

Т.М. Музика¹, В.О. Карнаушенко¹, С.О. Ігнацевич¹, Я.М. Чорнодольський¹,
С.В. Сиротюк², А.С. Волошиновський¹

Теоретичне дослідження впливу вакансійних дефектів на енергетичну структуру кристалів $\text{CsPbCl}_3:\text{Ce}$

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна, yaroslav.chornodolskyi@lnu.edu.ua;

²Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна

Дослідження енергетичної структури перовскітів є критично важливим для підвищення стабільності та ефективності світлодіодів і сонячних елементів нового покоління. У даній роботі методом DFT, втіленим у програмному пакеті ABINIT, проведено порівняльний аналіз кристалів $\text{CsPbCl}_3:\text{Ce}$ із двома механізмами зарядової компенсації: одиночною вакансією Cl та подвійною вакансією Cl та Pb . Встановлено, що валентна зона обох структур формується $3p$ станами Cl , а дно зони провідності – $6p$ станами Pb та $5d$ станами Ce , із характерною локалізацією $4f$ станами Ce . Основним результатом є виявлений суттєвий енергетичний зсув відносно валентної зони $4f$ станів Ce , з 3,7 еВ до 2 еВ, при введенні додаткової вакансії свинцю, що свідчить про високу чутливість домішкових рівнів до локального кристалічного поля. Результати дослідження підтверджують дефектну толерантність матеріалу та закладають теоретичне підґрунтя для цілеспрямованого проектування оптоелектронних пристроїв із керованими характеристиками люмінесценції.

Ключові слова: зонна структура, густина станів, метод приєднаних проекційних хвиль, перовскіти, люмінесценція, вакансія.

Подано до редакції 21.05.2026 р.; прийнято до друку 17.09.2026 р.; опубліковано 29.09.2026 р.

Вступ

Неорганічні галогенідні перовскіти на основі свинцю CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) наразі перебувають у центрі уваги наукової спільноти завдяки їхнім унікальним оптоелектронним властивостям [1, 2]. Ці матеріали характеризуються широким діапазоном регулювання забороненої зони, високим квантовим виходом люмінесценції та великим перерізом поглинання, що робить їх перспективними кандидатами для створення високоефективних світлодіодів (LED), сонячних елементів нового покоління, сцинтиляторів та люмінесцентних сонячних концентраторів [3-6]. Особливий інтерес викликає легування перовскітних матриць іонами лантаноїдів (Ln^{3+}), зокрема церієм (Ce^{3+}), що дозволяє не лише моделювати спектральні характеристики від ультрафіолетового до видимого діапазонів, але й

суттєво підвищити фізико-хімічну стабільність матеріалів та ефективність фотоелектричного перетворення [7-10].

Попри значний прикладний потенціал, широке комерційне впровадження пристроїв на основі CsPbX_3 обмежується їхньою внутрішньою нестабільністю до впливу вологи, тепла та тривалого фотоопромінення, що зумовлено низькою енергією утворення м'якої іонної ґратки [11, 12]. Введення гетеровалентних домішок, таких як Ce^{3+} , замість іонів Pb^{2+} неминуче призводить до порушення зарядового балансу, що вимагає формування компенсуючих дефектів у вигляді вакансій [13-15]. Розуміння взаємодії між домішковими атомами та вакансіями є критично важливим для стабілізації кристалічної фази, оскільки ідентифікація структурних недосконалостей та їхнього впливу на електронний ландшафт у масивних кристалах залишається однією з найскладніших проблем сучасної фізики напівпровідників [16, 17].

Дана робота присвячена теоретичному дослідженню енергетичної структури кристалів $CsPbCl_3:Ce$ з урахуванням різних типів вакансійних дефектів. У рамках дослідження, базуючись на теорії функціоналу густини (DFT) з використанням пакета ABINIT, було змодельовано суперкомірки, що відповідають двом різним механізмам зарядової компенсації [18]. Перший випадок передбачає заміщення атома свинцю атомом церію з виникненням одиночної вакансії хлору, тоді як у другому випадку розглядається формування подвійного дефекту з додатковою вакансією у свинцевій підгратці. Отримані результати щодо густини електронних станів та зонної структури дозволяють детально проаналізувати вплив локальних спотворень ґратки на фізичні властивості легованого перовскіту, що є необхідним кроком для спрямованого дизайну нових функціональних матеріалів.

