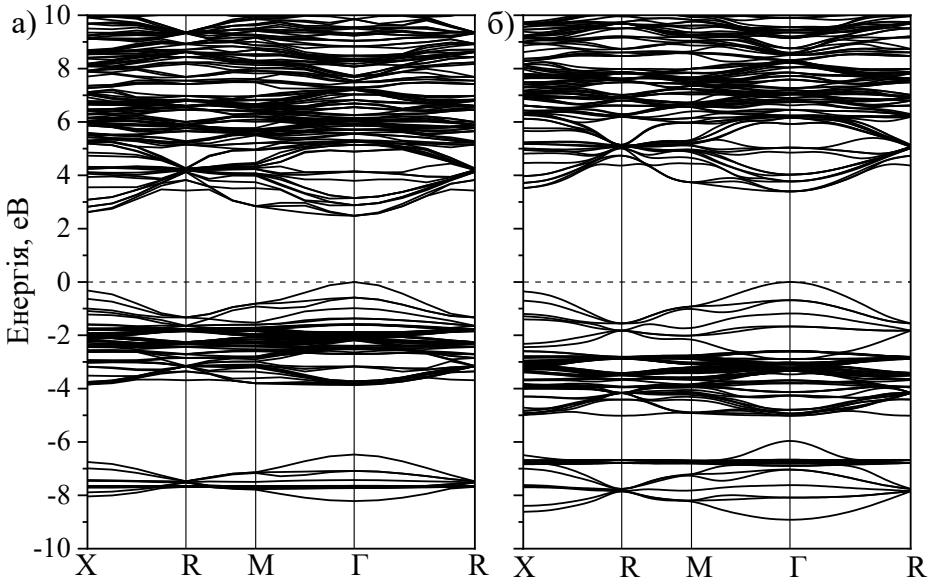

Рис. 4: Зонна структура Sr-легованого $CsPbCl_3$ отримана різними методами: GGA (*а*) та GGA+U (*б*). Рівень Фермі позначається горизонтальною пунктирною лінією при 0 еВ
Fig. 4: The band structure of Sr-doped $CsPbCl_3$ obtained by different methods: GGA (*a*) and GGA+U (*b*). The Fermi level is indicated by the horizontal dashed line at 0 eV

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E(k)}{\partial^2 k} \right)^{-1},$$

де $\hbar$ – це зведена стала Планка; k – це хвильовий вектор уздовж різних напрямів; $E(k)$ – це функція енергетичної дисперсії.

Табл. 2: Розраховані ефективні маси електрона (m_e^*) та дірки (m_h^*), зведена маса (μ), ефективна діелектрична стала (ε_{eff}) та енергія зв'язку екситона (E_b) для $CsPbCl_3$ та $CsPbCl_3$:Sr
Table 2: Calculated effective mass of electron (m_e^*) and hole (m_h^*), reduced mass (μ), effective dielectric constant (ε_{eff}) and exciton binding energy (E_b) for $CsPbCl_3$ and $CsPbCl_3$:Sr

Сполука	m_e^* (m_0)	m_h^* (m_0)	μ (m_0)	ε_{eff}	E_b (меВ)
$CsPbCl_3$	0,968	0,257	0,203	3,718	199
$CsPbCl_3$:Sr	0,257	0,130	0,086	3,518	95

Результати, отримані за допомогою методу GGA+U, узагальнені в табл. 2. Дані свідчать про те, що легування значно зменшує ефективну масу електронів, що підвищує їхню рухливість. Крім того, введення йона Sr також дещо знижує ефективну масу дірок, що є сприятливим для поліпшення транспорту носіїв у максимумі валентної зони.

