

Электронные свойства твердого раствора $\text{CsPb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3$ со структурой перовскита

Е.Д. Рубцова,^{1,2,*} А.Н. Васильев,² И.А. Каменских,¹ И.Н. Шпиньков^{1,2}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра оптики, спектроскопии и физики наносистем
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

(Поступила в редакцию 25.04.2026; подписана в печать 13.05.2026)

В рамках методов DFT и DFT+U рассчитаны электронная структура и плотность состояний твердых растворов $\text{CsPb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3$ со структурой перовскита ($x = 0, 0.125, 0.25$). Кристаллы были охарактеризованы как прямозонные диэлектрики. С увеличением концентрации марганца в составе соединения (x) были выявлены следующие тенденции: уменьшение постоянной кристаллической решетки перовскита, увеличение ширины запрещенной зоны твердого раствора, а также усиление влияния состояний Mn на формирование потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. 3d-состояния Mn формируют дефектные подзоны, образующие дополнительный излучательный канал рекомбинации возбужденных носителей. Результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными из литературы.

PACS: 42.70.-a, 71.20.-b. УДК: 535

Ключевые слова: DFT, DFT+U, галогенидные перовскиты, твердый раствор.

DOI: [10.55959/MSU0579-9392.81.2630401](https://doi.org/10.55959/MSU0579-9392.81.2630401)

ВВЕДЕНИЕ

В течение последнего десятилетия галогенидные перовскиты свинца с общей химической формулой APbX_3 ($\text{A}^+ = \text{Cs}^+, \text{CH}_3\text{NH}_3^+, \text{CH}(\text{NH}_2)_2^+ \dots$; $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{Br}^-$) активно исследуются научным сообществом в связи с их уникальными фотовольтаическими и оптическими свойствами. Эти соединения характеризуются высоким коэффициентом поглощения света [1], высокой подвижностью носителей заряда [2], наносекундными временами затухания люминесценции и возможностью варьировать ширину запрещенной зоны через изменение галогенного состава соединения [3]. Благодаря этим свойствам галогенидные перовскиты рассматриваются как перспективная основа для создания различных устройств, таких как солнечные батареи [4, 5], светодиоды [6, 7], лазеры [8] и сцинтилляционные детекторы [9, 10]. При этом для светоизлучающих применений особым преимуществом является возможность управления спектральными характеристиками люминесценции перовскитных материалов. Свечение галогенидных перовскитов вызвано рекомбинацией свободных экситонов Ванье–Мотта (их энергия связи составляет десятки миллиэлектронвольт), и спектральное положение пика люминесценции преимущественно определяется шириной запрещенной зоны соединения [11–13]. CsPbCl_3 характеризуется узким пи-

ком люминесценции на 410 нм, CsPbBr_3 демонстрирует свечение на 510 нм, CsPbI_3 — на 700 нм [3]. Таким образом, в рамках группы галогенидных перовскитов можно синтезировать соединения с заданной длиной волны люминесценции путем управления галогенным составом твердого раствора $\text{APb}(\text{Cl}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-x-y})_3$ ($0 < x + y < 1$) [3, 14, 15].

Дополнительные возможности по управлению свойствами галогенидных перовскитов предлагает легирование перовскитных матриц ионами примеси [16, 17]. В частности, было показано, что внедрение ионов Mg^{2+} в CsPbCl_3 приводит к существенно увеличению выхода экситонной люминесценции за счет снижения плотности дефектных состояний в кристалле [18]. Легирование перовскитных наночастиц CsPbCl_3 редкоземельными ионами позволяет получить люминофоры со стабильными спектрами излучения в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах [19]. Особый интерес представляют галогенидные перовскиты, легированные ионами Mn^{2+} , которые рассматриваются в качестве перспективных люминофоров для создания белых светодиодов. Ионы Mn^{2+} замещают ионы свинца в октаэдрических позициях $[\text{PbX}_6]^{4-}$ и приводят к появлению в спектре люминесценции широкой полосы, обусловленной внутриконтинуальными переходами ${}^4\text{T}_1 - {}^6\text{A}_1$ [20, 21]. Полоса Mn^{2+} расположена в оранжево-красной спектральной области, что позволяет эффективно дополнить спектр излучения матрицы галогенидного перовскита (CsPbCl_3 или CsPbBr_3), формируя оптимальный спектр свечения для создания источников белого света [22, 23]. Вме-

* E-mail: rubtsova-liza98@yandex.ru

сте с тем экспериментальная характеристика перовскитов, содержащих примесь ионов Mn^{2+} , в настоящий момент не позволяет сформировать целостную картину механизмов и процессов, протекающих в данных соединениях. В литературе наблюдаются определенные расхождения в описании влияния концентрации марганца на оптические свойства системы $\text{CsPb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3$. Ряд исследований сообщает о смещении полосы люминесценции Mn^{2+} в красную область спектра (до 40 нм) при увеличении x [24–26]. В то же время в других работах спектральный сдвиг отсутствует или проявляется незначительно при аналогичных изменениях в концентрации Mn [27–29]. Два основных фактора, которые привлекают к объяснению спектральных изменений в полосе Mn^{2+} с ростом его концентрации: изменение расщепления ${}^4\text{T}_1$ – ${}^6\text{A}_1$ уровней Mn^{2+} за счет изменения кристаллического поля матрицы CsPbCl_3 и взаимодействие между близко расположенными ионами Mn [24, 27]. Подобные расхождения в экспериментальных данных требуют как дополнительных систематических исследований оптических свойств перовскитных систем с Mn, так и теоретического моделирования для улучшения интерпретации результатов и выявления факторов, влияющих на свойства перовскитов.

Среди *ab initio* методов можно выделить расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT), которые позволяют исследовать электронную структуру многочастичных систем. DFT позволяет установить оптимальные геометрические параметры кристаллической решетки соединения, рассчитать его электронную структуру энергетических уровней и плотность состояний, промоделировать оптические свойства вещества и многое другое. Для галогенидных перовскитов DFT-расчеты демонстрируют неплохую согласованность с экспериментальными данными. Например, было показано [30], что с увеличением атомного радиуса галогена ($\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$) увеличивается параметр решетки, а ширина запрещенной зоны, напротив, уменьшается. Анализ электронной структуры энергетических уровней и плотности состояний (DOS) позволил классифицировать галогенидные перовскиты как прямозонные диэлектрики, потолок валентной зоны и дно зоны проводимости которых преимущественно формируются из орбиталей свинца и галогена X [30].

