

03,19

**Ab initio исследование термоэлектрических свойств йодидов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ,  $\text{CsSnI}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$** © В.П. Жуков<sup>1</sup>, E.V. Chulkov<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия<sup>2</sup> HSE University,  
Москва, Россия

E-mail: Zhukov@ihim.uran.ru

Поступила в Редакцию 30 августа 2023 г.

В окончательной редакции 30 августа 2023 г.

Принята к публикации 14 сентября 2023 г.

Выполнено теоретическое *ab initio* моделирование электронной зонной структуры и термоэлектрических свойств йодидов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ,  $\text{CsSnI}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ . Метод моделирования основан на теории функционала электронной плотности, теории электрон-фононного взаимодействия, теории Больцмана–Онзагера термоэлектрических свойств и метода Слэка расчета фононной теплопроводности. Для широкого диапазона концентраций носителей вычислены температурные зависимости проводимости, коэффициента Зеебека, коэффициента теплопроводности, функции мощности и термоэлектрической добротности. Полученные значения добротности указывает на возможность получения на основе подобных соединений термоэлектриков с более высокой эффективностью. Показано, что наиболее перспективным для использования в качестве термоэлектрического материала является соединение  $\text{CsSnI}_3$ .

**Ключевые слова:** электронная зонная структура, метод PAW, теория Больцмана, транспортные характеристики, галогениды свинца и олова, ион метиламмония.

DOI: 10.61011/FTT.2023.11.56542.191

**1. Введение**

Тригалогениды свинца и олова, т.е. соединения вида  $\text{DMG}_3$ , где  $D$  — допирующий ион с зарядом  $+1$ , наиболее часто это ион метиламмония  $(\text{CH}_3\text{CN}_3)^{1+}$  или ион цезия,  $M = \text{Pb}$  или  $\text{Sn}$ , а  $G = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  или  $\text{I}$ , интенсивно изучаются в силу перспектив их использования в качестве эффективных материалов в элементах солнечных батарей, см. обзоры [1–4]. Внимание исследователей привлекают и их термоэлектрические свойства [5–17]. В работе [16] были синтезированы поликристаллические пленки соединения  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  (далее  $\text{CH}_3\text{CN}_3 = \text{MA}$ ), измерены их проводимость, коэффициент Зеебека, оценен термоэлектрический фактор мощности. В работе [11] были синтезированы пленки группы соединений  $\text{MAPbI}_{1-x}\text{Cl}_x$ , изучены их термоэлектрические свойства (ТЭС): проводимость, коэффициент Зеебека и теплопроводность, фактор мощности и термоэлектрическая добротность. Также был выполнен ряд теоретических исследований свойств подобных соединений с помощью вычислительных методов теории функционала электронной плотности (ФЭП) [7,12,13,15,18,19]. Так, в работе [12] были оценены характеристики зонной структуры, ТЭС и механические свойства соединения  $\text{MAPbI}_3$ , вычислены его фактор мощности и добротность, а в работе [13] — ТЭС и оптические свойства. Для данного соединения в работе [14] было проведено моделирование ТЭС в темноте и при освещении. В работе [6] для  $\text{MAPbI}_3$  на базе теории Больцмана–Онзагера и вы-

числительных методов теории ФЭП были проведены расчеты ТЭС, функции мощности и добротности. Было предсказано, что при температурах выше 500 К добротность, вероятно, может достигать значений выше 1.5, присущих наиболее эффективным полупроводниковым термоэлектрикам. Также высокие значения добротности, до 0.9 при высоких температурах, для этого соединения были предсказаны в работе [13]. Однако подобные предсказания вызывают опасения, поскольку были получены с использованием устаревших программных средств, основанных на не вполне оправданных приближениях, например, на приближении фиксированного времени электрон-фононной релаксации [20].