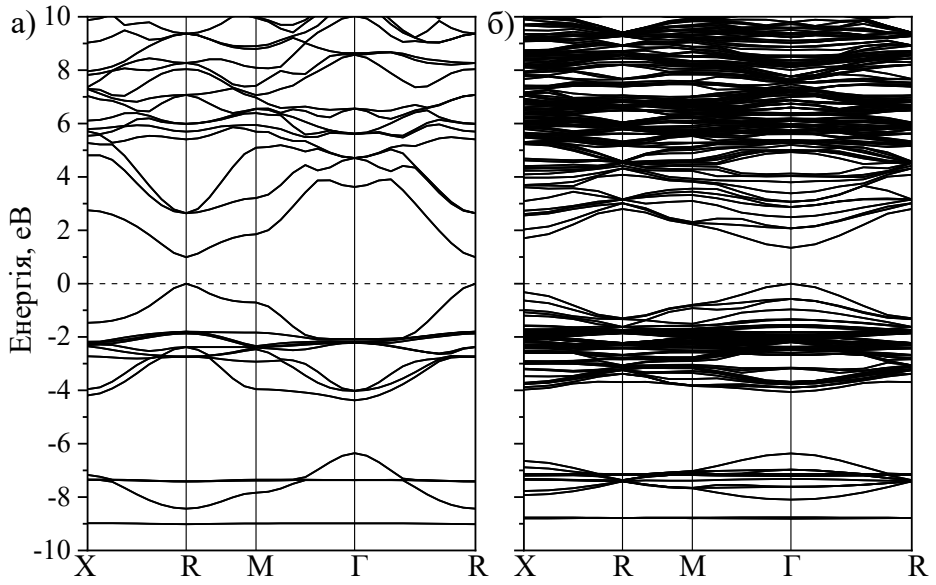

Рис. 5: Зонна структура $CsPbCl_3$ (*а*) та Sr-легованого $CsPbCl_3$ (*б*), розрахована з урахуванням спін-орбітальної взаємодії. Рівень Фермі позначений горизонтальною пунктирною лінією на 0 еВ

Fig. 5: the band structure of $CsPbCl_3$ (*a*) and Sr-doped $CsPbCl_3$ (*b*), calculated with spin-orbit interaction. The Fermi level is indicated by a horizontal dashed line at 0 eV

Крім того, енергія зв'язку екситона (E_b) розрахована на основі отриманих ефективних мас електронів і дірок, оскільки цей параметр ключовий для оцінки ефективності люмінесценції [33]. Відповідно до моделі екситона Мотта-Ваньє, E_b розраховується за допомогою такого рівняння:

$$E_b = 13,6\frac{\mu}{\varepsilon^2_{eff}},$$

де μ — це зведена ефективна маса $\left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m^*_e} + \frac{1}{m^*_h}\right)$; ε_{eff} — ефективна діелектрична стала (високочастотна діелектрична стала), розрахована з використанням теорії збурення функціонала густини [34]; 13,6 еВ — енергія Рідберґа або енергія йонізації атома Гідрогену в основному стані.

Обчислені значення для ефективної діелектричної сталої та зведеної ефективної маси наведено в табл. 2. Варто зазначити, що зведена ефективна маса для нелегованого $CsPbCl_3$ добре узгоджується з експериментальними даними (0,202 [29]). Ефективна діелектрична стала ε_{eff} дещо знижується в Sr-легованому $CsPbCl_3$, зменшуючись на 0,2, порівняно з нелегованим зразком. Зміни в ефективній масі та зниження діелектричної сталої для легованої Sr сполуки призводять до зменшення енергії зв'язку екситону (див. табл. 2). Для фотовольтаїчних застосувань менша енергія зв'язку екситону означає слабшу кулонівську взаємодію, що сприяє поділу

електронно-діркових пар і поліпшенню оптичних переходів.

2.3. Оптичні властивості кристала $CsPbCl_3$:Sr

Далі ми досліджували оптичні властивості нелегованих і Sr-легованих перовскітів $CsPbCl_3$, бо ці матеріали мають потенційні застосування у фотовольтаїчних і фотоелектронних пристроях. Зокрема, ми зосередилися на розрахунку дійсної (ε_1) та уявної (ε_2) частин діелектричної функції, і на їхній основі — коефіцієнта поглинання (α). Комплексну діелектричну функцію $\varepsilon(\omega)$, яка має два компоненти — дійсну $\varepsilon_1(\omega)$ й уявну $\varepsilon_2(\omega)$, можна описати за допомогою [35]

$$\varepsilon\left(\omega\right) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega).$$

Зокрема, електронна структура безпосередньо пов'язана з уявною частиною діелектричної функції ($\varepsilon_2(\omega)$) і демонструє всі можливі переходи з заповнених станів у незаповнені. Функція $\varepsilon_2(\omega)$ розрахована за допомогою такого виразу:

$$\varepsilon_2\left(\omega\right) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{k,v,c} |\left\langle \psi_k^c \right| \vec{u} \times \vec{r} \left| \psi_k^v \right\rangle|\delta(E_k^c - E_k^v - E),$$

де Ω — це об'єм елементарної комірки; $\mathbf{u}$ — вектор поляризації; ψ_c та ψ_v — хвильові функції зони провідності та валентної зони, відповідно.

Дійсну частину діелектричної функції $\varepsilon_1(\omega)$ можна отримати за допомогою співвідношення Крамерса-Кроніга на основі $\varepsilon_2(\omega)$ [35]

$$\varepsilon_1\left(\omega\right) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\omega^{'}\varepsilon_2(\omega^{'})}{\omega^{'2} - \omega^2} d\omega^{'}.$$

Тут p позначає фундаментальне значення інтеграла.

