

ПЕРШОПРИНЦИПНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРНИХ, ЕЛЕКТРОННИХ І ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

О. Козаченко, О. Бовгира, М. Коваленко, В. Капустяник, П. Якібчук

*Львівський національний університет Імени Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005, м. Львів, Україна*
oleh.kozachenko@lnu.edu.ua

Гібридні органічно-неорганічні перовскіти привертають значну увагу дослідників завдяки їхньому потенціалу застосування в сонячних елементах, світловипромінюючих і фотовольтаїчних пристроях. Для розуміння фундаментальних властивостей таких матеріалів, у цій роботі ми зосередилися на дослідженні в межах теорії функціоналу густини структурних, електронних та оптичних властивостей кристалів модельного перовскіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ у трьох різних фазах. Зміну властивостей досліджуваних кристалічних фаз проаналізовано з використанням різних наближень для обмінно-кореляційного функціоналу. При дослідженні електронних властивостей перовскіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ враховувалася зміна електронної структури при включенні до розрахунків спин-орбітальної взаємодії. Результати розрахунків зонно-енергетичної структури показали, що для отримання узгодження між теоретичними та експериментальними результатами потрібно використовувати наближення GGA-PBEsol+U. Для розрахунків ефективних мас носіїв заряду важливим є включення ефектів спин-орбітальної взаємодії. Оптичні властивості показують, що кристали перовскітів на основі $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ мають хорошу здатність до фотонного поглинання та демонструють можливість їхнього використання у широкому діапазоні температур.

Ключові слова: теорія функціоналу густини, ширина забороненої зони, перовскіт, електронна структура, густина станів, оптичні властивості.

Вступ. Органічно-неорганічні гібридні галогенідні перовскіти привернули значну увагу спільноти дослідників фотовольтаїчних ефектів завдяки їхній високій ефективності перетворення електроенергії, яку було досягнуто лише за кілька років досліджень таких пристроїв [1]. Перовскіти на основі метиламоній (МА) галогеніду свинцю, тобто $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, де X – атоми галогену Cl, Br або I, є перспективними та недорогими матеріалами для поглиначів у фотоелектричних перетворюючих пристроях, завдяки сегнетоелектричним ефектам [2] і можливості регулювання забороненої зони [3-4]. Широкозонний перовскіт MAPbBr_3 з шириною забороненої зони (E_g) в межах 2,3 еВ демонструє великий потенціал для використання в сонячних елементах та в пристроях електрохімічного розщеплення води або вуглекислого газу [5-6].

Оскільки ширина забороненої зони поглинача безпосередньо впливає на ефективність сонячних елементів, розуміння генезису електронних властивостей металорганічних галогенідних перовскітів з точки зору точної електронної структури є важливим кроком для кращого використання цього класу матеріалів. Зокрема, для подальшого прогресу в цій галузі існує потреба у застосуванні першопринципних

обчислювальних підходів, які здатні надійно розрахувати ширину забороненої зони таких матеріалів. Якісно правильна картина зонно-енергетичної структури досліджуваних перовскітів може забезпечити подальше розуміння властивостей електронного транспорту таких матеріалів, сприяючи оптимізації пристроїв на їхній основі.

У цій роботі, ми провели систематичне дослідження, аналіз і порівняння з експериментально отриманими значеннями, структурних параметрів, електронної структури та оптичних властивостей перовскіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, використовуючи найбільш доступні методи в межах теорії функціоналу густини DFT.

Методика розрахунків. Дослідження властивостей кристалів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ проведено для трьох кристалічних фаз, а саме, кубічної, тетрагональної та орторомбічної за допомогою *ab initio* розрахунків в межах DFT, імplementованих у програмний пакет Quantum-Espresso [7]. Як відомо, точність розрахунків у межах DFT сильно залежить від вибору обмінно-кореляційного потенціалу, використаного в розрахунках [8-10]. У цій роботі обмінно-кореляційний функціонал обрано в наближенні узагальненого градієнта (GGA) в параметризації Пердю-Берка-Ернцгергофа (GGA-PBE) [11] та PBE модифікованої для твердих тіл (GGA-PBEsol) [12]. Відомою проблемою GGA розрахунків є значна недооцінка ширини забороненої зони в твердих тілах, тому з метою точного опису електронної структури перовскіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ також проведено розрахунки з використанням поправок Габбарда (GGA-PBEsol+U, GGA (PBE)+U) [13]. Параметр Габбарда U застосовано до р-станів атомів Br за схемою, запропонованою в роботі [14]. Для опису електрон-іонної взаємодії обрано ультрам'які псевдопотенціали [15], які описують електронні конфігурації $2s^22p^2$ для атома C, $2s^22p^2$ для атома N, $2s^22p^2$ для атома H, $5d^{10}6s^26p^2$ для атома Pb і $4s^24p^5$ для атома Br. Інтегрування в першій зоні Бріллюена проведено, використовуючи сітки k-точок, згенерованих за схемою Монкроста і Пака [16], зокрема, $6 \times 6 \times 6$ для кубічної, $5 \times 5 \times 4$ для тетрагональної та $4 \times 2 \times 4$ орторомбічної фаз. Максимальна кінетична енергія базису плоских хвиль встановлена на рівні 60 Ry. Геометрична оптимізація параметрів ґратки та довжин зв'язків між іонами в середині структури проведено за ефективним алгоритмом Бройдена-Флетчера-Голдфарба-Шано [17]. Процедура оптимізації продовжувалася до тих пір, поки сила, що впливає на кожен атом, не ставала меншою, ніж $0,03 \text{ eV/\AA}$. Оскільки кристал $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ містить в своїй структурі важкий атом свинцю, то для більш точного опису зонно-енергетичної структури також було враховано ефект спин-орбітальної взаємодії (SOC).