В настоящей работе для анализа электронных свойств твердого раствора $\text{CsPb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3$ со структурой перовскита ($x = 0, 0.125, 0.25$) были проведены расчеты их электронной структуры и плотности состояний методами DFT и ее модификации с учетом функционала Хаббарда DFT+U. Результаты моделирования позволили охарактеризовать эти твердые растворы как прямозонные диэлектрики, а также воспроизвести основные тенденции, наблюдаемые в экспериментальных исследованиях свойств галогенидных перовскитов с Mn. Частичная замена Pb на Mn в составе соединения приводит к уменьшению постоянной кристалличе-

ской решетки, увеличению ширины запрещенной зоны, а также усилению влияния состояний Mn на потолок валентной зоны и дно зоны проводимости. При учете функционала Хаббарда 3d-уровни Mn формируют внутри запрещенной и валентной зоны твердого раствора две дефектные подзоны, которые можно связать с возникновением в спектре люминесценции $\text{CsPb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3$ дополнительной полосы. Ширина дефектных подзон существенно возрастает при увеличении концентрации Mn x с 0.125 до 0.25 за счет взаимодействия близко расположенных ионов Mn друг с другом. Оценка дисперсии 3d-ветвей Mn позволяет сделать вывод о существенном увеличении вероятности перескока экситона с одного атома Mn на другой при их размещении в соседних узлах кристаллической решетки. Тем не менее характерные времена этого процесса существенно выше времен релаксации решетки вокруг ионов Mn, что позволяет проводить сопоставление со случаем изолированных примесных центров Mn даже для концентраций Mn на уровне $x = 0.25$.

1. DFT-РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ

Для моделирования электронных свойств твердых растворов замещения в DFT используют подход с построением суперячеек на основе исходных кристаллов, в которых один или несколько атомов заменяются на другие. В настоящей работе в качестве основы была выбрана суперячейка $2 \times 2 \times 2$, сконструированная из элементарной ячейки свинцового перовскита CsPbCl_3 с группой симметрии $Pm\bar{3}m$ (см. рис. 1, а). Для расчетов использовались программы пакета Quantum Espresso [31, 32]. Расчеты проводились в обобщенном градиентном приближении (GGA) в сочетании с функционалом Пердью–Берк–Эрнзерхофа (PBE). Псевдопотенциалы для элементов Cs, Pb, Mn и Cl были взяты из библиотеки SSPP PBE Efficiency v1.3.0 [33]. Для основных расчетов были установлены следующие параметры: $\text{ecutwfc} = 70 \text{ Ry}$, $\text{ecutrho} = 800 \text{ Ry}$, k-сетка: $4 \times 4 \times 4$ или $3 \times 3 \times 3$, выбранные после исследования сходимости результатов. Для оценки влияния концентрации Mn на свойства твердого раствора $\text{CsPb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3$ были рассмотрены суперячейки, где один (рис. 1, б) или два атома свинца (рис. 1, в) были заменены на атомы марганца. Расчетная концентрация Mn x для таких кристаллов определяется как 0.125 и 0.25 соответственно. Для расчета свойств $\text{CsPb}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Cl}_3$ атомы Mn были размещены в соседних узлах (0.25; 0.25; 0.25) и (0.75; 0.25; 0.25) суперячейки. Такое расположение эквивалентно появлению цепочек ионов Mn вдоль оси x . В такой конфигурации можно ожидать, что эффекты, связанные со взаимодействием Mn–Mn, будут проявляться сильнее.

Оптимизация геометрии суперячейки была выполнена с сохранением группы симметрии через

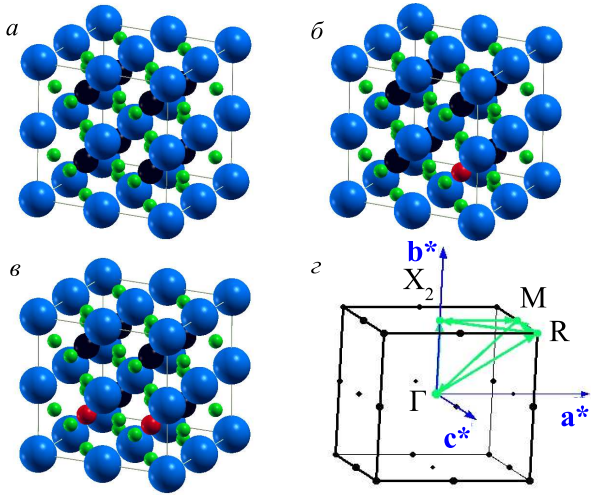


Рис. 1. Суперячейка $2 \times 2 \times 2$ для расчета электронных свойств твердых растворов $\text{CsPb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3$ со структурой перовскита: $a - x = 0$, $b - x = 0.125$, $c - x = 0.25$. Голубым цветом представлены атомы Cs, черным — Pb, красным — Mn, зеленым — Cl; d — первая зона Бриллюэна суперячейки и отмеченные на ней точки высокой симметрии

аппроксимацию уравнением состояния зависимости полной энергии системы E от объема ячейки $V = a^3$. Определенные равновесные постоянные решетки a кристаллов $\text{CsPb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3$ представлены в таблице. Для CsPbCl_3 a составляет 1.146 нм, что несколько выше, чем удвоенный параметр элементарной ячейки CsPbCl_3 согласно данным кристаллографической базы ICDD PDF2 — 1.121 нм. Тем не менее относительное отклонение не превышает 2.3%, что свидетельствует о хорошей сходимости модели с экспериментальными данными. Увеличение концентрации Mn в составе твердого раствора приводит к уменьшению постоянной решетки. Эта тенденция воспроизводится и в экспериментальных исследованиях, в которых сообщается о смещении рентгеновских дифракционных пиков в сторону больших углов с увеличением концентрации Mn [24]. Эффект объясняется меньшим, по сравнению с Pb^{2+} , радиусом иона Mn^{2+} [34], внедрение которого в кристаллическую решетку перовскита приводит к уменьшению ее постоянной. В таблице также указана полученная из расчета ширина запрещенной зоны в Γ -точке и эффективные массы в Γ -точке в двух направлениях в зоне Бриллюэна.