Коефіцієнт поглинання $\alpha(\omega)$ є важливим параметром, що характеризує здатність поглинати енергію світла, і безпосередньо визначається діелектричною функцією за допомогою такої формули [36]:

$$\alpha\left(\omega\right) = \sqrt{2\omega}(\sqrt{\varepsilon_1^2\left(\omega\right) + \varepsilon_2^2\left(\omega\right)} - \varepsilon_1(\omega))^{1/2}.$$

На рис. 6 зображено розраховані оптичні спектри для нелегованого та Sr-легованого $CsPbCl_3$ з використанням методу GGA+U. Розрахований спектр поглинання $\alpha(\omega)$ для $CsPbCl_3$ демонструє сильне поглинання в широкому діапазоні енергій фотонів. Максимум у спектрі поглинання $CsPbCl_3$ спостерігається біля 15 еВ, що відповідає далекій ультрафіолетовій області. Для порівняння, енергетичний діапазон функції поглинання охоплює від 5 еВ до 35 еВ, покриваючи широкий спектр від ближнього до далекого ультрафіолету (див. рис. 6, *в*). Після легування $CsPbCl_3$ стронцієм край поглинання світла дещо зміщується у бік коротших довжин хвиль, що відповідає збільшенню ширини забороненої зони. Як і в нелегованому $CsPbCl_3$, коефіцієнт поглинання Sr-легованого $CsPbCl_3$ охоплює широкий енергетичний діапазон.

Дійсна та уявна компоненти комплексної діелектричної функції нелегованого та Sr-легованого $CsPbCl_3$ зображено на рис. 6. Для $\varepsilon_1(\omega)$ важливим параметром є межа

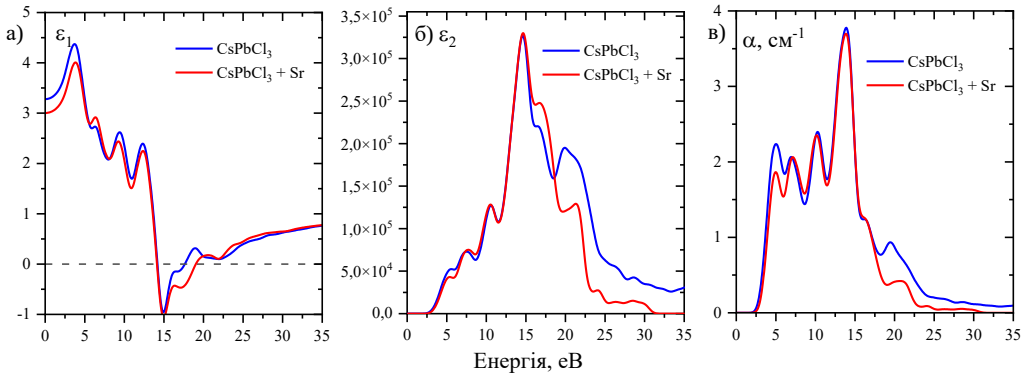

Рис. 6: Оптичні спектри нелегованого та Sr-легованого $CsPbCl_3$: *а*) дійсна частина діелектричної проникності; *б*) уявна частина діелектричної проникності; *в)* коефіцієнт поглинання

Fig. 6: Optical spectra of undoped and Sr-doped $CsPbCl_3$: *a*) real part of the dielectric constant; *b*) imaginary part of the dielectric constant; *c*) absorption coefficient

для нульової частоти (значення функції $\varepsilon_1(\omega)$ при $\omega = 0$). Для нелегованого $CsPbCl_3$ значення $\varepsilon_1(0)$ становить 3,278, тоді як після легування Sr $\varepsilon_1(0)$ зменшується до 3,003 (див. рис. 6, *а*). Цей результат добре узгоджується з попередніми теоретичними дослідженнями [20].

Крім того, функції $\varepsilon_1(\omega)$ для нелегованого та для Sr-легованого $CsPbCl_3$ демонструють кілька максимумів, зокрема поблизу 3,6 еВ, 6,3 еВ, 9,3 еВ та 12,5 еВ для нелегованого $CsPbCl_3$ та 3,9 еВ, 6,5 еВ, 9,3 еВ та 12,3 еВ після легування Sr. Дійсна компонента $\varepsilon_1(\omega)$ знижується до мінімального значення біля 15 еВ в обох випадках, а потім поступово майже монотонно збільшується зі зростанням енергії фотонів.

Уявна частина діелектричної функції ($\varepsilon_2(\omega)$) для нелегованого $CsPbCl_3$ має критичну точку близько 3,03 еВ, що відповідає його ширині забороненої зони (3,07 еВ), після чого демонструє швидке зростання з утворенням виразного піка близько 5,02 еВ (див. рис. 6, *б*). Крім цієї особливості, $\varepsilon_2(\omega)$ досягає максимумів поблизу 6,92 еВ, 10,29 еВ і 13,92 еВ. Оскільки уявна компонента $\varepsilon_2(\omega)$ безпосередньо пов'язана з енергією забороненої зони, різні піки після критичної точки описують електронні переходи, що відбуваються в кристалі перовскіту. Перший пік відповідає електронному переходу з p-стану Cl на s-стан Pb. Другий максимум виникає внаслідок електронного переходу з p-стану Cl на змішані стани Cs (s) і Pb (p). Наступні два піки пов'язані з електронними переходами зі змішаних станів: s-стану Pb і p-стану Cl до p-стану Pb, s-стану і p-станів Cs.