I. Метод розрахунку

Для коректного опису електронної структури досліджуваних кристалічних систем було обрано підхід проєкційно приєднаних хвиль (PAW) [19], який поєднує переваги псевдопотенціальних та повнопотенціальних методів. У межах формалізму PAW хвильова функція електрона подається у вигляді гладкої частини, що ефективно описується в базисі плоских хвиль, та поправок у внутрішньоатомних областях, де відтворюється її повна структура. Такий підхід дозволяє точно враховувати швидкі осциляції основних хвильових функцій без необхідності значного збільшення розмірності базису. Це є особливо важливим для систем, що містять важкі елементи, зокрема лантаніди, де електронні стани мають складну просторову локалізацію і сильну взаємодію з ядром. Таким чином, PAW забезпечує високу точність при збереженні обчислювальної ефективності, що є критичним для моделювання дефектних кристалів із великою кількістю атомів у комірці.

Додатково, для опису обмінно-кореляційної взаємодії було використано гібридний функціонал PBE0 [20], який включає домішку точного обмінного обмінного потенціалу Хартрі-Фока $d(f)$ електронних станів. Такий підхід суттєво покращує опис енергетичних зон та локалізованих електронних станів у порівнянні зі стандартними наближеннями LDA та GGA. Це є принципово важливим для коректного відтворення електронної структури домішкових центрів, зокрема 4f-орбіталей церію, які характеризуються високим ступенем локалізації та значною кореляцією електронів. Гібридний функціонал PBE0, завдяки присутності у ньому точного хартрі-фоківського обмінного потенціалу, дозволяє частково усунути самотію $d(f)$ електронів, що приводить до кращого зіставлення теоретичних та експериментальних значень ширини забороненої зони. У поєднанні з PAW це забезпечує узгоджений та фізично обґрунтований опис електронних властивостей дефектних кристалічних структур, що є необхідним для подальшого аналізу густини станів і

зонної структури.

У рамках даного дослідження було змодельовано дві модифіковані кристалічні комірки на основі вихідної структури свинцевого хлориду з урахуванням дефектів та домішкових атомів. У першому випадку атом свинцю було замінено атомом церію, що приводить до виникнення однієї вакансії в підгратці хлору для забезпечення зарядової нейтральності системи; при цьому вакансії у свинцевій підгратці не утворюється. У другому випадку, окрім аналогічної вакансії хлору, додатково формується вакансія у свинцевій підгратці, що відповідає іншому механізму компенсації заряду та дозволяє дослідити вплив подвійного дефекту на електронну структуру. Геометрії обох комірок були попередньо оптимізовані шляхом мінімізації сил, що діють на атоми, із використанням відповідних параметрів збіжності.

Розрахунки виконувалися в рамках теорії функціоналу густини з використанням комплексу програм ABINIT [18]. Для опису обмінно-кореляційної взаємодії застосовано наближення локальної густини ($intxc = 1$), а електронні хвильові функції розкладалися за плоскими хвилями з максимальною кінетичною енергією 15.0 Ha, якій відповідає сітка $120 \times 80 \times 80$ для виконання швидкого перетворення Фур'є (FFT). Зазвичай реалізація FFT для електронної густини та складових потенціала в кристалі потребує більш густої сітки. Ми використали для цієї мети сітку вдвічі гущішу, $240 \times 160 \times 160$, генерування якої програма ABINIT виконала зі значенням граничної кінетичної енергії 60.0 Ha. Оптимізація геометрії провадилась двома етапами. На першому етапі оптимізувалися сталі ґратки надкомірки. Другий етап полягав у оптимізуванні індивідуальних координат атомів надґратки. Отримані оптимізовані структури були використані як вхідні дані для подальшого обчислення густини електронних станів та зонної структури з метою порівняльного аналізу впливу різних типів дефектів на параметри електронної структури матеріалів.

