

ҚОС ГАЛОГЕНИДТІ ПЕРОВСКИТТЕРДІҢ ЭЛЕКТРОНДЫҚ ҚҰРЫЛЫМЫН БІРІНШІ ПРИНЦИПТЕР ӘДІСІМЕН ЗЕРТТЕУ

АЙМАГАНБЕТОВА З.К. , ЖАНТУРИНА Н.Н. * , ҚҰЛШЫМБАЕВ Е.А. 

Аймаганбетова Зухра Қуралиевна - PhD, қауымдастырылған профессор, Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе қ., Қазақстан.

E-mail: z.aimaganbetova@zhubanov.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0002-8765-516X>

*Жантурина Нургул Нигметовна - PhD, қауымдастырылған профессор, Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе қ., Қазақстан.

E-mail: nzhanurina@zhubanov.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0001-9540-6334>

*Құлшымбаев Есболат Айбекұлы - Магистрант, Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе қ., Қазақстан.

E-mail: ekulsymbaev@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0002-7210-3394>

Аңдатпа. Бұл шолу мақала тығыздық функционалы теориясы (DFT) әдістерін қолдану арқылы қорғасынсыз екі галогенді перовскиттердің электрондық құрылымын зерттеу нәтижелерін талдауға және жалпылауға арналған. Соңғы жылдары органикалық-бейорганикалық перовскиттер фотоэлектрлік энергетика саласында төңкеріс жасады, алайда олардың коммерциялық қолданылуы қорғасынның жоғары уыттылығы мен фазалық тұрақсыздығымен шектеледі. Қорғасын ионын бір валентті және үш валентті катиондардың комбинациясымен алмастырып, қос перовскит құрылымын ($A_2B'V''X_6$) түзу бұл мәселенің перспективасы шешімі болып табылады. Жұмыста алғашқы принциптерге негізделген есептеулердің әдіснамалық аспектілері, соның ішінде алмасу-корреляциялық функционалдарды (GGA-PBE, HSE06) таңдау және ауыр элементтері бар жүйелерді (мысалы, висмут) дұрыс сипаттау үшін қажетті спин-орбитальдық өзара әрекеттесуді есепке алу жан-жақты қарастырылады. Негізгі нәтижелер $Cs_2AgBiBr_6$ сияқты белгілі екі галогенді перовскиттердің көпшілігі жанама тыйым салынған аймаққа ие екенін көрсетеді, бұл олардың жарық жұту қабілетін төмендетеді. Тыйым салынған аймақты галогендік алмастыру және В-позициясын легірлеу арқылы басқару механизмдері талқыланады. Жұмыстың теориялық маңызы химиялық байланыстар табиғаты мен зоналық құрылымның қалыптасуы туралы мәліметтерді жүйелеуде жатыр, мұнда валенттік аймақ пен өткізгіштік аймағы галогендердің р-орбитальдары мен металдардың d/p-орбитальдарының гибридтенуімен анықталады. Зерттеудің практикалық маңызы қымбат зертханалық синтезге дейін жоғары тиімді оптоэлектрондық құрылғыларға арналған жаңа тұрақты әрі экологиялық қауіпсіз материалдарды мақсатты іздеуде есептеуші модельдеуді қолдануды негіздеуде көрінеді.

Түйін сөздер: қорғасынсыз екі галогенді перовскиттер, тығыздық функционалы теориясы, электрондық құрылым, тыйым салынған аймақ ені, оптикалық қасиеттер, есептеуші материалтану, оптоэлектроника.

Кіріспе

Металл-галогенді перовскиттер соңғы он жылда жаңартылатын энергетика мен оптоэлектроника саласында орасан зор серпіліс жасап, энергияны түрлендіру тиімділігінің бұрын-соңды болмаған өсуін көрсетті. Дегенмен, дәстүрлі гибриді жүйелер құрамындағы суда еритін улы қорғасынның болуы және олардың фазалық тұрақсыздығы экологиялық әрі технологиялық кедергілер туғызады [1]. Қауіпсіз баламаларды іздеу физиктер мен химиктерді жалпы формуласы $A_2B'V''X_6$ болатын қорғасынсыз қос (немесе екі галогенді) перовскиттер тұжырымдамасына алып келді. Мұндай торда улы Pb^{2+} ионы бір валентті және үш валентті катиондардың комбинациясымен (мысалы, Ag^+/Bi^{3+} , Ag^+/Sb^{3+} , Na^+/In^{3+}) гетеровалентті түрде алмастырылады, бұл тұрақты үшөлшемді перовскиттік кристалдық құрылымды сақтауға және уыттылықты едәуір төмендетуге мүмкіндік береді [2; 3; 4].