Оптичні властивості матеріалу можна описати за допомогою комплексної діелектричної функції $\varepsilon(\omega)$, яка має дві складові частини – дійсну $\varepsilon_1(\omega)$ та уявну $\varepsilon_2(\omega)$ [18]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega). \quad (1)$$

Зазвичай електронна структура безпосередньо пов'язана з уявною частиною діелектричної функції ($\varepsilon_2(\omega)$), і вказує на всі можливі переходи від заповнених до незаповнених станів. Значення $\varepsilon_2(\omega)$ обчислювали з виразу:

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

де Ω – об'єм елементарної комірки, u – вектор поляризації, ψ_k^c та ψ_k^v – хвильові функції валентної зони та зони провідності, відповідно. Дійсну частину діелектричної функції

$\varepsilon_1(\omega)$ можна обчислити, використовуючи співвідношення Крамерса-Кроніга, виходячи з $\varepsilon_2(\omega)$ [18]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (3)$$

де p позначає основне значення інтеграла.

Коефіцієнт поглинання $\alpha(\omega)$ безпосередньо пов'язаний з діелектричною функцією і може бути обчислений за допомогою виразу [19]:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} (\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega))^{1/2}. \quad (4)$$

Результати та їх обговорення. Попередні експериментальні дослідження продемонстрували температурну залежність структури та симетрії кристалів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ [20]. За кімнатної температури перовскіт $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ володіє кубічною структурою з симетрією $Pm\bar{3}m$ [21] як показано на рис. 1 а. У цій структурі атоми галогену Br займають вершини правильного октаедра PbBr_6 , тоді як атоми Pb знаходяться у центрі цього октаедра. Найменший об'єм, обмежений сусідніми октаедрами PbBr_6 , визначається кубооктаедричною порожниною та містить одновалентний катіон CH_3NH_3^+ (рис. 1 а). За температури 236 К перовскіт переходить в тетрагональну фазу з симетрією $I4/mcm$ [22] і далі при зниженні температури до 149 К переходить в орторомбічну фазу з симетрією $Pnma$ [22].

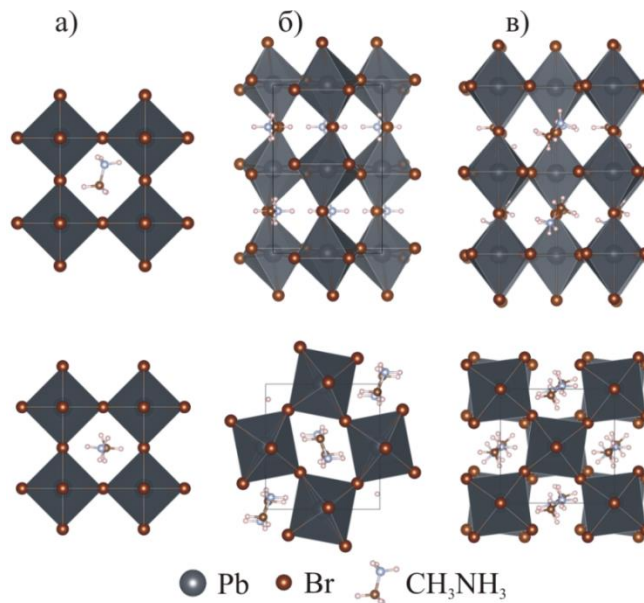


Рис. 1. Кристалічна структура кубічної (а), орторомбічної (б) та тетрагональної (в) фаз перовскіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

Тетрагональна та орторомбічна структури є розширенням простої кубічної перовскітної ґратки зі співвідношенням сторін $\sqrt{2}a \times 2a \times \sqrt{2}a$, проте в орторомбічній

структурі октаедри PbBr_6 дещо деформовані і нахилені відносно орієнтації звичайної кубічної комірки (рис. 1 б). Структура тетрагональної фази подібна до орторомбічної, але катіони CH_3NH_3^+ не перебувають у фіксованому положенні, як у орторомбічній структурі, а розташовуються між двома нееквівалентними місцями в кожній кубооктаедричній оболонці (рис. 1 в).

Відповідно, у нашому дослідженні ми провели першопринципні розрахунки для трьох різних кристалічних фаз перовскіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, зокрема кубічної, тетрагональної та орторомбічної. Рівноважні параметри ґратки перовскіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ у всіх кристалічних фазах представлено у таблиці 1. Розраховані параметри ґратки для всіх кристалічних фаз перовскіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ з використанням наближення GGA-PBE і GGA(PBE)+U є більшими порівняно з отриманими експериментально (див. табл. 1). Використання для розрахунків методів GGA-PBEsol і GGA-PBEsol+U дає результати, найбільш близькі до експериментальних [20]. Також наші результати щодо структурних властивостей добре узгоджуються з результатами попередніх теоретичних досліджень [23-25].