Після додавання атома Sr до структури перовскіту, розподіл функції $\varepsilon_2(\omega)$ залишається подібним до нелегованого зразка. Уявна частина діелектричної функції Sr-легованого $CsPbCl_3$ досягає максимумів приблизно при 5,08 еВ, 7,19 еВ, 10,16 еВ та 13,82 еВ. Для порівняння, функція розпочинається з 3,29 еВ (див. рис. 6). Перший максимум для Sr-легованого $CsPbCl_3$ відповідає електронному переходу з p-стану Cl на s-стан Pb. Другий пік пов'язаний із переходами з p-стану Cl на змішані стани Sr (s) і Pb (p). Останні два піки зумовлені електронними переходами між змішаними

станами, що охоплюють переважно s- і p-стани Pb, p-стани Cl, а також s- і p-стани Cs і d-стани Sr.

Висновки

Проведено першопринципні дослідження структурних, електронних та оптичних властивостей Sr-легованих монокристалів $CsPbCl_3$. Результати продемонстрували, що Sr-легований $CsPbCl_3$ зберігає перовскітну структуру, а стабільність структури покращується на основі отриманих значень фактора толерантності й енергії утворення. Розрахунки енергії утворення вакансій Cl виявили, що додавання домішок Sr до структури зменшує ймовірність утворення вакансій Cl у перовскітній структурі $CsPbCl_3$. Відповідно, легування атомами Sr буде перешкоджати утворенню вакансій хлору в перовскітній структурі, що є корисним для виготовлення ефективних світловипромінювальних пристроїв.

Електронні властивості демонструють розширення забороненої зони для Sr-легованого перовскіту, що пов'язано з впливом орбіталей домішкового йона на початкову перовскітну структуру. Зміни в зонних структурах свідчать про те, що електронні стани, які формують найменшу пряму заборонену зону, зміщуються з високосиметричної точки R до точки Γ після легування. Крім того, легування Sr поліпшує транспорт носіїв заряду порівняно з нелегованим матеріалом. Енергія зв'язку екситону знижується після легування кристала $CsPbCl_3$, що поліпшує оптичні переходи в такому матеріалі перовскіту.

Загалом наше дослідження надає цінні знання для глибшого розуміння фізичних властивостей та прогнозу застосування легованих перовскітів $CsPbCl_3$.

Подяки

Робота виконана в рамках проєкту EURIZON, який фінансується Європейським Союзом за грантовою угодою № 871072 (This project has received funding through the EURIZON project, which is funded by the European Union under grant agreement No. 871072).

1. Kojima A. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells / A. Kojima // J. Am. Chem. Soc. – 2009 – Vol. 131. – P. 6050. doi: 10.1021/ja809598r.
2. Li J. Review on recent progress of lead-free halide perovskites in optoelectronic applications / J. Li, J. Duan, X. Yang, Y. Duan, P .Yang, Q. Tang // Nano Energy – 2021. – Vol. 80. – P. 105526. doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105526.
3. Kulbak M. Cesium enhances long-term stability of lead bromide perovskite-based solar cells / M. Kulbak, S. Gupta, N. Kedem, I. Levine, T. Bendikov, G. Hodes, D. Cahen // J. Phys. Chem. Lett. – 2016. – Vol. 7. – P. 167. doi: 10.1021/acs.jpclett.5b02597.