Осы кластың ең терең зерттелген өкілдерінің бірі $Cs_2AgBiBr_6$ материалы болып табылады. Ол жоғары термиялық тұрақтылық пен ылғалға төзімділік көрсетеді. Алайда оның фотоэлектрлік құрылғыларда қолданылуы жанама тыйым салынған аймақтың болуына байланысты тежеледі, себебі бұл оптикалық жұту коэффициентін шектейді [2]. Қатты дене физикасының негізгі міндеттерінің бірі осындай материалдардың зоналық құрылымын тиімді басқару жолдарын іздеу болды [5].

Бұл міндетті шешудің негізгі құралы ретінде тығыздық функционалы теориясына

негізделген есептеуіш модельдеу қолданылады. Қазіргі заманғы ab initio есептеулері материалдардың электрондық, термодинамикалық және оптикалық қасиеттерін қымбат зертханалық тәжірибелерге дейін жоғары дәлдікпен болжауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, DFT әдістерін жоғары өнімді скрининг және машиналық оқыту алгоритмдерімен біріктіру мыңдаған ықтимал қосылыстарды қысқа уақыт ішінде талдауға жол ашады [6; 7; 8]. Осы мақаланың мақсаты - қорғасынсыз қос перовскиттерге арналған заманауи теориялық зерттеулерді жүйелеу, электрондық құрылымды есептеудің әдіснамалық ерекшеліктерін талдау және олардың оптоэлектрондық қасиеттерін оңтайландырудың ең перспективалы тәсілдерін анықтау.

Зерттеу материалдары мен әдістері

Кристалдық жүйелердің электрондық құрылымын теориялық зерттеудің негізгі аппараты ретінде тығыздық функционалы теориясы қолданылады. Қазіргі әдебиеттерді талдау жаңа қос перовскиттердің басым көпшілігінің есептеулері Quantum ESPRESSO бағдарламалық пакетімен (көбінесе визуализацияға арналған BURAI графикалық интерфейсімен бірге) және VASP көмегімен орындалатынын көрсетеді [9; 10]. Жазық толқындар базисі мен әртүрлі псевдопотенциалдарды қолданатын бұл бағдарламалық кешендер күрделі кристалдық торларды модельдеу кезінде нәтижелердің жоғары жинақтылығын қамтамасыз етеді.

Перовскиттерді есептеу кезіндегі маңызды әдіснамалық мәселе тыйым салынған аймақ енін (E_g) дұрыс бағалау болып табылады. Стандартты жалпыланған градиенттік жуықтау (GGA-PBE) бұл параметрді жүйелі түрде төмендетіп көрсетеді. Сондықтан 2022-2025 жылдардағы заманауи зерттеулерде HSE06 сияқты гибридті алмасу-корреляциялық функционалдарды қолдану іс жүзіндегі стандартқа айналды [11]. Сонымен қатар, қос перовскиттер көбінесе ауыр элементтерден (висмут, сурьма, қорғасын, родий, иридий) тұратындықтан, физикалық тұрғыдан сенімді модельдеу үшін спин-орбиталық өзара әрекеттесуді (SOC) есепке алу міндетті шарт болып табылады. Bi және Sb негізіндегі қосылыстарда SOC ескерілмесе, өткізгіштік аймағының формасын және оптикалық матрицалық элементтерді анықтауда елеулі қателіктер туындайды [12].

Ақаулардың (вакансиялар, қоспалар, түйінаралық атомдар) табиғатын және олардың электрондық құрылымға әсерін анықтау үшін тыйым салынған аймақтағы ақаулық күйлерді локализациялауға мүмкіндік беретін кеңейтілген суперұяшықтар құрылады. Сонымен қатар, экситондық эффектілерді дәл модельдеу үшін көпбөлшекті қозу теориясының тәсілдері (Бете-Солпитер теңдеуін шешу) белсенді дамып келеді, бұл фотодетекторлар мен жарық шығаратын құрылғыларды әзірлеу кезінде аса маңызды [13].