Таблиця 1.

Порівняння рівноважних параметрів ґратки для кубічної, тетрагональної та орторомбічної фаз кристалу $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, розрахованих з використанням різних наближень та отриманих експериментально

Кристалічна фаза	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
	GGA-PBEsol			GGA-PBE		
Кубічна	5,923	5,923	5,923	5,993	5,993	5,993
Тетрагональна	8,423	8,423	12,018	8,618	8,618	12,582
Орторомбічна	8,135	12,214	8,711	8,039	12,410	8,769
	GGA-PBEsol+U			GGA-PBE+U		
Кубічна	5,862	5,862	5,862	5,930	5,930	5,930
Тетрагональна	8,295	8,295	11,638	8,402	8,402	12,718
Орторомбічна	8,012	11,948	8,163	7,918	12,189	8,638
	Експериментальні дані [20]					
Кубічна	5,901		5,901		5,901	
Тетрагональна	8,322		8,322		11,833	
Орторомбічна	7,979		11,849		8,58	

Результати розрахунків зонно-енергетичної структури та густини станів всіх кристалічних фаз перовскіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ з використанням різних наближень для обмінно-кореляційного функціоналу, а саме GGA-PBE, GGA-PBEsol, GGA-PBEsol+U і GGA-PBE+U представлено на рис. 2-3. Електронні спектри для кубічної, тетрагональної та орторомбічної фаз перовскіту описано вздовж високосиметричних точок відповідних перших зон Брілюєна, рівень Фермі розташований у вершині валентної зони (при 0 eV).

На рис. 2 а представлено зонно-енергетичні структури для орторомбічної фази перовскіту, розраховані різними наближеннями. Як бачимо з рис. 2 а, вершина

валентного комплексу та дно зони провідності розташовані в точці Γ , і значення ширини прямої забороненої зони становить 1,77, 1,93, 2,72 і 2,62 еВ без врахування впливу спіно-орбітальної взаємодії з використанням наближень GGA-PBEsol, GGA-PBE, GGA-PBEsol+U та GGA-PBE+U, відповідно. Для того, щоб визначити вплив важких іонів свинцю на електронну структуру перовскіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ додатково були проведені розрахунки електронної структури, включаючи ефект спіно-орбітальної взаємодії. Розрахунки для орторомбічної фази перовскіту з врахуванням ефекту SOC демонструють зміну значень E_g в сторону зменшення ширини забороненої зони приблизно на 0,41 еВ. Результати нашого розрахунку добре узгоджуються з результатами попередніх теоретичних розрахунків [26, 27].

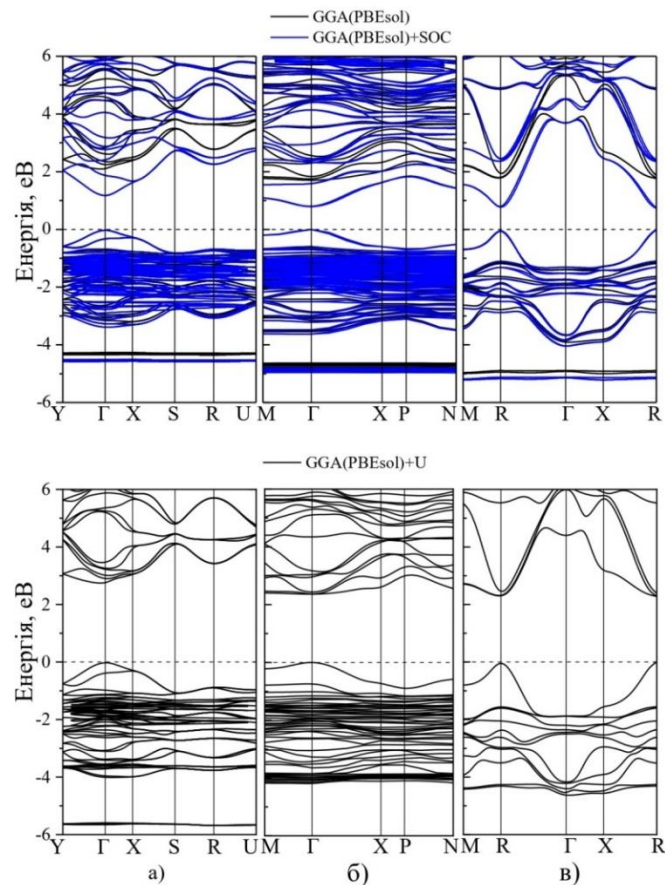


Рис. 2. Зонно-енергетична структура, отримана за допомогою наближень GGA(PBEsol) (зверху) та GGA(PBEsol)+U (знизу) із (сині лінії) та без (чорні лінії) врахування ефекту SOC для орторомбічної (а), тетрагональної (б) і кубічної (в) кристалічних фаз CsPbBr_3 і $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