4. Voloshynovskii A. $CsPbCl_3$ nanocrystals dispersed in the $Rb_{0,8}Cs_{0,2}Cl$ matrix studied by far-infrared spectroscopy / A. Voloshynovskii, P. Savchyn, I. Karbovnyk, S. Myagkota, M. C. Guidi, M. Piccinini, A. I. Popov // Solid State Commun. – 2009. – Vol. 149. – P. 593. doi: 10.1016/j.ssc.2009.01.032.
5. Myagkota S. Luminescent kinetic characteristics of $CsPbCl_3$ aggregates dispersed in $Rb_{1-x}Cs_xCl$ (x = 0.05–0.2) matrices / S. Myagkota, A. Gloskovskii, R. Gladyshevskii, A. Voloshynovskii // Condens. Matter Phys. – 2003. – Vol. 6. – P. 325. doi: 10.1088/0953-8984/16/3/024.
6. Zou S. Stabilizing cesium lead halide perovskite lattice through Mn(II)-substitution for air-stable light-emitting diodes /S. Zou, Y. Liu, J. Li, C. Liu, R. Feng, F. Jiang, Y. Li, J. Song, H. Zeng, M. Hong, X. Chen // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – Vol. 139. – P. 11443. doi: 10.1021/jacs.7b04000.
7. Yao E.-P. High-brightness blue and white LEDs based on inorganic perovskite nanocrystals and their composites / E.-P. Yao, Z. Yang, L. Meng, P. Sun, S. Dong, Y. Yang, Y. Yang // Adv. Mater. – 2017. – Vol. 29. – P. 1606859. doi: 10.1002/adma.201606859.
8. Lv L. Generalized colloidal synthesis of high-quality, two-dimensional cesium lead halide perovskite nanosheets and their applications in photodetectors / L. Lv, Y. Xu, H. Fang, W. Luo, F. Xu, L. Liu, B. Wang, X. Zhang, D. Yang, W. Hu, A. Dong // Nanoscale. – 2016. – Vol. 8. – P. 13589. doi: 10.1039/C6NR03428D.
9. Trots D. M. High-temperature structural evolution of caesium and rubidium triiodoplumbates / D. M. Trots, S. V. Myagkota // J. Phys. Chem. Solid. – 2008. – Vol. 69. – P. 2520. doi: 10.1016/j.jpcs.2008.05.007.
10. Kachhap S. Lanthanide-Doped Inorganic Halide Perovskites ($CsPbX_3$): Novel Properties and Emerging Applications / S. Kachhap, S. Singh, A. K. Singh, S. K. Singh // J. Mater. Chem. C. – 2022. – Vol. 10, No. 10. – P. 3647. doi: 10.1039/D1TC05506B.
11. Guvenc C. M. Gd^{3+}-doped α-$CsPbI_3$ nanocrystals with better phase stability and optical properties / C. M. Guvenc, Y. Yalcinkaya, S. Ozen, H. Sahin, M. M. Demir // J. Phys. Chem. C. – 2019. – Vol. 123, No. 40. – P. 24865. doi: 10.1021/acs.jpcc.9b05969.
12. Milstein T. J. Picosecond quantum cutting generates photoluminescence quantum yields over 100% in ytterbium-doped $CsPbCl_3$ nanocrystals / T. J. Milstein, D. M. Kroupa, D. R. Gamelin // Nano Lett. – 2018. – Vol. 18. – P. 3792. doi: 10.1021/acs.nanolett.8b01066.
13. Chen C. Highly stable $CsPbI_3$:Sr^{2+} nanocrystals with near-unity quantum yield enabling perovskite light-emitting diodes with an external quantum efficiency of 17.1% / C. Chen, T. Xuan, W. Bai, T. Zhou, F. Huang, A. Xie, L. Wang, R. Xie // J. Nano Energy. – 2021. – Vol. 85. – P. 106033. doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106033.
14. Clark S. J. First principles methods using CASTEP / S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne // Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials. – 2005. – Vol. 220. – P. 567–570. doi:10.1524/zkri.220.5.567.65075.
15. Welch E. Density functional theory + U modeling of polarons in organohalide lead perovskites / E. Welch, L. Scolfaro, A. Zakhidov // AIP Advances. – 2016. – Vol. 6. – P. 125037. doi: 10.1063/1.4972341.