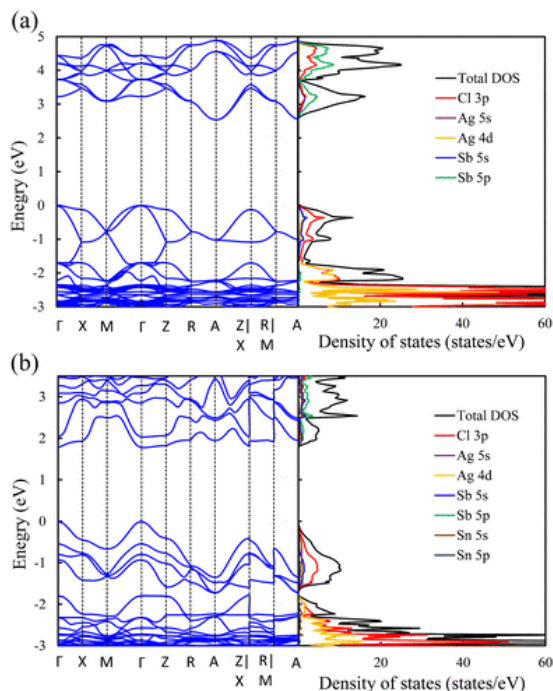
Нәтижелер және оларды талқылау

Алғашқы принциптерге негізделген есептеулер қорғасынсыз қос перовскиттердің басым көпшілігі (мысалы, $Cs_2AgBiBr_6$) жанама тыйым салынған аймақпен сипатталатынын растайды. Валенттік аймақтың максимумы (VBM) әдетте Бриллюэн аймағының X нүктесінде орналасады, ал өткізгіштік аймағының минимумы (CBM) L нүктесінде локализацияланады [2]. Күйлер тығыздығының парциалдық талдауы (PDOS) валенттік аймақтың негізінен галогендердің p-орбитальдары мен асыл металдың d-орбитальдарының (Ag 4d, Cl/Br p) гибридтенуі арқылы қалыптасатынын, ал өткізгіштік аймақтың үш валентті металдың (мысалы, Bi 6p) делокализацияланған p-орбитальдарымен анықталатынын көрсетеді.

Жанама тыйым салынған аймақтың шектеулерін жою үшін зерттеушілер бірнеше стратегия ұсынады:

1. Галогендік алмастыру және катиондық инженерия.

Хлор атомдарын бром немесе йодпен алмастыру галогендердің p-орбитальдары энергиясының жоғарылауы есебінен тыйым салынған аймақтың тарылуына әкеледі. Алайда термодинамикалық тұрақтылық есептеулері көрсеткендей, йодидті жүйелер көбінесе фазалық ыдырауға бейім келеді. Сонымен қатар В-позицияларды легірлеудің әсері де зерттелуде. Соңғы жұмыстар екі валентті катиондарды енгізу электрондық құрылымды түбегейлі өзгертіп, фотоэлектрлік қолданбалар үшін зоналарды дәл баптауға мүмкіндік

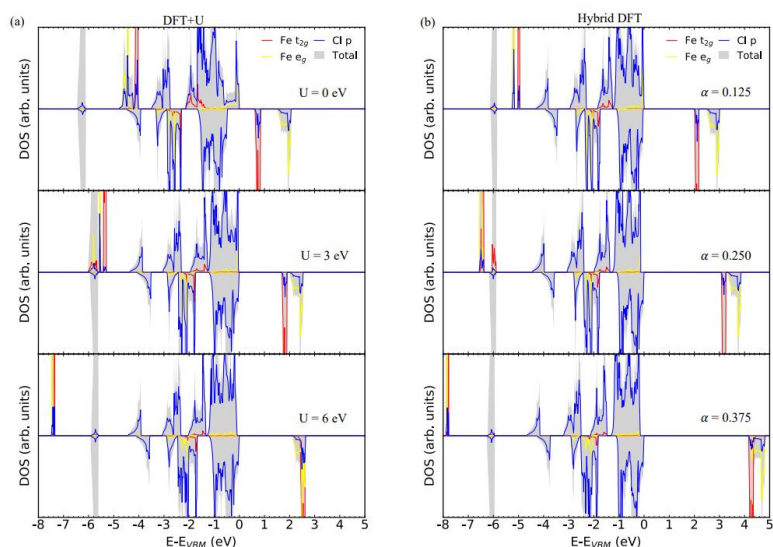


Сурет 1. Таза және легіріленген перовскиттердің зоналық құрылымдарының айырмашылығы

2. Жаңа катиондық комбинацияларды зерттеу.