Аналіз електронної структури тетрагональної фази $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (рис. 2 б) показує, що пряма заборонена зона формується у точці Γ зони Бріллюена, як і у випадку орторомбічної кристалічної фази, і значення E_g становлять 1,70, 1,83, 2,36 і 2,60 еВ, для

розрахунків без врахування ефекту SOC з використанням наближень GGA-PBEsol, GGA-PBE, GGA-PBEsol+U та GGA-PBE+U, відповідно. Після включення до розрахунку ефекту SOC спостерігається значна зміна значення ширини забороненої зони у бік зменшення приблизно на 0,95 еВ. Використання методів GGA-PBEsol і GGA-PBE призводить до незначної недооцінки величини забороненої зони, розрахунки з використанням наближення GGA-PBE+U завищує значення E_g , тоді як розрахунок GGA-PBEsol+U показує дуже добре узгодження з експериментальними результатами [20].

Зонно-енергетична структура для кубічної фази $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ представлена на рис. 2 в, з якої видно, що вершина валентної зони і дно зони провідності розташовані в точці R зони Бріллюена та вказує на формування прямої забороненої зони. Значення E_g становить 1,64, 1,77, 2,28 і 3,33 еВ при застосуванні наближень GGA-PBEsol, GGA-PBE, GGA-PBEsol+U та GGA-PBE+U, відповідно. При включенні до розрахунків ефекту SOC спостерігається радикальна зміна електронного спектру, що призводить до зменшення ширини забороненої зони до 0,73 еВ. Використання методу GGA-PBEsol+U для розрахунку електронних властивостей кубічної фази перовскіту дає значення E_g , яке відмінно узгоджується з експериментальними результатами [21].

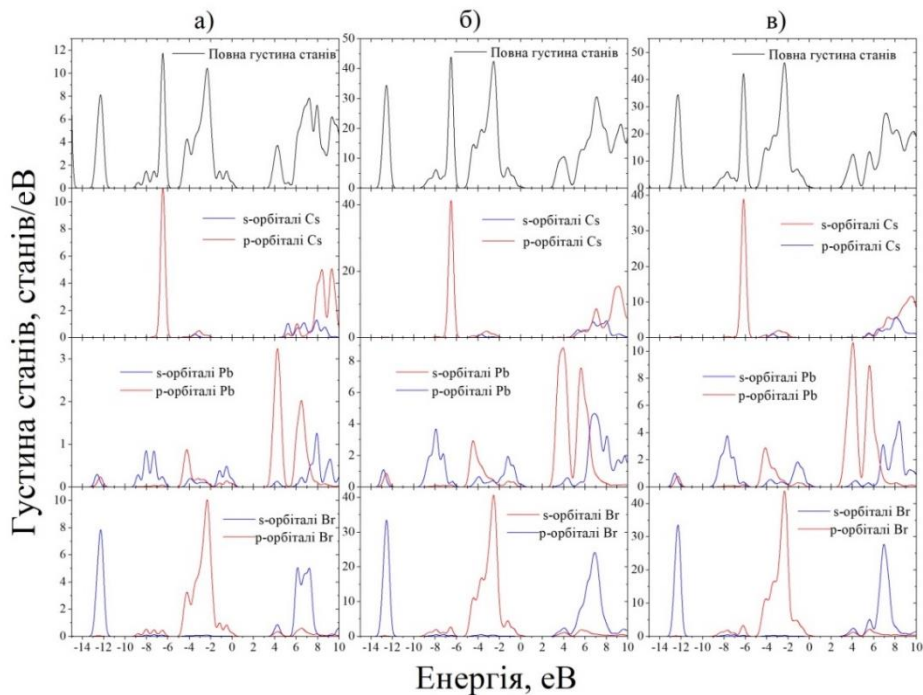


Рис. 3. Розподіли повної та парціальної густини станів для кубічної (а), тетрагональної (б) та орторомбичної (в) кристалічних фаз перовскіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, розраховані методом GGA (PBEsol)+U

З метою визначення генетичного походження електронних зон перовскіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ проведено аналіз розподілів повної (DOS) та парціальної густини станів (PDOS) для всіх кристалічних фаз. На рис. 3 представлені розподіли DOS і PDOS,

розраховані з використанням методу GGA-PBEsol+U. Для всіх кристалічних фаз перовскіту розподіли DOS є подібними і їх можна умовно розділити на три області. Перша область утворена р-станами іонів метиламонію (CH₃NH₃), яка утворює вузькі смуги, розташовані поблизу енергетичної відмітки -8 eV і вказують на те, що ці орбіталі практично не впливають на вершину валентної зони або дно зони провідності. Крім того, глибоко по енергетичній шкалі в діапазоні від -8,5 до -5,9 eV для всіх кристалічних фаз CH₃NH₃PbBr₃ слід відмітити наявність гібридизованих s-станів атомів Pb і р-станів атомів Br.