16. Kovalenko M. Structural, electronic and optical properties of $CsPbBr_3$ and $CH_3NH_3PbBr_3$: First-principles modeling / M. Kovalenko, O. Bovgyra, V. Kolomiets, V. Kapustianyk, O. Kozachenko // 2021 IEEE 12th International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT). – 2021. – P. 232. doi: 10.1109/ELIT53502.2021.9501119.
17. Kovalenko M. The local structure, electronic and optical properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$: first-principles study / M. Kovalenko, O. Bovgyra, V. Kapustianyk, O. Kozachenko // Condens. Matter Phys. – 2024. – Vol. 27. – P. 23702. doi: 10.5488/cmp.27.23702.
18. Abdulkareem A. A. Structural, electronic and optical properties of cubic perovskite $CsPbX_3$ (X= Br, Cl, and I) / A. A. Abdulkareem, S. A. Sami, B. H. Elias // Sci. J. Univ. Zakho. – 2020. – Vol. 8. – P. 23. doi: 10.25271/sjuoz.2020.8.1.632.
19. Moller C. K. Crystal structure and photoconductivity of cesium plumbohalides / C. K. Moller // Nature. – 1958. – Vol. 182. – P. 1436. doi: 10.1038/1821436a0.
20. Zhang M. Influence of Sr doping on the photoelectronic properties of $CsPbX_3$ (X=Cl, Br, or I): A DFT investigation / M. Zhang, G. Xiang, Y. Wu, J. Liu, J. Leng, C. Cheng, H. Ma // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2023. – Vol. 25. – P. 9592. doi: 10.1039/D2CP05867G.
21. Ahmad M. Structural, electronic and optical properties of $CsPbX_3$ (X=Cl, Br, I) for energy storage and hybrid solar cell applications / M. Ahmad, G. Rehman, L. Ali, M. Shafiq, R. Iqbal, R. Ahmad, T. Khan, S. Jalali-Asadabadi, M. Maqbool, I. Ahmad // J. Alloys Compd. – 2017. – Vol. 705. – P. 828. doi: 10.1016/j.jallcom.2017.02.147.
22. Ye Y. Nature of the band gap of halide perovskites ABX_3 (A=CH_3NH_3, Cs; B=Sn, Pb; X=Cl, Br, I): First-principles calculations / Y. Ye, X. Run, X. H. Tao, H. Feng, X. Fei, W. Lin-Jun // Chin. Phys. B. – 2015. – Vol. 24. – P. 116302. doi: 10.1088/1674-1056/24/11/116302.
23. Murtaza G. First principle study of the structural and optoelectronic properties of cubic perovskites $CsPbM_3$ (M = Cl, Br, I) / G. Murtaza, I. Ahmad // Physica B. – 2011. – Vol. 406. – P. 3222. doi: 10.1016/j.physb.2011.05.028.
24. Shai X. Efficient planar perovskite solar cells using halide Sr-substituted Pb perovskite / X. Shai, L. Zuo, P. Sun, P. Liao, W. Huang, E. P. Yao, H. Li, S. Liu, Y. Shen, Y. Yang // Nano Energy. – 2017. – Vol. 36. – P. 213. doi: 10.1016/j.nanoen.2017.04.04.
25. Yao J. Few-nanometer-sized α-$CsPbI_3$ quantum dots enabled by strontium substitution and iodide passivation for efficient red-light emitting diodes / J. Yao, J. Ge, K. Wang, G. Zhang, B. Zhu, C. Chen, Q. Zhang, Y. Luo, S. Yu, H. B. Yao // J. Am. Chem. Soc. – 2019. – Vol. 141. – P. 2069. doi: 10.1021/jacs.8b11447.
26. Goldschmidt V. M. Die Gesetze der Krystallochemie / V. M. Goldschmidt // Die Naturwissenschaften. – 1926. – Vol. 14. – P. 477. doi: 10.1007/BF01507527.
27. Zhang M. Revealing the influence of doping elements (Ge, Sn, Ca, and Sr) on the properties of α-$CsPbI_3$: A DFT investigation / M. Zhang, G. Xiang, Y. Wu, J. Liu, J. Leng, C. Cheng, H. Ma // Opt. Express. – 2023. – Vol. 31. – P. 28624. doi: 10.1364/OE.497836.
28. Jiang H. Mono- and Co-doped Mn-doped $CsPbCl_3$ perovskites with enhanced doping efficiency and photoluminescent performance / H. Jiang, Y. Zhao, F. Liu, Y. Yan, Y. Ma, H. Bao, Z. Wu, W.-Y. Cong, Y.-B. Lu // Materials. – 2023. – Vol. 16. – P. 5545. doi: 10.3390/ma16165545.

29. Baranowski M. Exciton binding energy and effective mass of $CsPbCl_3$: a magneto-optical study / M. Baranowski, P. Plochocka, R. Su, L. Legrand, Th. Barisien, F. Bernardot, Q. Xiong, Ch. Testelin, M. Chamarro // Photon. Res. – 2022. – Vol. 10. – P. 2447. doi: 10.1364/PRJ.401872.
30. Heidrich K. Electronic structure, photoemission spectra, and vacuum-ultraviolet optical spectra of $CsPbCl_3$ and $CsPbBr_3$ / K. Heidrich, W. Schafer, M. Schreiber, J. Sochtig, G. Trendel, J. Treusch, T. Grandke, H. J. Stolz // Phys. Rev. B. – 1981. – Vol. 24. – P. 5642. doi: 10.1103/PhysRevB.24.5642.
31. Yuce H. Improvement of photophysical properties of $CsPbBr_3$ and Mn^{2+}:$CsPb(Br,Cl)_3$ perovskite nanocrystals by Sr^{2+} doping for white light-emitting diodes / H. Yuce, M. Mandal, Y. Yalcinkaya, D. Andrienko, M. M. Demir // J. Phys. Chem. C. – 2022. – Vol. 126. – P. 11277. doi: 10.1021/acs.jpcc.2c01244.
32. Sun P. P. Theoretical insights into a potential lead-free hybrid perovskite: Substituting Pb^{2+} with Ge^{2+} / P. P. Sun, Q. S. Li, L. N. Yang, Z. S. Li // Nanoscale. – 2016. – Vol. 8. – P. 1503. doi: 10.1039/C5NR05337D.
33. Miyata A. Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites / A. Miyata, A. Mitioglu, P. Plochocka, O. Portugall, J. T.-W. Wang, S. D. Stranks, H. J. Snaith, R. J. Nicholas // Nat. Phys. – 2015. – Vol. 11. – P. 582. doi: 10.1038/nphys3357.
34. Baroni S. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory / S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi // Rev. Mod. Phys. – 2001. – Vol. 73. – P. 515. doi: 10.1103/RevModPhys.73.515.
35. Ambrosch-Draxl C. Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method / C. Ambrosch-Draxl, J. O. Sofo // Comput. Phys. Commun. – 2006. – Vol. 175. – P. 1. doi: 10.1016/j.cpc.2006.03.005.
36. Adachi S. Properties of semiconductor alloys: group-IV, III-V, and II-VI semiconductors / S. Adachi // John Wiley & Sons, 2009. – 400 p. doi: 10.1002/9780470744383.