II. Результати та їх обговорення

Результати розрахунку енергетичної структури кристалів $CsPbCl_3:Ce$ із різним ступенем вакансійної дефектності демонструють значний вплив вакансій на локалізацію домішкових станів. На рис. 1 представлено парціальну та загальну густини станів для випадку одиночної вакансії хлору, що забезпечує нейтральність при заміщенні Pb^{2+} на Ce^{3+} . Основний внесок у формування валентної зони в такому кристалі пов'язаний зі станами $Cl\ 3p$ (діапазон енергій від -4 eV до 0 eV). Нижня частина зони провідності визначається переважно станами $Pb\ 6p$ та $Ce\ 5d$. Характерною рисою цієї структури є наявність вузьких та інтенсивних піків $Ce\ 4f$ станів, які знаходяться в області енергій нижньої частини зони провідності, на рівні приблизно 3.7 eV відносно вершини валентної зони, що чітко відображено на графіках густини станів. Зонна структура (рис. 3, зліва) підтверджує цей результат наявністю плоских,

недисперсійних зон у вказаній енергетичній області, що свідчить про високу локалізацію 4f-електронів церію.

Введення додаткової вакансії у свинцевій підгратці суттєво трансформує електронний спектр кристала, що стає очевидним при порівнянні результатів розрахунків. Згідно з графіками густин станів (рис. 2) для системи з двома вакансіями, енергетичне положення домішкових станів *Ce 4f* зміщується нижче в бік валентної зони (приблизно до

рівня 2 eV), що вказує на суттєву зміну кристалічного поля навколо іона лантанноїда. Додаткова вакансія свинцю виступає потужним збуренням потенціалу забороненої зони та зміни дисперсії зон поблизу рівня Фермі, що добре помітно на відповідних графіках зонної структури (рис. 3).

Фізична природа цих змін коріниться в особливостях гетеровалентного легування перовскітних матриць іонами Ln^{3+} . Оскільки

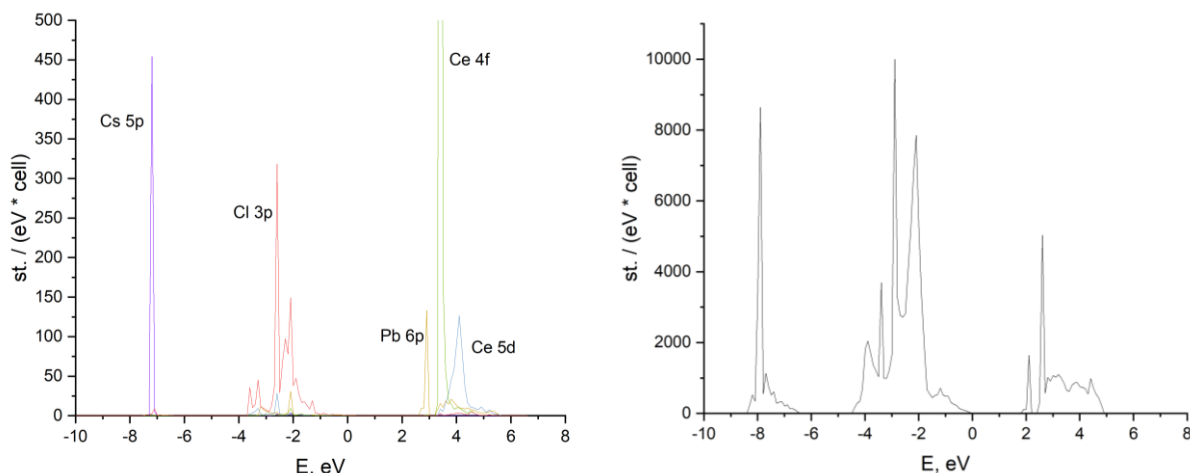


Рис. 1. Парціальна (зліва) та загальна (справа) густини станів кристала CsPbCl_3 : Ce з вакансією Cl