Друга область лежить в межах валентного комплексу при -6,0 – 0 eV і характеризується внесками від гібридних р-орбіталей атомів Br і s-орбіталей атомів Pb. Також слід відмітити значний внесок у валентну зону від р-станів атомів Pb. Третя область розташована в межах від 2,44 до 7,0 eV для кубічної, від 2,24 до 6,9 eV для тетрагональної та від 2,35 до 6,3 eV для орторомбічної фаз, відповідно. Дно зони провідності в основному формується внесками від гібридизованих станів р-орбіталей атомів Pb і невеликим внеском від р-орбіталей атомів Br.

Ефективна маса носіїв заряду пов'язана з їхньою рухливістю і є важливим критерієм для визначення енергоефективності фотовольтаїчних матеріалів. Катіони Pb, аніони Br і симетрія структури перовскіту відіграють важливу роль у визначенні ефективної маси електронів і дірок [28]. Ефективні маси електронів (m_e^*) і дірок (m_h^*) були розраховані, застосовуючи рівняння [29]:

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E_n(k)}{\partial k_i \partial k_j} \right)^{-1} \quad (5)$$

У роботах [25, 30] було встановлено, що введення до розрахунків ефекту SOC призводить до збільшення дисперсії смуг вздовж досліджуваних високосиметричних напрямів першої зони Бріллюена та призводить до більш точних значень ефективних мас носіїв заряду. Тому в нашому дослідженні ми використовуємо GGA(PBEsol)-розрахунки для оцінки значень ефективних мас носіїв заряду з врахуванням ефекту SOC для трьох кристалічних фаз перовскіту. Розраховані значення ефективних мас носіїв заряду навколо точки R для кубічної фази і точки Г зони Бріллюена для двох: тетрагональної та орторомбічної кристалічних фаз CH₃NH₃PbBr₃ в трьох основних напрямках хвильових векторів представлені в таблиці 2.

Таблиця 2.

Розраховані ефективні маси носіїв заряду перовскіту CH₃NH₃PbBr₃ в одиницях маси електрона з використанням методу GGA(PBEsol) з врахуванням ефекту SOC та відповідні приведені екситонні ефективні маси носіїв заряду (μ)

Кристалічна фаза	(100)			(010)			(001)		
	m_e^*	m_h^*	μ	m_e^*	m_h^*	μ	m_e^*	m_h^*	μ
Кубічна	0,27	0,25	0,13	0,27	0,25	0,13	0,27	0,25	0,13
Тетрагональна	0,38	0,29	0,16	0,38	0,29	0,16	0,44	0,32	0,19
Орторомбічна	0,47	0,35	0,20	0,61	0,36	0,23	0,44	0,31	0,18

Як видно з таблиці, для тетрагональної та орторомбічної кристалічних фаз спостерігається незначна анізотропія в значеннях ефективних мас носіїв заряду вздовж трьох основних напрямків. Також було розраховано зведені маси ефективних носіїв

заряду μ , які також наведені в таблиці 2. Зведену масу носіїв заряду розраховано, використовуючи наступне рівняння:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}. \quad (6)$$

Отримані значення ефективних мас та зведеної ефективної маси носіїв заряду для перовскіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ добре узгоджуються з попередніми теоретичними даними для всіх кристалічних фаз [24, 25]. Також порівняння з експериментальними даними показує узгодження наших розрахунків для кубічної фази перовскіту [31].

Перовскіти групи $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, де X – I, Br, Cl, відомі як одні з найкращих поглиначів світла серед великої кількості фотовольтаїчних матеріалів [32, 33]. З огляду на це ми також провели дослідження оптичних властивостей перовскіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, зокрема, розрахунки дійсної (ϵ_1), уявної (ϵ_2) частини діелектричної функції та на їхній основі розраховали коефіцієнт поглинання (α), який безпосередньо пов'язаний з ними. Оптичні властивості досліджуваного перовскіту в усіх кристалічних фазах представлені на рис. 4, розраховані, використовуючи наближення GGA-PBEsol+U. З рисунку бачимо, що в спектрах для тетрагональної та орторомбічної фаз спостерігається невелика анізотропія оптичних властивостей. Границя нульової частоти $\epsilon_1(0)$ є важливою величиною, яка представляє електронну частину статичної діелектричної проникності. Для кристалу $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ величина $\epsilon_1(0)$ становить 4,04, 3,73 і 3,83 для кубічної, тетрагональної і орторомбічної кристалічних фаз, відповідно.