References

1. A. Kojima, J. Am. Chem. Soc. **131**, 6050 (2009). doi: 10.1021/ja809598r.
2. J. Li, J. Duan, X. Yang, Y. Duan, P .Yang, Q. Tang, Nano Energy **80**, 105526 (2021). doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105526.
3. M. Kulbak, S. Gupta, N. Kedem, I. Levine, T. Bendikov, G. Hodes, D. Cahen, J. Phys. Chem. Lett. **7**, 167 (2016). doi: 10.1021/acs.jpclett.5b02597.
4. A. Voloshynovskii, P. Savchyn, I. Karbovnyk, S. Myagkota, M. C. Guidi, M. Piccinini, A. I. Popov, Solid State Commun. **149**, 593 (2009). doi: 10.1016/j.ssc.2009.02.030.
5. S. Myagkota, A. Gloskovskii, R. Gladyshevskii, A. Voloshynovskii, Condens. Matter Phys. **6**, 325 (2003). doi: 10.5488/CMP.6.2.325.
6. S. Zou, Y. Liu, J. Li, C. Liu, R. Feng, F. Jiang, Y. Li, J. Song, H. Zeng, M. Hong, X. Chen, J. Am. Chem. Soc. **139**, 11443 (2017). doi: 10.1021/jacs.7b04000.
7. E.-P. Yao, Z. Yang, L. Meng, P. Sun, S. Dong, Y. Yang, Y. Yang, Adv. Mater. **29**, 1606859 (2017). doi: 10.1002/adma.201606859.
8. L. Lv, Y. Xu, H. Fang, W. Luo, F. Xu, L. Liu, B. Wang, X. Zhang, D. Yang, W. Hu, A. Dong, Nanoscale **8**, 13589 (2016). doi: 10.1039/C6NR03428D.

9. D. M. Trots, S. V. Myagkota, J. Phys. Chem. Solid. **69**, 2520, (2008). doi: 10.1016/j.jpcs.2008.05.007.
10. S. Kachhap, S. Singh, A. K. Singh, S. K. Singh, J. Mater. Chem. C **10**(10), 3647 (2022). doi: 10.1039/D1TC05506B.
11. C. M. Guvenc, Y. Yalcinkaya, S. Ozen, H. Sahin, M. M. Demir, J. Phys. Chem. C **123**(40), 24865 (2019). doi: 10.1021/acs.jpcc.9b05969.
12. T. J. Milstein, D. M. Kroupa, D. R. Gamelin, Nano Lett. **18**(6), 3792 (2018). doi: 10.1021/acs.nanolett.8b01066.
13. C. Chen, T. Xuan, W. Bai, T. Zhou, F. Huang, A. Xie, L. Wang, R. Xie, J. Nano Energy **85**, 106033 (2021). doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106033.
14. S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials **220**, 567 (2005). doi: 10.1524/zkri.220.5.567.65075.
15. E. Welch, L. Scolfaro, A. Zakhidov, AIP Advances **6**, 125037 (2016). doi: 10.1063/1.4972341.
16. M. Kovalenko, O. Bovgyra, V. Kolomiets, V. Kapustianyk, O. Kozachenko, 2021 IEEE 12th International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT), 232 (2021). doi: 10.1109/ELIT53502.2021.9501119.
17. M. Kovalenko, O. Bovgyra, V. Kapustianyk, O. Kozachenko, Condens. Matter Phys. **27**, 23702 (2024). doi: 10.5488/cmp.27.23702.
18. A. A. Abdulkareem, S. A. Sami, B. H. Elias, Sci. J. Univ. Zakho. **8**, 23 (2020). doi: 10.25271/sjuoz.2020.8.1.632.
19. C. K. Moller, Nature **182**, 1436 (1958). doi: 10.1038/1821436a0.
20. M. Zhang, G. Xianga, Y. Wu, J. Liu, J. Leng, C. Cheng, H. Ma, Phys. Chem. Chem. Phys. **25**, 9592 (2023). doi: 10.1039/D2CP05867G.
21. M. Ahmad, G. Rehman, L. Ali, M. Shafiq, R. Iqbal, R. Ahmad, T. Khan, S. Jalali-Asadabadi, M. Maqbool, I. Ahmad, J. Alloys Compd. **705**, 828 (2017). doi: 10.1016/j.jallcom.2017.02.147.
22. Y. Ye, X. Run, X.H. Tao, H. Feng, X. Fei, W. Lin-Jun, Chin. Phys. B **24**, 116302 (2015). doi: 10.1088/1674-1056/24/11/116302.
23. G. Murtaza, I. Ahmad, Physica B **406**, 3222 (2011). doi: 10.1016/j.physb.2011.05.028.
24. X. Shai, L. Zuo, P. Sun, P. Liao, W. Huang, E. P. Yao, H. Li, S. Liu, Y. Shen and Y. Yang, Nano Energy **36**, 213 (2017). doi: 10.1016/j.nanoen.2017.04.047.
25. J. Yao, J. Ge, K. Wang, G. Zhang, B. Zhu, C. Chen, Q. Zhang, Y. Luo, S. Yu and H. B. Yao, J. Am. Chem. Soc. **141**, 2069 (2019). doi: 10.1021/jacs.8b11447.
26. V. M. Goldschmidt, Die Gesetze der Krystallochemie, Die Naturwissenschaften, **14**, 477 (1926). doi: 10.1007/BF01507527.
27. M. Zhang, G. Xiang, Y. Wu, J. Liu, J. Leng, C. Cheng, and H. Ma, Opt. Express **31**, 28624 (2023). doi: 10.1364/OE.497836.
28. H. Jiang, Y. Zhao, F. Liu, Y. Yan, Y. Ma, H. Bao, Z. Wu, W.-Y. Cong, Y.-B. Lu, Materials **16**, 5545 (2023). doi: 10.3390/ma16165545.
29. M. Baranowski, P. Plochocka, R. Su, L. Legrand, Th. Barisien, F. Bernardot, Q. Xiong, Ch. Testelin, and M. Chamarro, Photon. Res. **10**, 2447 (2022). doi: 10.1364/PRJ.401872.