Электронная структура энергетических уровней CsPbCl_3 , рассчитанная вдоль траектории $R(0.5; 0.5; 0.5) - \Gamma(0; 0; 0) - X_2(0; 0.5; 0)$ первой зоны Бриллюэна (рис. 1, d), представлена на рис. 2, a . Анализ зонной структуры и плотности состояний показывает, что потолок валентной зоны (ВЗ) локализован в Γ -точке и формируется преимущественно за счет гибридизации $3p$ -состояний хлора и $6s$ -состояний свинца. Аналогичным образом дно зоны проводимости (ЗП) также располагается в Γ -точке, причем наибольший вклад в его формирование вносят

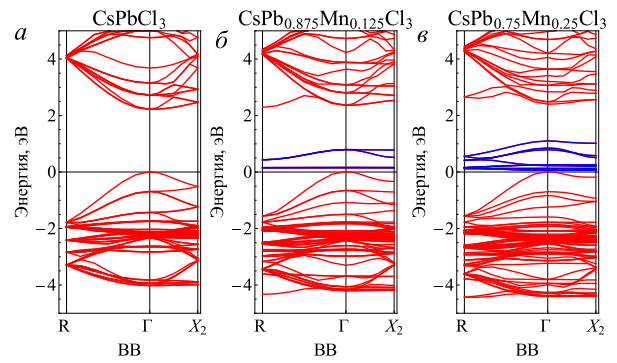


Рис. 2. Электронная структура твердых растворов $\text{CsPb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3$ на участке $R-\Gamma-X_2$: $a - x = 0$, $b - x = 0.125$, $c - x = 0.25$ (синим цветом выделены уровни, преимущественно сформированные d -оболочками Mn)

$6p$ -состояния Pb. CsPbCl_3 можно охарактеризовать как прямозонный диэлектрик, электронные свойства которого в основном определяются взаимодействиями в подсистеме Pb-Cl. Этот вывод хорошо согласуется с литературными данными по DFT-расчетам галогенидных перовскитов свинца [30]. Расчетная ширина запрещенной зоны CsPbCl_3 E_g была определена как разность энергий между потолком ВЗ и дном ЗП в Γ -точке и составляет 2.23 эВ. Полученное значение заметно ниже экспериментально измеренных величин [24], что является типичным для DFT-расчетов в приближении GGA. Электронная структура твердых растворов $\text{CsPb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3$ ($x = 0.125, 0.25$) вдоль $R-\Gamma-X_2$ представлена на рис. 2, b, c соответственно. Так же, как и в случае CsPbCl_3 , максимум валентной зоны твердых растворов приходится на Γ -точку и формируется преимущественно за счет гибридизации $3p$ -состояний Cl и $6s$ -состояний Pb. В Γ -точке также расположен локальный минимум зоны проводимости, образованный преимущественно $6p$ -состояниями Pb. Однако в отличие от CsPbCl_3 в электронной структуре твердых растворов появляется дополнительный локальный минимум ЗП в R -точке, который для $\text{CsPb}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Cl}_3$ оказывается ниже по энергии, чем минимум ЗП в Γ -точке. Увеличение концентрации Mn в составе твердого раствора приводит к небольшому увеличению ширины зоны между потолком ВЗ и локальным минимумом ЗП в Γ -точке (см. таблицу). Этот тренд также хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований, согласно которым внедрение Mn в перовскит приводит к смещению его края поглощения и экситонной полосы люминесценции в коротковолновую область [24]. Зависимость $E(k)$ позволяет оценить эффективные массы электрона и дырки $m_{e,h}$ в ЗП и ВЗ в параболическом приближении с использованием стандартной формулы:

$$\frac{1}{m_{e,h}} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right), \quad (1)$$

где $\hbar$ — приведенная постоянная Планка, k — мо-

Таблица. Характеристики твердых растворов $\text{CsPb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3$, определенные из DFT расчетов

	a , нм	Γ - Γ , эВ		Γ -R, m_0	Γ - X_2 , m_0
CsPbCl_3 (2x2x2)	1.146	2.23	m_h	0.23	0.23
			m_e	0.34	0.94
$\text{CsPb}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Cl}_3$	1.130	2.35	m_h	0.24	0.25
			m_e	0.34	1.01
$\text{CsPb}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Cl}_3$	1.115	2.4	m_h	0.26	0.32
			m_e	0.30	1.04

доль волнового вектора (ВВ). Значения, рассчитанные для ВЗ и ЗП в Γ -точке в направлениях R- Γ и Γ - X_2 , приведены в таблице (m_0 — масса свободного электрона). Они слабо зависят от концентрации Mn в составе твердого раствора, однако для эффективных масс электронов в зоне проводимости наблюдается существенное различие между направлениями R- Γ и Γ - X_2 .

Для твердых растворов $\text{CsPb}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Cl}_3$ и $\text{CsPb}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Cl}_3$ характерно появление дополнительных дефектных уровней в запрещенной зоне соединения. Эти уровни формируются преимущественно 3d-состояниями марганца и окрашены на рис. 2 б, в синим цветом. Для $x = 0.125$ 3d-подзона Mn расщепляется на две группы: нижние уровни трехкратно вырождены и являются практически плоскими, а пара верхних уровней является вырожденной на участке R- Γ , но расщепляется вдоль Γ - X_2 . Между нижними и верхними 3d-уровнями Mn образуется небольшой энергетический зазор (0.36 эВ в X_2 -точке). В этом случае можно провести аналогию с легированием матрицы CsPbCl_3 ионами Mn^{2+} в примесных концентрациях, когда примесные 3d-уровни Mn^{2+} , расщепленные в кристаллическом поле матрицы, располагаются внутри запрещенной зоны CsPbCl_3 . Переход между верхними и нижними 3d-уровнями зонной структуры будет создавать дополнительный канал люминесценции по аналогии с тем, как он образуется за счет внутриконтинуальных переходов между термами $^4\text{T}_1$ - $^6\text{A}_1$ ионов Mn^{2+} . Однако при размещении Mn в соседних узлах решетки на расстоянии $a/2 = 5.576 \text{ \AA}$ ($x = 0.25$) дисперсия 3d-уровней существенно увеличивается (рис. 2, в), в результате чего они образуют единую достаточно широкую подзону внутри запрещенной зоны твердого раствора.