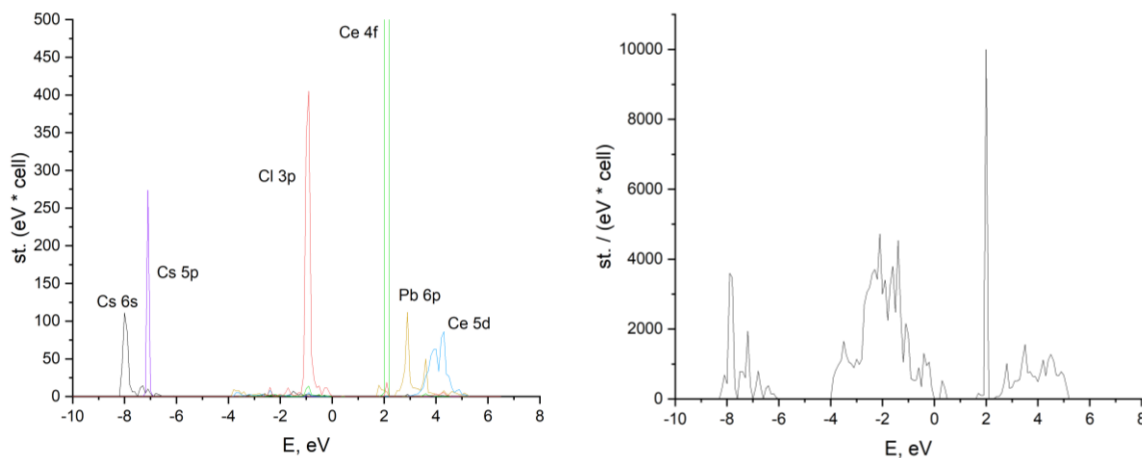


Рис. 2. Парціальна (зліва) та загальна (справа) густини станів кристала CsPbCl_3 : Ce з вакансіями Cl та Pb.

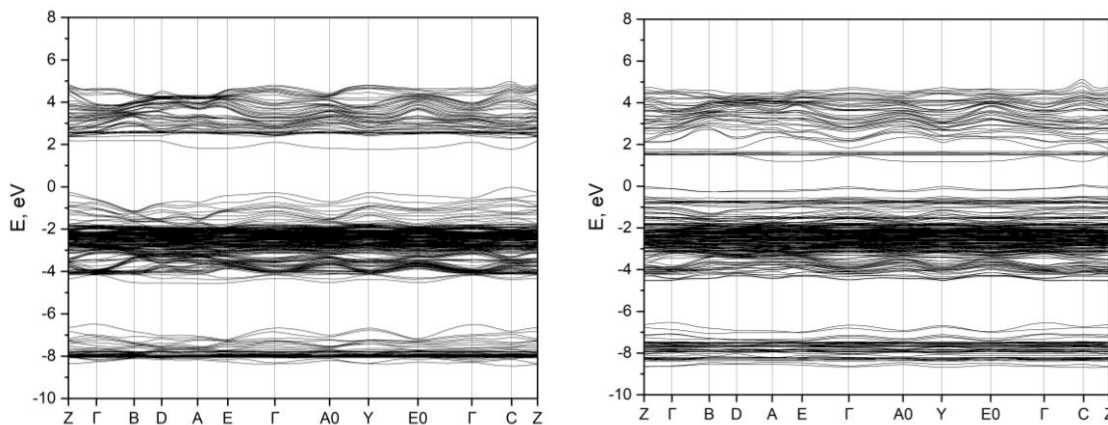


Рис. 3. Електронна зонна енергетична структура кристалів CsPbCeCl_3 з одиничною (зліва) та подвійною (справа) вакансією.

заміщення двовалентного свинцю тривалентним церієм призводить до порушення зарядового балансу, формування вакансій є критично необхідним для підтримки електронейтральності системи. Це узгоджується з даними про те, що неорганічні галогенідні перовскіти мають високу толерантність до точкових дефектів, які часто формують рівні всередині забороненої зони, не руйнуючи при цьому цілісність кристалічної структури [21]. Вплив вакансій на енергетичне положення $4f$ -рівнів Ce є ключовим для оптоелектронних властивостей, оскільки саме розташування цих рівнів відносно країв зон визначає ефективність люмінесценції та процеси енергетичного переносу від матриці до активуючих центрів.

Порівняльний аналіз показує, що механізм зарядової компенсації через подвійну вакансію створює більш складну електронну структуру, що може сприяти додатковій стабілізації кристалічної фази. Легування лантаноїдами здатне підвищувати енергію утворення м'якої іонної ґратки перовскіту та пригнічувати центри безвипромінювальної рекомбінації через модифікацію профілю дефектних станів [21]. Отримані теоретичні дані про зміщення Ce $4f$ рівнів дозволяють більш точно прогнозувати спектральні характеристики $CsPbCl_3:Ce$ для розробки нових функціональних матеріалів, таких як світлодіоди з регульованим колірним виходом та високоефективні сцинтилятори.