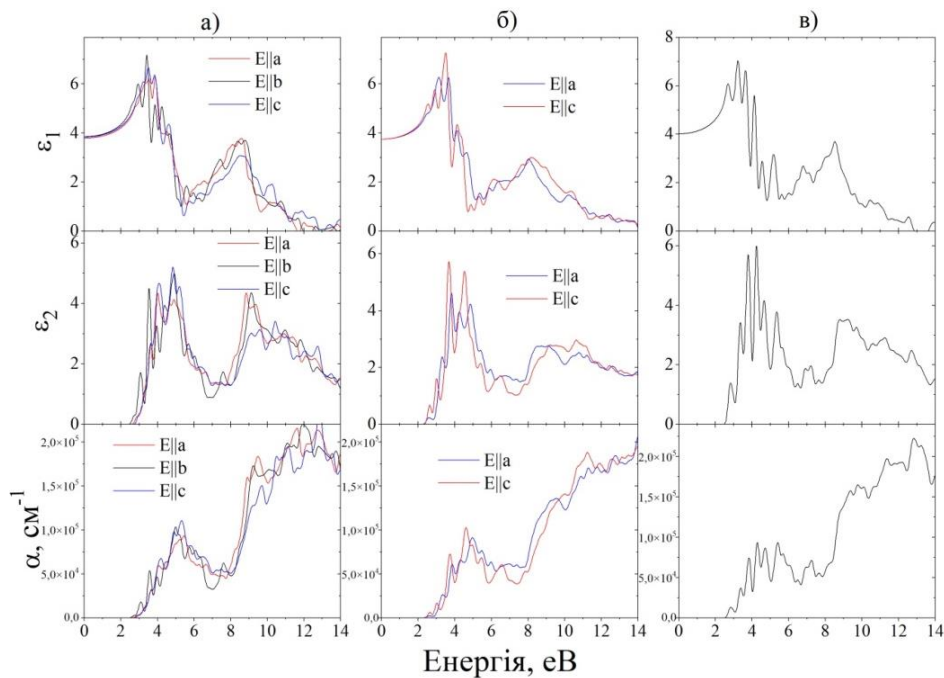


Рис. 4. Спектри оптичних функцій для різної поляризації світла орторомбічної (а), тетрагональної (б) та кубічної (в) кристалічних фаз перовскіта $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, розраховані методом GGA (PBEsol)+U

Спектри уявної частини діелектричної функції ϵ_2 безпосередньо пов'язані із зонно-енергетичною структурою і описують поглинаючу здатність сполук. Головні піки функцій $\epsilon_2(\omega)$ для перовскіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ для всіх кристалічних фаз, як бачимо з рис. 4, лежать поблизу значень 4,79, 6,15 і 5,88 еВ, пов'язані з електронними переходами між верхньою валентною зоною, що походить від 4р-орбіталей атомів Br і зонами провідності, що походять від 6s-орбіталей Pb і метиламонію.

Спектр поглинання $\alpha(\omega)$ представляє у відсотковому співвідношенні зменшення інтенсивності поширення світла на одиницю відстані в матеріалі. Початкові значення в спектрі $\alpha(\omega)$ лежать поблизу енергетичних відміток 2,24, 2,32 та 2,51 еВ для кубічної, тетрагональної та орторомбічної фаз сполуки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, відповідно, та досягають свого максимуму при значеннях 13,0 еВ для кубічної, 15,1 еВ для тетрагональної та 15,4 еВ для орторомбічної фаз.

Важливі відмінності в оптичних параметрах в діапазоні енергій від 2,1 до 20 еВ роблять перовскіт $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ корисним для застосування в оптичних пристроях, зокрема для сонячних елементів і світлодіодів в основних частинах видимого спектру.

Висновки. У цій роботі за допомогою першопринципних розрахунків в межах DFT проведено систематичний аналіз структурних, електронних і оптичних властивостей перовскіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ у трьох температурозалежних кристалічних фазах: кубічній, тетрагональній та орторомбічній. Оптимізація геометрії структури, електронні спектри та оптичні властивості розраховані з використанням різних наближень для обмінно-кореляційних функціоналів. Дослідження показали, що усі кристалічні фази перовскіту володіють прямими забороненими зонами. За допомогою наближення GGA-PBEsol+U було досягнуто хорошого узгодження між теоретичними та експериментальними результатами. Наші розрахунки показують, що включення до розрахунку спин-орбітальної взаємодії є важливим для розрахунків зведених ефективних мас носіїв заряду. Невисокі значення ефективної маси носіїв заряду для трьох кристалічних фаз призведуть до високої мобільності носіїв. Аналіз оптичних властивостей кристалічних фаз вказує на широкий температурний діапазон використання цих сполук.

Подяки. Робота виконана за підтримки Міністерства освіти і науки України та програми спільних українсько-французьких науково-дослідних проєктів «Дніпро» (№ 46789RH).

Список використаних джерел

- [1] *Stranks S. D.* Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices / S. D. Stranks, H. J. Snaith // *Nat. Nanotechnol.* – 2015. – Vol. 10. – P. 391–402. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.90>
- [2] *Fan Z.* Ferroelectricity of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite / Z. Fan, J. Xiao, K. Sun, L. Chen, Y. Hu, J. Ouyang, K. P. Ong, K. Zeng, J. Wang // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2015. – Vol. 6. – P. 1155–1161. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00389>
- [3] *Sutter-Fella C. M.* High Photoluminescence Quantum Yield in Band Gap Tunable Bromide Containing Mixed Halide Perovskites / C. M. Sutter-Fella, Y. Li, M. Amani, J. W. Ager, F. M. Toma, E. Yablonovitch, I. D. Sharp, A. Javey // *Nano Lett.* – 2016. – Vol. 16. – P. 800–806. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04884>