Есептеуіш скрининг жаңа перспективалы материалдарды анықтауға мүмкіндік берді. Мысалы, $\text{Cs}_2\text{MGaBr}_6$ жүйесінің (мұнда $M = \text{Li}, \text{Na}$) есептеулері экологиялық таза энергетика үшін жоғары әлеуетті көрсетті [15]. Родий және иридий негізіндегі галогенидтерді ($\text{Cs}_2\text{RhAgX}_6$ және $\text{Cs}_2\text{IrAgX}_6$) зерттеу олардың жоғары фазалық тұрақтылығы мен қолайлы оптикалық қасиеттерін анықтады [13]. Ерекше қызығушылық тудыратын бағыттардың бірі магниттік қос перовскиттер болып табылады, мысалы $\text{Cs}_2(\text{Ag}, \text{Na})\text{FeCl}_6$, мұнда *ab initio* есептеулері темірдің спин-поляризацияланған d-күйлерімен анықталатын күрделі электрондық құрылымды көрсетті [12].

3

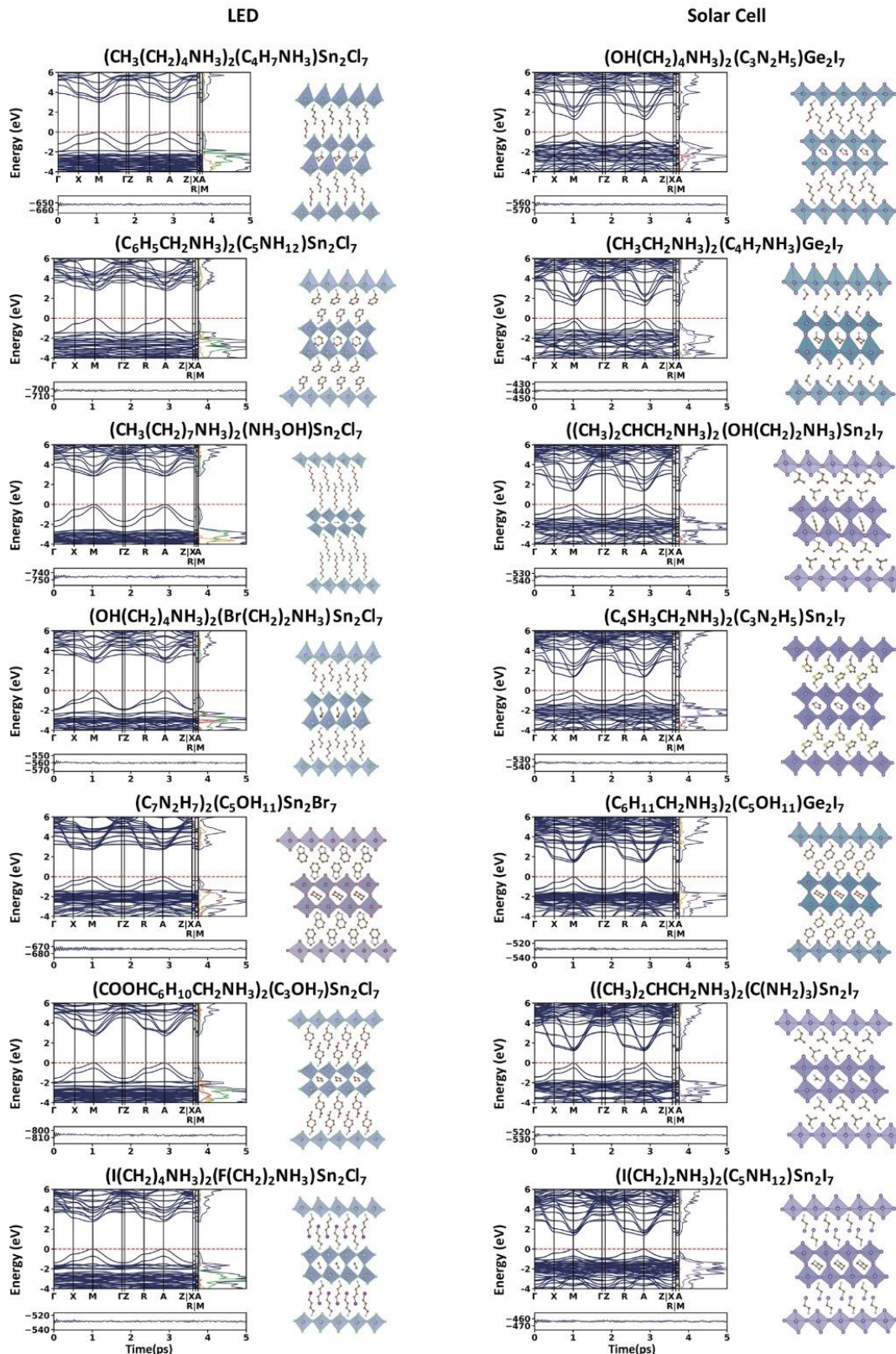


Сурет 2. $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ қосылысының күйлер тығыздығы

3. Өлшемділікті төмендету. Кезеңдік оңтайландыру стратегиясын қолдану 3D-

аналогтарымен салыстырғанда кванттық шектелу эффектілерін және жоғары ылғалға төзімділікті көрсететін гибридті органикалық-бейорганикалық 2D-перовскиттердің ашылуына алып келді [5].

14 hybrid 2D perovskites



Сурет 3. 2D перовскиттер құрылымы

4. Жоғары өнімді скрининг және машиналық оқыту. DFT мәліметтер базаларында

(Materials Project, OQMD) оқытылған машиналық оқыту алгоритмдерін қолдану жүздеген жаңа бейорганикалық қосылыстардың тұрақтылығы мен оптикалық қасиеттерін болжауға мүмкіндік беріп, экспериментаторлар үшін іздеу кеңістігін едәуір тарылтты [1; 6; 7; 8].