Таким образом, расчеты электронных свойств твердых растворов перовскитов $\text{CsPb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3$ ($x = 0, 0.125, 0.25$) в рамках DFT позволяют частично воспроизвести тренды, которые выявлены для этих соединений в экспериментальных исследованиях: увеличение концентрации Mn приводит к уменьшению постоянной кристаллической решетки и увеличению ширины запрещенной зоны соединения. Кроме того, DFT позволяет разместить дефектные 3d-состояния Mn внутри запрещенной зоны кристалла. Вместе с тем можно отметить неко-

торые различия между результатами DFT-моделирования и экспериментальными данными. В частности, расчетные минимум ЗП и максимум ВЗ $\text{CsPb}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Cl}_3$ располагаются в разных точках зоны Бриллюэна, тогда как в экспериментальной литературе эти соединения описываются как прямозонные диэлектрики [24]. 3d-состояния Mn в электронной структуре $\text{CsPb}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Cl}_3$ образуют единую подзону из-за сильной дисперсии энергетических уровней при близком расположении атомов Mn, тогда как экспериментально полоса люминесценции Mn^{2+} наблюдается и при концентрациях Mn 46% [35], когда вероятность размещения атомов Mn в соседних узлах кристаллической решетки при их случайном распределении стремится к 1. Такое несоответствие между результатами DFT-расчетов и экспериментальными данными может быть связано с ограничениями стандартного DFT-подхода при описании сильно коррелированных 3d-электронов марганца. Например, стандартный DFT-расчет классифицирует CsMnCl_3 как металл [36], тогда как оптическая ширина запрещенной зоны этого соединения составляет 4.08 эВ [37]. Для систем с элементами, содержащими сильно коррелированные d- и f-оболочки, можно добиться лучших результатов с использованием методов DFT+U, включающих функционал Хаббарда [36, 38].

2. РАСЧЕТЫ DFT+U

В данном исследовании также были проведены расчеты электронной структуры твердых растворов $\text{CsPb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3$ ($x = 0.125, 0.25$) в рамках DFT+U-метода. В упрощенном подходе, реализованном в Quantum Espresso (Cococcioni и de Gironcoli) [39], степень влияния корреляций на результат определяется параметром Хаббарда U . Его влияние на электронные свойства кристалла можно оценить по рис. 3, а, где приведены результаты систематических расчетов электронной структуры $\text{CsPb}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Cl}_3$ вдоль R- Γ - X_2 с различными значениями параметра Хаббарда $U(\text{Mn})$. Для каждого значения U была проведена оптимизация элементарной ячейки с сохранением группы симметрии кристалла. Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, в рассмотренном диапазоне значений параметр U не ока-

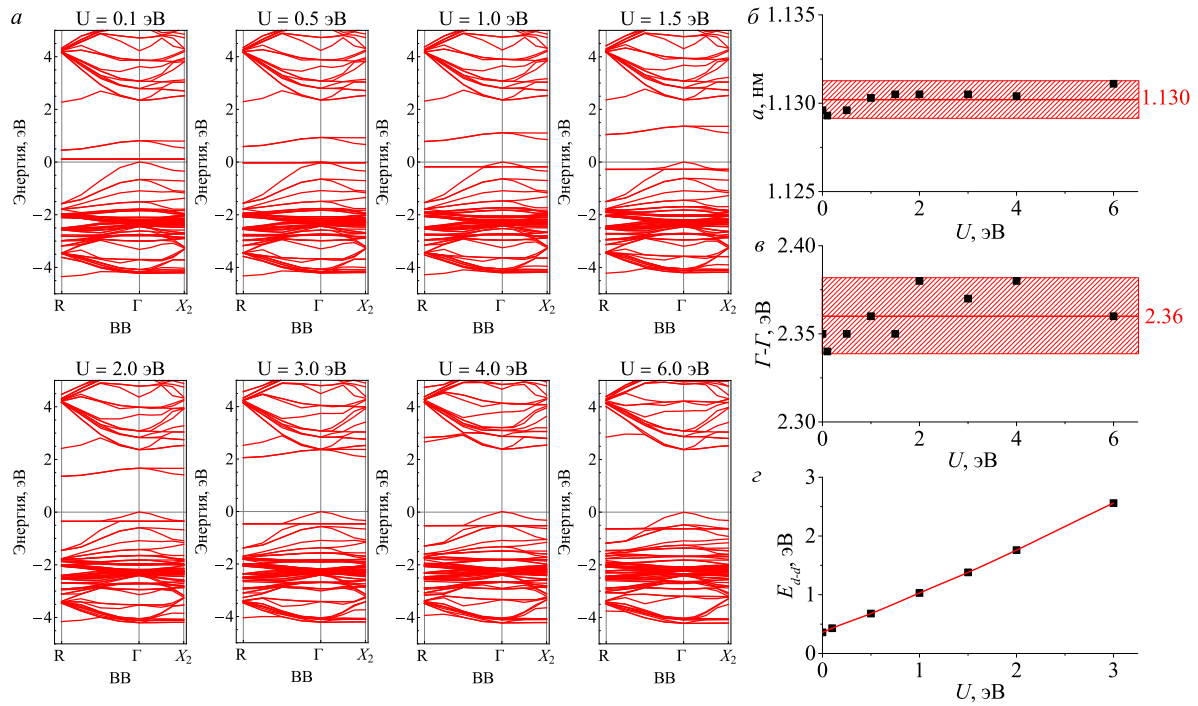


Рис. 3. *a* — Электронная структура $\text{CsPb}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Cl}_3$ в рамках DFT+U расчета с разными U ; Зависимость от U *b* — постоянной суперячейки *a*, *в* — Γ - Γ -интервала между максимумом ВЗ и минимумом ЗП, *г* — расщепления между d-уровнями Mn в X_2 точке E_{d-d}

зывает существенного влияния на постоянную кристаллической решетки перовскита. Отклонения от среднего значения не превышали 0.1% (рис. 36).