Підсумки

На основі теорії функціоналу густини (DFT) із використанням пакета Abinit успішно змодельовано два механізми зарядової компенсації (вакансія Cl та

подвійна вакансія Cl і Pb) при легуванні $CsPbCl_3:Ce$ церієм, що дозволило встановити стабільність дефектних конфігурацій та їхній вплив на іонну ґратку. Встановлено, що енергетична структура обох кристалів визначається домінуванням станів Cl $3p$ у валентній зоні та Pb $6p$ і Ce $5d$ у зоні провідності, проте наявність вакансій призводить до формування вузьких, високолокалізованих рівнів Ce $4f$ усередині забороненої зони та зоні провідності.

Найважливішим результатом дослідження є виявлений значний енергетичний зсув відносно верхньої валентної зони станів Ce $4f$, з рівня 3.7 еВ до 2 еВ, до при введенні додаткової вакансії свинцю, що свідчить про критичну залежність енергетичної структури від локального оточення та кристалічного поля. Отримані дані підтверджують концепцію високої дефектної толерантності перовскітної матриці та відкривають шлях до керування характеристиками люмінесценції й процесами енергетичного переносу через спрямоване створення вакансійних дефектів у нових матеріалах для оптоелектроніки.

Музика Т.М. – аспірант;
Карнаушенко В.О. – доктор філософії;
Ігнацевич С.О. – молодший науковий співробітник кафедри загальної фізики;
Чорнодольський Я.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри загальної фізики;
Сиротюк С.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютеризованих систем автоматизації;
Волошинівський А.С. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри експериментальної фізики.

- [1] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, et al. *Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut*. Nano Letters, 15(6), 3692 (2015); <https://doi.org/10.1021/nl5048779>.
- [2] Q.A. Akkerman, G. Rainò, M.V. Kovalenko, & L. Manna, *Genesis, Challenges and Opportunities of Perovskite Nanocrystals*. Nature Materials, 17(5), 394 (2018); <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0018-4>.
- [3] Y. Chen, Y. Liu, & M. Hong, *Cation-Doping Matters in Caesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals: From Physicochemical Fundamentals to Optoelectronic Applications*. Nanoscale, 12(24), 12874 (2020); <https://doi.org/10.1039/D0NR02922J>.
- [4] J. Song, L. Xu, J. Li, et al. *Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides*. Advanced Materials, 28(24), 4861 (2016); <https://doi.org/10.1002/adma.201502567>.
- [5] D. Zhou, D. Liu, G. Pan, et al. *Cerium and Ytterbium Codoped Halide Perovskite Quantum Dots: A Novel and Efficient Downconverter for Improving the Performance of Silicon Solar Cells*. Advanced Materials, 29(28), 1704149 (2017);
- [6] T. Cai, J. Wang, W. Li, et al. *Codoped Perovskite Nanocrystals with Triple-Wavelength Emission for Luminescent Solar Concentrators*. Advanced Science, 7(15), 2001317 (2020); <https://doi.org/10.1002/advs.202001317>.
- [7] G. Pan, X. Bai, D. Yang, et al. *Doping Lanthanide into Perovskite Nanocrystals: Highly Improved and Expanded Optical Properties*. Nano Letters, 17(12), 8005 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04575>.
- [8] J.S. Yao, J. Ge, B.N. Han, et al. *Doping to Optimize the Optical Performance of Perovskite*. Journal of the American Chemical Society, 140(10), 3626 (2018); <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11955>.
- [9] W.J. Mir, T. Sheikh, H. Arfin, et al. *Lanthanide Doping in Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Spectral Shifting, Quantum Cutting and Optoelectronic Applications*. NPG Asia Materials, 12(1), 9 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41427-019-0192-7>.
- [10] T.J. Milstein, D.M. Kroupa, & D.R. Gamelin, *Picosecond Quantum Cutting Generates Photoluminescence Quantum Yields Over 100% in Ytterbium-Doped Nanocrystals*. Nano Letters, 18(6), 3792 (2018); <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b01066>.