Айта кету керек, бұл материалдардың әлеуеті күн энергетикасымен ғана шектелмейді. Электрондық құрылым мен электрон-фонондық өзара әрекеттесу механизмдерінің есептеулері екі галогенді перовскиттердің иондаушы сәулеленуді тіркеуге арналған сцинтилляторлар ретінде де ерекше сипаттамаларға ие екенін көрсетеді [16].

Қорытынды

Заманауи әдебиеттерді талдау қорғасынсыз қос перовскиттердің экологиялық қауіпсіз оптоэлектроника үшін ең перспективалы материалдар кластарының бірі екенін көрсетеді. Алғашқы принциптер әдістерін қолдану жаңа қосылыстардың электрондық құрылымын, тұрақтылығын және оптикалық қасиеттерін олардың эксперименттік синтезіне дейін тиімді болжауға мүмкіндік береді. Гибридті функционалдарды, спин-орбиталық өзара әрекеттесуді және GW/BSE әдістерін қолдануға негізделген заманауи есептеу тәсілдері қос перовскиттердің электрондық қасиеттерін модельдеудің жоғары дәлдігін қамтамасыз етеді. Көптеген зерттелген қосылыстардың негізгі шектеулері ретінде жанама тыйым салынған аймақ, жарықты жұтудың салыстырмалы түрде төмен коэффициенті және ақаулық күйлердің әсері қалады. Болашақ зерттеулердің ең перспективалы бағыттары ретінде катиондық легірлеу арқылы зоналық құрылымды инженериялау, ақауларды басқару, жоғары өнімді есептеуіш скринингті қолдану және жасанды интеллект алгоритмдерін DFT есептеулерімен интеграциялау қарастырылады. Мұндай тәсілдер күн энергетикасына, жарық диодтарына, фотодетекторларға және сцинтилляторларға арналған тұрақты, улы емес және жоғары тиімді жаңа буын материалдарын жасауға мүмкіндік ашады.