Кроме того, практически не изменялся интервал энергий Γ - Γ , определенный как разность энергий между минимумом ЗП и максимумом ВЗ в Γ -точке (рис. 3, в). Главное влияние U проявлялось в увеличении расщепления между энергетическими уровнями, формируемыми 3d-состояниями Mn. С ростом U расщепление увеличивается, и при U около 3 эВ эти уровни оказываются внутри ВЗ и ЗП твердого раствора (рис. 3, а). Для количественной оценки этого эффекта можно рассмотреть расщепление E_{d-d} между четвертым и третьим 3d-уровнями Mn в X_2 -точке. Его зависимость от U представлена на рис. 3, г. Таким образом, можно сделать вывод, что точное значение параметра U не играет особой роли для анализа основных электронных свойств твердого раствора $\text{CsPb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3$. Однако оно становится критичным при описании расщепления 3d-уровней Mn и обусловленных ими оптических переходов.

Для более подробного исследования были проведены дополнительные расчеты с фиксированным значением параметра Хаббарда U (1.85 эВ). На рис. 4 представлена электронная структура уровней $\text{CsPb}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Cl}_3$, рассчитанная вдоль траектории Γ - X_2 -M (0.5; 0.5; 0)- Γ -R- X_2 -R-M в зоне Бриллюэна. Соответствующая плотность состояний (DOS) этого твердого раствора изображена на панели справа черным цветом, а синим на ней изображен вклад атомов Mn. Иллюстрации простран-

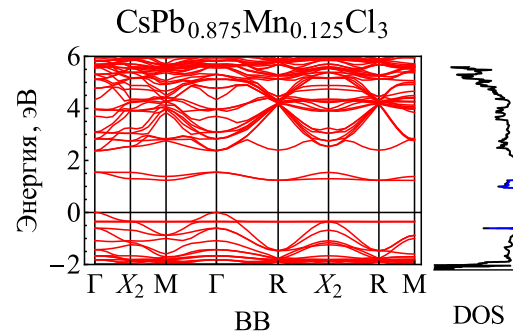


Рис. 4. Электронная структура $\text{CsPb}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Cl}_3$ ($U = 1.85$ эВ) вдоль Γ - X_2 -M- Γ -R- X_2 -R-M. На панели справа черным цветом изображена полная DOS, синим — вклад Mn

ственного распределения плотности заряда, соответствующего определенным k-точкам и ветвям электронной структуры в кристаллической плоскости (0, 0, 0.25), и вклады отдельных орбиталей в общую плотность состояний представлены на рис. 5. Потолок валентной зоны твердого раствора, локализованный в Γ -точке, формируется преимущественно за счет 3p-орбиталей Cl (их вклад в общую плотность состояний составляет 67%) и 6s-орбиталей Pb (30%). Дно ЗП локализовано в Γ - и R-точках зоны Бриллюэна и формируется преимущественно 6p-состояниями Pb (их вклад составляет 73%). На 3s-состояния Cl приходится 12%. При этом Mn очень слабо влияет на формирование потолка ВЗ

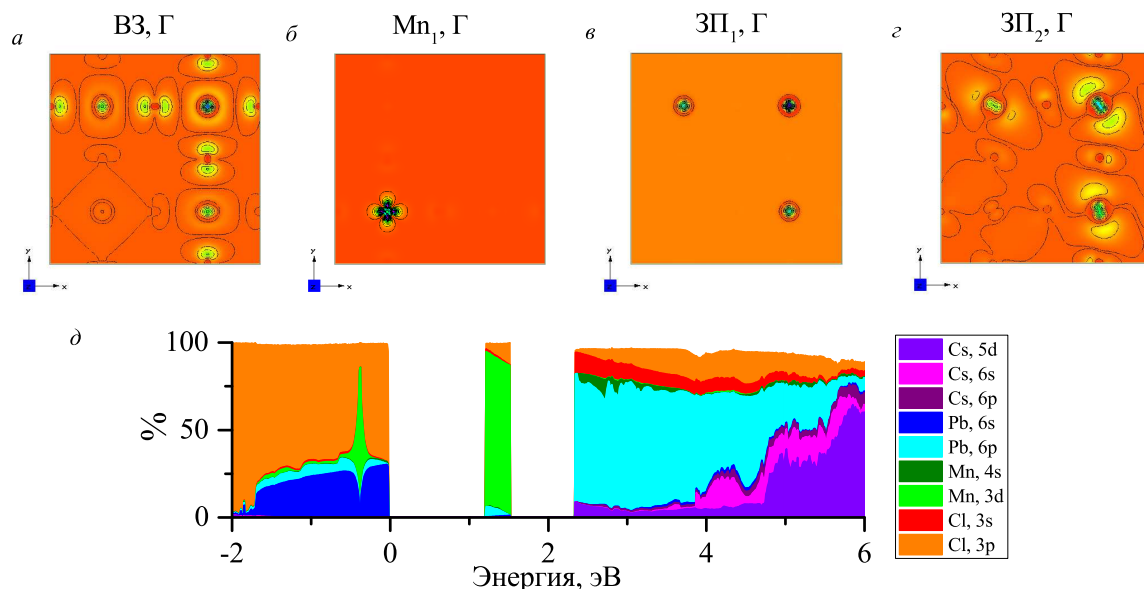


Рис. 5. Распределение плотности заряда $\text{CsPb}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Cl}_3$ в плоскости $(0; 0; 0.25)$: a — в потолке ВЗ в Γ -точке; b — в Γ -точке на одной из d-ветвей Mn внутри запрещенной зоны; c , e — в Γ -точке на дне ЗП; d — вклады отдельных орбиталей в общую плотность состояний твердого раствора. На d представлены орбитали, вклады которых превышают 5% в выбранном диапазоне энергий

и на формирование дна ЗП (рис. 5, a , c , e), за исключением ветви с минимумом вблизи R-точки, куда вносят вклад 4s-состояния Mn (рис. 5, d). 3d-уровни Mn расщепляются и образуют две дефектные подзоны. Первая подзона (из трех вырожденных уровней) располагается ниже потолка валентной зоны, является практически плоской и образует узкий интенсивный пик в DOS (рис. 5, d). Ее суммарное заполнение составляет 2.57, что хорошо согласуется с заполнением 3d-оболочки иона Mn^{2+} пятью электронами с учетом вырождения по спину. Незаполненная подзона сильно локализованных 3d-уровней Mn (рис. 5, b) расположена в запрещенной зоне и характеризуется шириной около 0.3 эВ. Расщепление между 3d-подзонами Mn, оцененное по центрам этих зон, составляет 1.74 эВ.