- [11] M.V. Kovalenko, L. Protesescu, & M.I. Bodnarchuk, *Properties and Potential Optoelectronic Applications of Lead Halide Perovskite Nanocrystals*. *Science*, 358(6364), 745 (2017); <https://doi.org/10.1126/science.amm0412>.
- [12] G. Nedelcu, L. Protesescu, S. Yakunin, et al. *Fast Anion-Exchange in Highly Luminescent Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites ($X = \text{Cl, Br, I}$)*. *Nano Letters*, 15(8), 5635 (2015); <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02404>.
- [13] X. Li, S. Duan, H. Liu, et al. *Mechanism for the Extremely Efficient Sensitization of Luminescence in Nanocrystals*. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(3), 487 (2019); <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b03738>.
- [14] J.Y.D. Roh, M.D. Smith, M.J. Crane, et al. *Speciation and Energy-Transfer Dynamics in Quantum-Cutting - Doped Perovskite Nanocrystals and Single Crystals*. *Physical Review Materials*, 4(10), 105405 (2020); <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.105405>.
- [15] R. Sun, P. Lu, D. Zhou, et al. *Samarium-Doped Metal Halide Perovskite Nanocrystals for Single-Component Electroluminescent White Light-Emitting Diodes*. *ACS Energy Letters*, 5(7), 2131 (2020); <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00871>.
- [16] Z.J. Yong, S.Q. Guo, J.P. Ma, et al. *Doping-Enhanced Short-Range Order of Perovskite Nanocrystals for Near-Unity Violet Luminescence Quantum Yield*. *Journal of the American Chemical Society*, 140(31), 9942 (2018). <https://doi.org/10.1021/jacs.8b04763>.
- [17] D. Parobek, B.J. Roman, Y. Dong, et al. *Exciton-to-Dopant Energy Transfer in Mn-Doped Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals*. *Nano Letters*, 16(12), 7376 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02772>.
- [18] X. Gonze, F. Jollet, F. Araujo Abreu, et al. *Recent developments in the ABINIT software package*, *Comput. Phys. Commun.* 205(8), 106 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.04.003>.
- [19] Blöchl, Peter E. *Projector augmented-wave method*. *Physical review B* 50.24 17953 (1994); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- [20] Adamo, Carlo, and Vincenzo Barone. *Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 mode*. *The Journal of chemical physics*, 110.13, 6158 (1999); <https://doi.org/10.1063/1.478522>.
- [21] Liu, Zhuang, Xian Qin, and Xiaogang Liu. *Luminescence enrichment in perovskite-lanthanide composites: Complexity and complementarity*. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. 61. Elsevier, 1 (2022); <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2022.04.001>.

T.M. Muzyka¹, V.O. Karnaushenko¹, S.O. Ihnatsevykh¹, Ya.M. Chornodolskyi¹, S.V. Syrotyuk², A.S. Voloshinovskii¹

Theoretical Study of the Effect of Vacancy Defects on the Energy Structure of CsPbCl₃:Ce Crystals

¹Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine, yaroslav.chornodolskyi@lnu.edu.ua;

²Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

The study of the energy structure of perovskites is of critical importance for enhancing the stability and efficiency of next-generation light-emitting diodes and solar cells. In this work, a comparative analysis of CsPbCl₃:Ce crystals with two charge compensation mechanisms a single Cl vacancy and a double Cl–Pb vacancy was performed using density functional theory (DFT) as implemented in the ABINIT software package. It was established that the valence band of both structures is formed by Cl 3*p* states, while the conduction band minimum is determined by Pb 6*p* and Ce 5*d* states, with a typical localization of Ce 4*f* states. The primary finding is a substantial energy shift of the Ce 4*f* states relative to the valence band from 3.7 eV to 2 eV upon the introduction of an additional lead vacancy, indicating high sensitivity of impurity levels to the local crystal field. The results of the study confirm the defect tolerance of the material and establish a theoretical framework for the targeted design of optoelectronic devices with tailored luminescence characteristics.

Keywords: band structure, density of states, projector augmented-wave method, perovskites, luminescence, vacancy.