Әдебиеттер тізімі

1. Lu S., Zhou Q., Ouyang Y., Guo Y., Li Q., Wang J. Accelerated discovery of stable lead-free hybrid organic-inorganic perovskites via machine learning. *Nature Communications*. 2020. Vol. 9(1). P. 1-8. DOI: [10.1038/s41467-018-05761-w](https://doi.org/10.1038/s41467-018-05761-w)
2. Ghosh S., Shankar H., Kar P. Recent developments of lead-free halide double perovskites: a new superstar in the optoelectronic field. *Materials Advances*. 2022. Vol. 3. P. 3742-3765. DOI: [10.1039/D2MA00071g](https://doi.org/10.1039/D2MA00071g)
3. Zuo T., Qi F., Yam C., Meng L. Lead-free all-inorganic halide double perovskite materials for optoelectronic applications: progress, performance and design. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2022. Vol. 24. P. 26948-26961. DOI: [10.1039/D2CP03463H](https://doi.org/10.1039/D2CP03463H)
4. Obada D.O., Akinpelu S.B., Abolade S.A. et al. Lead-Free Double Perovskites: A Review of the Structural, Optoelectronic, Mechanical, and Thermoelectric Properties Derived from First-Principles Calculations. *Crystals*. 2024. Vol. 14, No. 1. P. 86. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst14010086>
5. Lee B.D., Lee J.W., Kim M. et al. Discovery of Pb-free hybrid organic-inorganic 2D perovskites using a stepwise optimization strategy. *npj Computational Materials*. 2022. Vol. 8. P. 83. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41524-022-00781-z>
6. Diao X., Diao Y., Tang Y. et al. High-throughput screening of stable and efficient double inorganic halide perovskite materials by DFT. *Scientific Reports*. 2022. Vol. 12. P. 12633. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-16221-3>
7. Fatima, S.K., Alzard, R.H., Amna, R., Alzard, M.H., Zheng, K., & Abdellah, M. Lead-free perovskites for next-generation applications: a comprehensive computational and data-driven review. *Materials Advances*. 2025. Vol. 6. P. 7634-7661. DOI: <https://doi.org/10.1039/D5MA00478E>
8. Landini E., Reuter K., Oberhofer H. Machine-learning Based Screening of Lead-free Halide Double Perovskites for Photovoltaic Applications. *arXiv*. 2022. DOI: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2208.12736>
9. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-

source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009. Vol. 21, No. 39. P. 395502. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>

10. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*. 1996. Vol. 54, No. 16. P. 11169-11186. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>

11. Heyd J., Scuseria G.E., Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*. 2003. Vol. 118, No. 18. P. 8207-8215. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1564060>

12. Klarbring J., Singh U., Simak S.I., Abrikosov I. A. Electronic structure of magnetic halide double perovskites $\text{Cs}_2(\text{Ag,Na})\text{FeCl}_6$ from first-principles. *arXiv*. 2022. DOI: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2211.16387>

13. Kuai Y., Chen C., Lu P. First-Principles Study Lead-Free Halide Double Perovskite $\text{Cs}_2\text{RhAgX}_6$ and $\text{Cs}_2\text{IrAgX}_6$. *arXiv*. 2024. DOI: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2410.22091>

14. Ibrahim I. A. M., Chung C.-Y. Lead-free double perovskites: how divalent cations tune the electronic structure for photovoltaic applications. *Journal of Materials Chemistry C*. 2022. Vol. 10. P. 12276-12285. DOI: <https://doi.org/10.1039/D2TC02903K>

15. Sofi M. Y., Khan M. S., Ali J. et al. Exploring the lead-free halide $\text{Cs}_2\text{MGaBr}_6$ (M = Li, Na) double perovskites for sustainable energy applications. *Scientific Reports*. 2024. Vol. 14. P. 5520. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-54386-1>

16. Kumar A. A., Lee N. From optoelectronics to scintillation applications: the versatility of lead-free halide double perovskites. *Materials Horizons*. 2025. Vol. 12. P. 7749-7778. DOI: <https://doi.org/10.1039/D5MH00573F>

References

1. Lu S., Zhou Q., Ouyang Y., Guo Y., Li Q., Wang J. Accelerated discovery of stable lead-free hybrid organic-inorganic perovskites via machine learning. *Nature Communications*. 2020. Vol. 9(1). P. 1-8. DOI: [10.1038/s41467-018-05761-w](https://doi.org/10.1038/s41467-018-05761-w)

2. Ghosh S., Shankar H., Kar P. Recent developments of lead-free halide double perovskites: a new superstar in the optoelectronic field. *Materials Advances*. 2022. Vol. 3. P. 3742-3765. DOI: [10.1039/D2MA00071g](https://doi.org/10.1039/D2MA00071g)