Так же, как и в случае $\text{CsPb}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Cl}_3$, потолок валентной зоны $\text{CsPb}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Cl}_3$ локализован в Γ -точке (рис. 6, a) и формируется преимущественно за счет 3p-состояний Cl и 6s-состояний Pb (рис. 7, e). Однако по сравнению со случаем $x = 0.125$ увеличивается вклад состояний Mn в потолок ВЗ (рис. 7, a , e). Дно ЗП локализовано в Γ -точке и так же, как и в случаях CsPbCl_3 и $\text{CsPb}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Cl}_3$, формируется преимущественно 6p-состояниями Pb с добавлением 3s-состояний Cl. Нижние уровни ЗП в R-точке для $x = 0.25$ оказываются заметно выше минимума ЗП в Γ -точке и образуются за счет гибридизации состояний Pb, Mn и Cl (рис. 7, d , e). При увеличении x существенно усиливается зависимость энергии 3d-уровней Mn от величины волнового вектора $\mathbf{k}$. При этом точки X_1 , X_2 , X_3 зоны Бриллюэна (рис. 6, b) перестают быть эквивалентными (рис. 6, e). В направлении вдоль цепочки ионов Mn

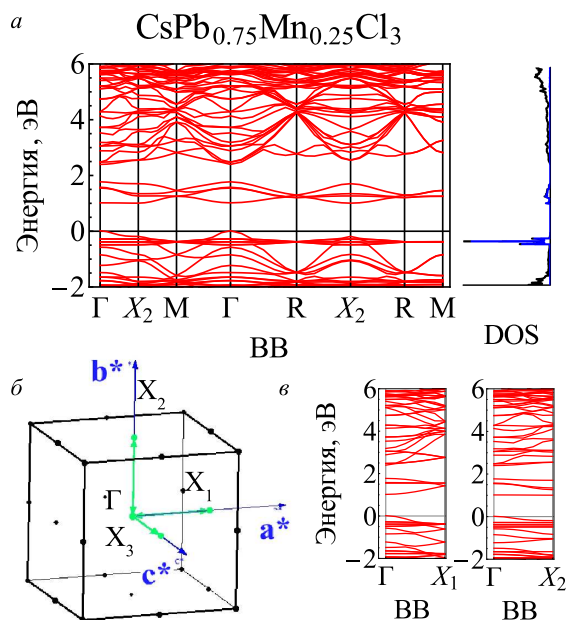


Рис. 6. $\text{CsPb}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Cl}_3$: a — Электронная структура вдоль Γ - X_2 -M- Γ -R- X_2 -R-M. На панели справа черным цветом изображена полная DOS, синим — вклад Mn, b — Γ - X_i участки в зоне Бриллюэна, c — электронная структура на участках Γ - X_1 и Γ - X_2

(Γ - X_1) дисперсия 3d-уровней существенно увеличивается, при этом в перпендикулярном направлении (Γ - $X_{2,3}$) уровни остаются достаточно плоскими. Ширина дефектной подзоны Mn внутри запрещенной зоны твердого раствора увеличивается до 0.76 эВ, а d-уровни ниже потолка ВЗ, которые в слу-

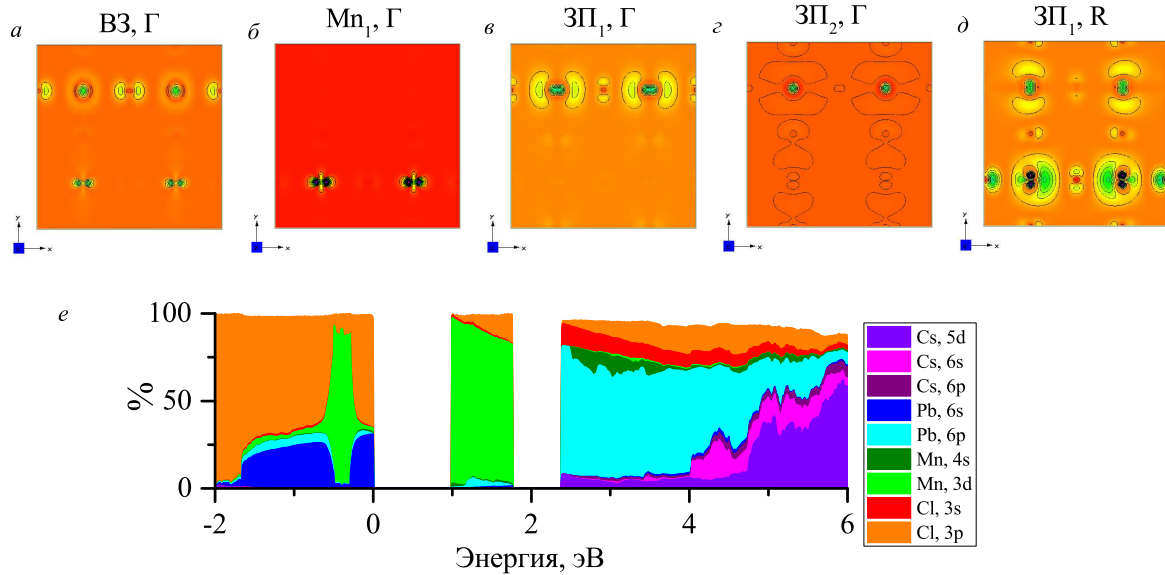


Рис. 7. Распределение плотности заряда $\text{CsPb}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Cl}_3$ в плоскости $(0; 0; 0.25)$: *a* — в потолке ВЗ в Γ -точке; *b* — в Γ -точке на одной из d-ветвей Мп внутри запрещенной зоны, *c, e* — в Γ -точке на дне ЗП, *d* — на одной из нижних ветвей ЗП в R-точке (на второй ветви распределение симметрично представленному на рисунке); *e* — вклады отдельных орбиталей в общую плотность состояний твердого раствора. На *e* представлены орбитали, вклады которых превышают 5% в выбранном диапазоне энергий

чае $\text{CsPb}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Cl}_3$ были практически плоскими, расщепляются и формируют подзону (из шести уровней) шириной около 0.2 эВ (ее суммарное заполнение составляет 5.05). При этом расщепление между 3d-подзонами Мп, оцененное по центрам этих зон, практически не меняется по сравнению с $x = 0.125$.