- [4] *D’Innocenzo V.* Tuning the Light Emission Properties by Band Gap Engineering in Hybrid Lead Halide Perovskite / V. D’Innocenzo, A. R. Srimath Kandada, M. De Bastiani, M. Gandini, A. Petrozza // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 136. – P. 17730–17733. <https://doi.org/10.1021/ja511198f>
- [5] *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. 167–172. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b02597>
- [6] *Edri E.* Chloride Inclusion and Hole Transport Material Doping to Improve Methyl Ammonium Lead Bromide Perovskite-Based High Open-Circuit Voltage Solar Cells / E. Edri, S. Kirmayer, M. Kulbak, G. Hodes, D. Cahen // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2014. – Vol. 5. – P. 429–433. <https://doi.org/10.1021/jz402706q>
- [7] *Giannozzi P.* Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO / P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni // *J. Phys. Condens. Matter* – 2017. – Vol. 29. – P. 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>
- [8] *Ghaithan H. M.* Density Functional Study of Cubic, Tetragonal, and Orthorhombic CsPbBr₃ Perovskite / H. M. Ghaithan, Z. A. Alahmed, S. M. H. Qaid, M. Hezam, A. S. Aldwayyan // *ACS Omega* – 2020. – Vol. 5. – P. 7468–7480. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00197>
- [9] *Коваленко М.* Структура та електронні властивості перовскіту CsPbBr₃: першопринципні розрахунки / М. Коваленко, О. Бовгира, В. Коломієць // *Журнал фізичних досліджень.* – 2021. – т. 25(4). – С. 4701-1–4701-9. <https://doi.org/10.30970/jps.25.4701>
- [10] *Kovalenko M.* Structural, Electronic and Optical Properties of CsPbBr₃ and CH₃NH₃PbBr₃: First-Principles Modeling / M. Kovalenko, O. Bovgyra, V. Kolomiets, V. Kapustianyk, O. Kozachenko // *Proceedings of 2021 IEEE 12th International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT), Lviv, Ukraine, 19-21 May, 2021.* – P. 232–237. <https://doi.org/10.1109/ELIT53502.2021.9501119>.
- [11] *Perdew J. P.* Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77. – P. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [12] *Perdew J. P.* Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces / J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – Vol. 100. – P. 136406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
- [13] *Cococcioni M.* Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA + U method / M. Cococcioni, S. Gironcoli // *Phys Rev B* – 2005. – Vol. 71. – P.035105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.035105>
- [14] *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. <https://doi.org/10.1063/1.4972341>

- [15] *Garrity K. F.* Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations / K. F. Garrity, J. W. Bennett, K. M. Rabe, D. Vanderbilt // *Comp. Mater. Sci.* – 2014. – Vol. 81. – P. 446. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.08.053>
- [16] *Monkhorst H. J.* Special points for Brillouin-zone integrations / H. J. Monkhorst, J. D. Pack // *Phys. Rev. B* – 1976. – Vol. 13. – P. 5188. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- [17] *Mordecai A.* Nonlinear Programming: Analysis and Methods, 03rd Edition / A. Mordecai – Dover, New York, 2003. – 544 p.
- [18] *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. 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.005>
- [19] *Adachi S.* Properties of semiconductor alloys: group-IV, III-V and II-VI semiconductors / S. Adachi – John Wiley & Sons, 2009. – 400 p.
- [20] *Poglitsch A.* Dynamic disorder in methylammoniumtri-halogenoplumbates (ii) observed by millimeterwave spectroscopy / A. Poglitsch, D. Weber // *J. Chem. Phys.* – 1987. – Vol. 87 (11). – P. 6373–6378. <https://doi.org/10.1063/1.453467>.
- [21] *Noh J. H.* Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells / J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, S. I. Seok // *Nano Lett.* – 2013. – Vol. 13. – P. 1764–1769. <https://doi.org/10.1021/nl400349b>
- [22] *Swainson I. P.* Phase transitions in the perovskite methylammonium lead bromide, $\text{CH}_3\text{ND}_3\text{PbBr}_3$ / I. P. Swainson, R. P. Hammond, C. Soulliere, O. Knop, W. Massa // *J. Solid State Chem.* – 2003. – Vol. 176 (1). – P. 97–104. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00352-9](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00352-9)
- [23] *Ye Y.* Nature of the band gap of halide perovskites ABX_3 ($A = \text{CH}_3\text{NH}_3$, Cs; $B = \text{Sn}$, Pb; $X = \text{Cl}$, Br, I): First-principles calculations / Y. Ye, X. Run, X. Hai-Tao, H. Feng, X. Fei, W. Lin-Jun // *Chinese Phys. B* – 2015. – Vol. 24. – P. 116302. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/24/11/116302>
- [24] *Melissen S. T. A. G.* Electronic properties of $\text{PbX}_3\text{CH}_3\text{NH}_3$ ($X = \text{Cl}$, Br, I) compounds for photovoltaic and photocatalytic applications / S. T. A. G. Melissen, F. Labat, P. Sautet, T. Le Bahers // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17. – P. 2199–2209. <https://doi.org/10.1039/C4CP04666H>
- [25] *Yi Z.* Theoretical Studies on the structural, electronic and optical properties of orthorhombic perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) / Z. Yi, Z. Fang // *J. Phys. Chem. Solids* – 2017. – Vol. 110. – P. 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.jpcc.2017.05.005>
- [26] *Jishi R. A.* Modeling of Lead Halide Perovskites for Photovoltaic Applications / R. A. Jishi, O. B. Ta, A. A. Sharif // *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 28344–28349, 2014. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1405.1706>
- [27] *Feng J.* Crystal structures, optical properties, and effective mass tensors of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$; ($X = \text{I}$; Br) phases predicted from HSE06 / J. Feng, B. Xiao // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2014. – Vol. 5. – P. 1278–1282. <https://doi.org/10.1021/jz500480m>
- [28] *Mao X.* First-Principles Screening of All-Inorganic Lead-Free ABX_3 Perovskites / X. Mao, L. Sun, T. Wu, T. Chu, W. Deng, K. Han // *J. Phys. Chem. C* – 2018. – Vol. 122. – P. 7670–7675. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02448>