3. Zuo T., Qi F., Yam C., Meng L. Lead-free all-inorganic halide double perovskite materials for optoelectronic applications: progress, performance and design. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2022. Vol. 24. P. 26948-26961. DOI: [10.1039/D2CP03463H](https://doi.org/10.1039/D2CP03463H)

4. Obada D.O., Akinpelu S.B., Abolade S.A. et al. Lead-Free Double Perovskites: A Review of the Structural, Optoelectronic, Mechanical, and Thermoelectric Properties Derived from First-Principles Calculations. *Crystals*. 2024. Vol. 14, No. 1. P. 86. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst14010086>

5. Lee B.D., Lee J.W., Kim M. et al. Discovery of Pb-free hybrid organic-inorganic 2D perovskites using a stepwise optimization strategy. *npj Computational Materials*. 2022. Vol. 8. P. 83. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41524-022-00781-z>

6. Diao X., Diao Y., Tang Y. et al. High-throughput screening of stable and efficient double inorganic halide perovskite materials by DFT. *Scientific Reports*. 2022. Vol. 12. P. 12633. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-16221-3>

7. Fatima, S.K., Alzard, R.H., Amna, R., Alzard, M.H., Zheng, K., & Abdellah, M. Lead-free perovskites for next-generation applications: a comprehensive computational and data-driven review. *Materials Advances*. 2025. Vol. 6. P. 7634-7661. DOI: <https://doi.org/10.1039/D5MA00478E>

8. Landini E., Reuter K., Oberhofer H. Machine-learning Based Screening of Lead-free Halide Double Perovskites for Photovoltaic Applications. *arXiv*. 2022. DOI: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2208.12736>

9. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed*

Matter. 2009. Vol. 21, No. 39. P. 395502. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>

10. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. Physical Review B. 1996. Vol. 54, No. 16. P. 11169-11186. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>

11. Heyd J., Scuseria G.E., Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. The Journal of Chemical Physics. 2003. Vol. 118, No. 18. P. 8207-8215. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1564060>

12. Klarbring J., Singh U., Simak S.I., Abrikosov I. A. Electronic structure of magnetic halide double perovskites $\text{Cs}_2(\text{Ag,Na})\text{FeCl}_6$ from first-principles. arXiv. 2022. DOI: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2211.16387>

13. Kuai Y., Chen C., Lu P. First-Principles Study Lead-Free Halide Double Perovskite $\text{Cs}_2\text{RhAgX}_6$ and $\text{Cs}_2\text{IrAgX}_6$. arXiv. 2024. DOI: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2410.22091>

14. Ibrahim I. A. M., Chung C.-Y. Lead-free double perovskites: how divalent cations tune the electronic structure for photovoltaic applications. Journal of Materials Chemistry C. 2022. Vol. 10. P. 12276-12285. DOI: <https://doi.org/10.1039/D2TC02903K>

15. Sofi M. Y., Khan M. S., Ali J. et al. Exploring the lead-free halide $\text{Cs}_2\text{MGeBr}_6$ (M = Li, Na) double perovskites for sustainable energy applications. Scientific Reports. 2024. Vol. 14. P. 5520. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-54386-1>

16. Kumar A. A., Lee N. From optoelectronics to scintillation applications: the versatility of lead-free halide double perovskites. Materials Horizons. 2025. Vol. 12. P. 7749-7778. DOI: <https://doi.org/10.1039/D5MH00573F>

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ДВУХГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ МЕТОДОМ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

АЙМАГАНБЕТОВА З.К. , ЖАНТУРИНА Н.Н.* , КУЛШЫМБАЕВ Е.А. 

Аймаганбетова Зухра Курааниевна - PhD, ассоциированный профессор, Актюбинский региональный университет имени К.Жубанова, г. Ақтөбе, Қазақстан.

E-mail: z.aimaganbetova@zhubanov.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0002-8765-516X>

*Жантурина Нургул Нигметовна - PhD, ассоциированный профессор, Актюбинский региональный университет имени К.Жубанова, г. Ақтөбе, Қазақстан.

E-mail: nzhanturina@zhubanov.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0001-9540-6334>

Кулшымбаев Есболат Айбекулы - Магистрант, Актюбинский региональный университет имени К.Жубанова, г. Ақтөбе, Қазақстан.