Вероятность перескока экситона с одного Мп на другой будет определяться вероятностью перескока дырки. 3d-ветви Мп внутри валентной зоны твердого раствора можно проанализировать в рамках приближения сильной связи, используя формулу дисперсии уровней, которая для одномерного случая имеет вид:

$$E(k) = E_0 - 2t \cos(ka), \quad (2)$$

где t — резонансный интеграл, определяющий ширину d-ветви, a — постоянная решетки кристалла. Тогда мы можем оценить величины t , определяющие вероятность перескока дырки с одного иона Мп на другой. Для случая с $x = 0.125$, когда расстояние между соседними ионами Мп составляет $a = 1.130$ нм, величину t , соответствующую ветви с максимальной дисперсией из трех ветвей в заполненной зоне марганца, можно оценить как 0.6 мэВ, что определяет среднее время перескока τ как 1 пс. Эффективную массу дырки на этих уровнях можно оценить по формуле:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2a^2t} \quad (3)$$

как $50 m_0$. В случае $x = 0.25$ наблюдается существенное отличие между направлением $\Gamma-X_2$, вдоль которого расстояние между ближайшими ионами

Мп составляет 1.115 нм, и направлением $\Gamma-X_1$, вдоль которого оно в два раза меньше. В первом случае $t = 2.1$ мэВ ($m^* = 13.5 m_0$) и имеет величину, сравнимую со случаем $x = 0.125$. Увеличение вероятности перескока можно объяснить уменьшением постоянной решетки, приводящим к сближению ионов Мп, а также увеличением их количества в ближайшем окружении одного иона Мп. В направлении $\Gamma-X_1$ t можно оценить как 26 мэВ ($m^* = 4.5 m_0$), что определяет время перескока τ около 25 фс. Таким образом, вероятность перескока экситона между ионами Мп увеличивается на порядок при размещении ионов Мп в соседних узлах кристаллической решетки. Тем не менее оцененные времена перескока τ много больше характерных времен релаксации решетки перовскита вокруг иона Мп, что позволяет сделать вывод о локализации экситонов на ионах Мп, что дает основание провести аналогию со случаем изолированных примесных центров.

Таким образом, DFT+U расчеты уточняют результаты анализа электронных свойств твердого раствора $\text{CsPb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3$ со структурой перовскита по сравнению с расчетами в рамках классического DFT. С учетом поправки Хаббарда эти соединения можно охарактеризовать как прямозонные диэлектрики с максимумом валентной зоны и минимумом зоны проводимости в Γ -точке зоны Бриллюэна, причем при $x = 0.25$ Мп дает заметный вклад в их формирование. 3d-уровни Мп образуют две дефектные подзоны. Одна из них расположена внутри запрещенной зоны твердых растворов, вторая — внутри их валентной зоны. Ширина этих подзон существенно увеличивается при переходе от концен-

трации Mn 0.125 к 0.25 за счет усиления дисперсии энергетических уровней. При этом энергия центров подзон Mn практически не зависит от его концентрации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря своим уникальным оптическим и электронным свойствам галогенидные перовскиты рассматриваются как новый перспективный класс функциональных материалов. Особый интерес представляют соединения с Mn, которые можно выделить как перспективные люминофоры для создания белых светодиодов. В то же время их экспериментальная характеристика на данный момент не позволяет сформировать четкой картины факторов, влияющих на их оптические свойства. В настоящей работе было проведено моделирование электронных свойств твердого раствора $\text{CsPb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3$ ($x = 0.125, 0.25$) со структурой перовскита в рамках методов теории функционала плотности DFT и DFT+U с учетом функционала Хаббарда. Было установлено, что максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости твердого раствора локализованы в Γ -точке первой зоны Бриллюэна суперячейки $2 \times 2 \times 2$. Это позволяет охарактеризовать $\text{CsPb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3$ ($x = 0.125, 0.25$) как прямозонные диэлектрики. Потолок валентной зоны образован преимущественно за счет

гибридизации 3p-состояний Cl и 6s-состояний Pb; дно зоны проводимости формируется в основном бр-состояниями Pb, однако при $x = 0.25$ становится заметным вклад состояний Mn. 3d-состояния Mn образуют дефектные подзоны в запрещенной зоне и ниже потолка валентной зоны твердого раствора. Результаты моделирования качественно воспроизводят тенденции, которые наблюдаются в экспериментальной литературе: увеличение концентрации марганца приводит к уменьшению постоянной кристаллической решетки перовскита и к увеличению ширины запрещенной зоны соединения. Оценка дисперсии 3d-ветвей Mn позволила сделать вывод, что при размещении ионов Mn в соседних узлах решетки вероятность перескока экситона с одного атома Mn на другой увеличивается на порядок. Тем не менее характерные времена этого процесса выше времен релаксации решетки вокруг иона Mn, что позволяет проводить аналогию со случаем изолированных примесных центров Mn даже для концентрации твердого раствора на уровне $x = 0.25$.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова [40].

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова.