- [29] 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. 1503–1512. <https://doi.org/10.1039/C5NR05337D>
- [30] Umari P. Relativistic GW calculations on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ perovskites for solar cell applications / P. Umari, E. Mosconi, F. D. Angelis // *Sci. Rep.* – 2014. – Vol. 4. – P. 4467. <https://doi.org/10.1038/srep04467>
- [31] Tanaka K. Comparative study on the excitons in lead-halide-based perovskite-type crystals $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / K. Tanaka, T. Takahashi, T. Ban, T. Kondo, K. Uchida, N. Miura // *Solid State Commun.* – 2003. – Vol. 127. – P. 619–623. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(03\)00566-0](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(03)00566-0)
- [32] Wang D.-L. Highly Efficient Light Management for Perovskite Solar Cells / D.-L. Wang, H.-J. Cui, G.-J. Hou, Z.-G. Zhu, Q.-B. Yan, G. Su // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – P. 18922. <https://doi.org/10.1038/srep18922>
- [33] Sahli F. Fully Textured Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells with 25.2% Power Conversion Efficiency / F. Sahli, J. Werner, B. A. Kamino, Bräuninger, M. R. Monnard, B. Paviet-Salomon, L. Barraud, L. Ding, J. J. Diaz Leon, D. Sacchetto // *Nat. Mater.* – 2018. – Vol. 17. – P. 820–826. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0115-4>

FIRST-PRINCIPLE MODELING OF STRUCTURAL, ELECTRONIC, AND OPTICAL PROPERTIES OF $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

O. Kozachenko, O. Bovgyra, M. Kovalenko, V. Kapustianyk, P. Yakibchuk

*Faculty of Physics, Ivan Franko National University of Lviv,
8, Kyrylo and Mefodiy str., 79005 Lviv, Ukraine*

oleh.kozachenko@lnu.edu.ua

Organic-inorganic hybrid perovskites have recently attracted attention due to their potential applications in solar cells, light-emitting, and photovoltaic devices. In this work, we focused on the study within the density functional theory of the structural, electronic, and optical properties of three temperature-dependent phases of perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. We present basic parameters such as lattice parameters, electronic structures, effective charge masses, and optical absorption spectra to understand the fundamental properties of the investigated perovskite. The change in the properties of the studied crystalline phases was analyzed using various approximations for the exchange-correlation functionals. For our theoretical calculations, exchange-correlation functional was chosen in the GGA-PBE and GGA-PBESol parametrizations, also with Hubbard correction to GGA (GGA-PBESol+U). The U parameter was selected at 5 eV and applied to Br p-states. The calculation of the electronic properties of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite shows the change in the electronic spectra was taken into account when the spin-orbit coupling (SOC) was included in the calculations. The results of band structure calculations showed that cubic, tetragonal, and orthorhombic perovskite crystal phases have semiconductor properties with direct band gaps. The use of the GGA-PBESol and GGA-PBESol+U methods gives the results closest to the experimental ones. We observed a radical change in the electronic spectrum when the SOC effect is included in the calculations, which leads to a reduction in the bandgap. Further explanation of the electronic bandgap nature of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ crystals is performed through the total (DOS) and partial density of state (PDOS) analysis. For all crystalline phases, considered

perovskites showed a similar DOS distributions, which may be divided by three regions. The first region is formed by the methylammonium ion p-states, which forms narrow bands located deep about at -8eV . The second region at $-6.0 - 0\text{eV}$ within the valence band complex, characterizes with the largest contribution being observed from hybrid Br p-orbitals and Pb s-orbitals. The third region is placed from 2.44 to 7.0 eV for cubic, from 2.24 to 6.9 eV for tetragonal, and from 2.35 to 6.3 eV for orthorhombic phases, respectively. The conduction band minimum is mainly formed by hybridized states of the Pb p-orbitals and a small contribution of Br p-orbitals.

Calculations of the values of the effective masses in the three main directions for all crystalline phases were also carried out. The optical properties show that the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite has a good ability for photon absorption and demonstrates the possibility of its use in a wide temperature range.

Key words: density functional theory, band gap, perovskite, electronic structure, density of states, optical properties

Стаття надійшла до редакції 21.09.2022.

Прийнята до друку 27.09.2022.