E-mail: ekulsymbaev@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0002-7210-3394>

Аннотация. Данная обзорная статья посвящена анализу и обобщению результатов исследований электронной структуры бесвинцовых двухгалогенидных перовскитов с использованием методов теории функционала плотности (DFT). В последние годы органо-неорганические перовскиты произвели революцию в фотовольтаике, однако их коммерциализация ограничивается высокой токсичностью свинца и фазовой нестабильностью. Замена иона свинца на комбинацию одновалентных и трехвалентных катионов с образованием структуры двойного перовскита ($\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{X}_6$) представляет собой перспективное решение данной проблемы. В работе подробно рассматриваются методологические аспекты первопринципных расчетов, включая выбор обменно-корреляционных функционалов (GGA-PBE, HSE06) и учет спин-орбитального взаимодействия, необходимого для корректного описания систем с тяжелыми элементами (например, висмутом). Основные результаты показывают, что большинство известных двухгалогенидных перовскитов, таких как $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, обладают непрямой запрещенной зоной, что снижает их поглощающую способность. Обсуждаются механизмы инженерии запрещенной зоны путем галогенного замещения и легирования В-позиции. Теоретическая значимость работы заключается в систематизации данных о природе химических связей и формировании зонной структуры, где валентная зона и зона проводимости определяются гибридизацией р-орбиталей галогенов и d/р-орбиталей металлов. Практическая значимость исследования состоит в обосновании использования вычислительного моделирования для направленного поиска новых стабильных и экологически безопасных материалов для высокоэффективных оптоэлектронных устройств до этапа их дорогостоящего лабораторного синтеза.

Ключевые слова: бесвинцовые двухгалогенидные перовскиты, теория функционала плотности, электронная структура, ширина запрещенной зоны, оптические свойства, вычислительное материаловедение,

INVESTIGATION OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF DOUBLE HALIDE PEROVSKITES BY FIRST-PRINCIPLES METHODS

AIMAGANBETOVA Z.K. , ZHANTURINA N.N.* , KULSHYMBAYEV Y.A. 

Aimaganbetova Zukhra Kuraniyevna - PhD., associate professor, K. Zhubanov Aktobe regional university, Aktobe, Kazakhstan.

E-mail: z.aimaganbetova@zhubanov.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0002-8765-516X>

Zhanturina Nurgul Nigmatovna - PhD, associate professor, K. Zhubanov Aktobe regional university, Aktobe, Kazakhstan.

E-mail: nzhanturina@zhubanov.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0001-9540-6334>

Kulshymbayev Yesbolat Aybekuly - Master's student, K. Zhubanov Aktobe regional university, Aktobe, Kazakhstan.

E-mail: ekulsymbaev@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0002-7210-3394>

Abstract. This review article is devoted to the analysis and synthesis of results from electronic structure studies of lead-free double halide perovskites using Density Functional Theory (DFT) methods. In recent years, organic-inorganic perovskites have revolutionized the field of photovoltaics; however, their commercial application is hindered by high lead toxicity and phase instability. Replacing the lead ion with a combination of monovalent and trivalent cations to form a double perovskite structure ($A_2B'B''X_6$) represents a promising solution to this problem. The paper comprehensively examines the methodological aspects of first-principles calculations, including the selection of exchange-correlation functionals (GGA-PBE, HSE06) and the inclusion of spin-orbit coupling necessary for the accurate description of systems containing heavy elements (e.g., bismuth). Key findings indicate that most well-known double halide perovskites, such as $Cs_2AgBiBr_6$, possess an indirect bandgap, which limits their light-absorption efficiency. Mechanisms for bandgap engineering via halogen substitution and B-site doping are discussed. The theoretical significance of the work lies in the systematization of data regarding the nature of chemical bonds and band structure formation, where the valence band and conduction band are determined by the hybridization of halogen p-orbitals and metal d/p-orbitals. The practical significance of the study is demonstrated by justifying the use of computational modeling for the targeted search for new stable and environmentally safe materials for high-efficiency optoelectronic devices prior to expensive laboratory synthesis.

Key words: lead-free double halide perovskites, density functional theory, electronic structure, bandgap, optical properties, computational materials science, optoelectronics.