- [1] Yamada T., Aharen T., Kanemitsu Y. // *Phys. Rev. Lett.* **120**, 057404 (2018).
- [2] Shi D., Adinolfi V., Comin R. et al. // *Science*. **347**, 519 (2015).
- [3] Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M.I. et al. // *Nano Lett.* **15**, 3692 (2015).
- [4] Huang J., Yuan Y., Shao Y., Yan Y. // *Nat Rev Mater.* **2**, 17042 (2017).
- [5] Kim J.Y., Lee J.-W., Jung H.S. et al. // *Chem. Rev.* **120**, 7867 (2020).
- [6] Wei Y., Cheng Z., Lin J. // *Chemical Society Reviews*. **48**, 310 (2019).
- [7] Wang H.-C., Bao Z., Tsai H.-Y. et al. // *Small*. **14**, 1702433 (2018).
- [8] Chen J., Du W., Shi J. et al. // *InfoMat.* **2**, 170 (2020).
- [9] Birowosuto M.D., Cortecchia D., Drozdowski W. et al. // *Sci Rep.* **6**, 37254 (2016).
- [10] Huang Y., Yang Y. // *Radiation Measurements*. **188**, 107497 (2025).
- [11] Tilchin J., Dirin D.N., Maikov G.I. et al. // *ACS Nano*. **10**, 6363 (2016).
- [12] Tanaka K., Takahashi T., Ban T. et al. // *Solid State Communications*. **127**, 619 (2003).
- [13] Baranowski M., Plochocka P. // *Advanced Energy Materials*. **10**, 1903659 (2020).
- [14] Kim S.-Y., Lee H.-C., Nam Y. et al. // *Acta Materialia*. **181**, 460 (2019).
- [15] Jung J., Yun Y., Yang S.W. et al. // *Acta Materialia*. **246**, 118661 (2023).
- [16] Litvin A.P., Margaryan I.V., Yin W. et al. // *Advanced Optical Materials*. **12**, 2301001 (2024).
- [17] Xu L., Yuan S., Zeng H., Song J. // *Materials Today Nano*. **6**, 100036 (2019).
- [18] Hu Q., Guo J., Lu M. et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 8203 (2021).
- [19] Pan G., Bai X., Yang D. et al. // *Nano Lett.* **17**, 8005 (2017).
- [20] Yun R., Yang H., Sun W. et al. // *Laser Photonic Reviews*. **17**, 2200524 (2023).
- [21] Guria A.K., Dutta S.K., Adhikari S.D., Pradhan N. // *ACS Energy Lett.* **2**, 1014 (2017).
- [22] Shao H., Bai X., Cui H. et al. // *Nanoscale*. **10**, 1023 (2018).
- [23] Naresh V., Cho M.-K., Cha P.-R., Lee N. // *ACS Appl. Nano Mater.* **6**, 4693 (2023).
- [24] De A., Mondal N., Samanta A. // *Nanoscale*. **9**, 16722 (2017).
- [25] Yuan X., Ji S., De Siena M.C. et al. // *Chem. Mater.* **29**, 8003 (2017).
- [26] Chen D., Fang G., Chen X. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **9**, 40477 (2017).
- [27] Wu X., Qi W., Zhu H. et al. // *Optical Materials*. **167**, 117250 (2025).
- [28] Lin F., Li F., Lai Z. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **10**, 23335 (2018).
- [29] Liu W., Lin Q., Li H. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 14954 (2016).
- [30] Yuan Y., Xu R., Xu H.-T. et al. // *Chinese Phys. B* **24**, 116302 (2015).

- [31] *Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T. et al. // J. Phys.: Condens. Matter.* **29**, 465901 (2017).
- [32] *Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. // J. Phys.: Condens. Matter.* **21**, 395502 (2009).
- [33] *Prandini G., Marrazzo A., Castelli I.E. et al. // Npj Computational Materials.* **4**, 72 (2018).
- [34] *Shannon R.D. // Acta Cryst A.* **32**, 751–767 (1976).
- [35] *Liu H., Wu Z., Shao J. et al. // ACS Nano.* **11**, 2239 (2017).
- [36] *Sabir S., Ahmad S., Wattoo A.G. // Materials Science in Semiconductor Processing.* **187**, 109138 (2025).
- [37] *Guan L.-Q., Shi S., Niu X.-W. et al. // Advanced Science.* **9**, 2201354 (2022).
- [38] *Tolba S.A., Gameel K.M., Ali B.A. et al. // Density Functional Calculations-Recent Progresses of Theory and Application. Ch.1. IntechOpen, 2018.*
- [39] *Cococcioni M., de Gironcoli S. // Phys. Rev. B.* **71**, 035105 (2005).
- [40] *Voevodin V.L., Antonov A., Nikitenko D. et al. // Supercomputing Frontiers and Innovations.* **6**, 4 (2019).

Electronic Properties of the $\text{CsPb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3$ Solid Solution with the Perovskite Structure

E. D. Rubtsova^{1,2,a}, A. N. Vasil'ev², I. A. Kamenskikh¹, I. N. Shpinkov^{1,2}

¹*Department of Optics, Spectroscopy and Nanosystem Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University Moscow 119991, Russia*

²*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University Moscow 119191, Russia.*

E-mail: ^arubtsova-liza98@yandex.ru

Within the framework of the DFT and DFT+U methods, the electronic structure and density of states of solid solutions $\text{CsPb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3$ with the perovskite structure ($x = 0, 0.125, 0.25$) were calculated. The crystals were characterised as direct bandgap dielectrics. With an increase in the manganese concentration in the compound (x), the following trends were revealed: a decrease in the perovskite lattice constant, an increase in the bandgap of the solid solution, and also an enhancement of the influence of Mn states on the formation of the valence-band top and the conduction-band bottom. The Mn 3d states form defect subbands, forming an additional emission channel for the recombination of excited carriers. The calculation results agree with the experimental data from the literature.

PACS: 42.70.-a, 71.20-b.

Keywords: DFT, DFT+U, halide perovskites, solid solution.

Received 25 April 2026.

English version: *Moscow University Physics Bulletin.* 2026. **81**, No. 3. Pp. .

Сведения об авторах

1. Рубцова Елизавета Дмитриевна — аспирант; e-mail: rubtsova-liza98@yandex.ru.
2. Васильев Андрей Николаевич — доктор физ.-мат. наук, зав. отделом физических проблем квантовой электроники; e-mail: anv@sinp.msu.ru.
3. Каменских Ирина Александровна — канд. физ.-мат. наук, доцент; e-mail: ikamenskikh@bk.ru.
4. Шпиньков Игорь Николаевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: igor.shpinkov@gmail.com.