30. K. Heidrich, W. Schafer, M. Schreiber, J. Sochtig, G. Trendel, J. Treusch, T. Grandke, H. J.Stolz, Phys. Rev. B **24**, 5642 (1981). doi: 10.1103/PhysRevB.24.5642.
31. H. Yuce, M. Mandal, Y. Yalcinkaya, D. Andrienko and M. M. Demir, J. Phys. Chem. C **126**, 11277 (2022). doi: 10.48550/arXiv.2201.12067.
32. P. P. Sun, Q. S. Li, L. N. Yang, Z. S. Li, Nanoscale **8**, 1503 (2016). doi: 10.1039/C5NR05337D.
33. A. Miyata, A. Mitioglu, P. Plochocka, O. Portugall, J. T.-W. Wang, S. D. Stranks, H. J. Snaith, R. J. Nicholas, Nat. Phys. **11**, 582 (2015). doi: 10.1038/nphys3357.
34. S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001). doi: 10.1103/RevModPhys.73.515.
35. C. Ambrosch-Draxl, J. O. Sofo, Comput. Phys. Commun. **175**, 1 (2006). doi: 10.1016/j.cpc.2006.03.005.
36. S. Adachi, *Properties of semiconductor alloys: group-IV, III-V, and II-VI semiconductors* (John Wiley & Sons, Ltd, 2009), 400 p. doi: 10.1002/9780470744383.

Стаття надійшла до редколегії: 10.12.2024
Прийнята до друку: 17.01.2025

Electronic Structure of $CsPbCl_3$:Sr Crystal

O. Bovgyra, M. Kovalenko, Ya. Chornodolskyy, O. Pidhornyi, P. Savshak, A. Voloshinovskii

Ivan Franko National University of Lviv,
8, Kyrylo and Mefodiy St., 79005, Lviv, Ukraine
e-mail: oleh.bovhyra@lnu.edu.ua

In this study, we present a comprehensive first-principles investigation of the structural, electronic, and optical properties of Sr-doped $CsPbCl_3$, comparing them with those of undoped $CsPbCl_3$. Our findings demonstrate that Sr-doped $CsPbCl_3$ retains the perovskite structure, with improved structural stability as evidenced by calculations of the tolerance factor and formation energy. These improvements suggest that Sr doping can enhance the material's robustness and potentially extend its operational lifetime in practical applications. The analysis of chlorine vacancy formation energies revealed a critical role of Sr impurities in reducing Cl vacancy formation. This indicates that Sr doping not only stabilizes the perovskite framework but also suppresses the formation of structural defects, which are known to detrimentally affect electronic and optical performance. The electronic properties of Sr-doped $CsPbCl_3$ showed notable changes, including an increased band gap relative to the undoped counterpart. This band gap expansion is attributed to the interaction of Sr-derived orbitals with the electronic structure of $CsPbCl_3$, altering the band edges and leading to a shift in the high-symmetry point of the direct band gap from R to Γ. Such modifications may offer tunability of the material's electronic properties for specific optoelectronic applications. Additionally, the incorporation of Sr into the perovskite lattice improved carrier transport characteristics, which is crucial for enhancing device performance. A significant reduction in exciton binding energy was observed in the Sr-doped variant, suggesting more efficient optical transitions and stronger light absorption and emission capabilities. Overall, our investigation provides valuable insights into the effects of Sr doping on the structural, electronic, and optical properties of $CsPbCl_3$. These findings lay a solid foundation for further research into doped perovskite materials, paving the way for their optimization and integration into next-generation optoelectronic and energy-related technologies.

Key words: perovskite, doping, band gap, formation energy, chlorine vacancy.