В последнее время большее внимание уделяется исследованию галогенидов олова, которые благодаря отсутствию свинца оказывают менее вредное влияние на экологию окружающей среды. В работах [9,21,22] изучались ТЭС соединения  $\text{MASnI}_3$  в диапазоне температур от 325 до 350 К [9] и от 10 до 300 К [22]. Было показано, что при выбранных методах синтеза проводимость имеет дырочный характер. В работе [9] на основании термоэлектрических измерений для концентрации носителей порядка  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$  был оценен фактор мощности в зависимости от деталей синтеза. В работе [23] было показано, что при малой концентрации носителей, порядка  $10^{14}$ , и температуре от 10 до 300 К проводимость имеет электронный характер при весьма малой добротности, от  $10^{-13}$  до  $10^{-7}$ . Был также выполнен ряд работ по термоэлектрическим свойствам

соединения CsSnI<sub>3</sub>, допированного разными элементами — см. обзор [5] и работу [24], которые показали, что почти все объекты при температуре до 500 К имеют дырочную проводимость при добротности не выше 0.14. Однако число теоретических работ по галогенидам олова невелико [17,25–28], и неясно, справедливы ли для этого класса соединений оптимистические предсказания работ [7,13]. В частности, в работах [7,13,26–28] для оценки добротности также использовалось сомнительное приближение фиксированного времени релаксации.

Перспектива создания высокоэффективных фотовольтаиков, которые одновременно были бы и хорошими термоэлектриками и были инертны в отношении окружающей среды, выглядит весьма привлекательной. Недостаток имеющихся экспериментальных данных по ТЭС состоит в том, что зачастую они относятся к температурам ниже 400 К и не показывают зависимости ТЭС от концентрации носителей, т. е. мало пригодны для поиска концентраций допантов, соответствующих оптимальным значениям функции мощности и добротности. В связи с этим мы провели моделирование термоэлектрических свойств ряда соединений свинца и олова в широком диапазоне температуры и концентрации носителей с использованием новых программных средств, основанных на теории ФЭП [29]. В качестве объектов исследования были выбраны иодиды MAPbI<sub>3</sub>, CsSnI<sub>3</sub> и MASnI<sub>3</sub>, наиболее полно изученные экспериментально. Известно, в частности, что они имеют температуру декомпозиции, соответственно, 600, 750 и 600 К [30,31]. Моделирование позволило оценить перспективы использования подобных соединений в качестве термоэлектриков, выяснить роль допирующих ионов в формировании термоэлектрических свойств, прояснить природу влияния температурных изменений их структуры на свойства и причины различий между экспериментальными и теоретическими данными.

## 2. Метод расчета зонной структуры и термоэлектрических свойств

Вероятно, наиболее перспективным методом моделирования термоэлектрических свойств является программный комплекс AMSET [29], являющийся надстройкой над комплексом VASP [32], который реализует метод присоединенных проекционных волн (PAW) теории функционала электронной плотности. Метод вычисления, реализованный в AMSET, основан на теории Больцмана–Онзагера термоэлектрических свойств, описанной как в ряде учебников [33,34], так и в предшествующих работах по методам расчетов ТЭС [20,35,36]. Характеристики электронного транспорта в кристаллах могут быть получены с использованием функции спектральной проводимости  $\Sigma_{\alpha\beta}$ , которая вычисляется на основе приближения времени релаксации как

$$\Sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3} \mathbf{v}_{nk,\alpha} \mathbf{v}_{nk,\beta} \tau_{nk} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{nk}), \quad (1)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — декартовы координаты  $(x, y, z)$ ,  $\varepsilon_{nk}$  и  $\mathbf{v}_{nk,\alpha}$  — энергия и групповая скорость зонного состояния с номером  $n$  и волновым вектором  $\mathbf{k}$ , а  $\tau_{nk}$  — соответствующее время релаксации зонного состояния. В теории Больцмана–Онзагера определяются зависящие от  $\Sigma_{\alpha\beta}$  вспомогательные функции  $\mathcal{L}_{\alpha\beta}^N$ :

$$\mathcal{L}_{\alpha\beta}^N = \frac{e^2}{4k_B T} \int \Sigma_{\alpha\beta} \left[ \cosh\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{2k_B T}\right) \right]^{-2} (\varepsilon - \varepsilon_F)^N d\varepsilon, \quad (2)$$

где  $e$  — заряд электрона, а  $k_B$  — константа Больцмана. Из вида функции  $[\cosh[(\varepsilon - \varepsilon_F)/(2k_B T)]]^{-2}$  следует, что эти функции зависят в основном от зонных состояний вблизи уровня Ферми  $\varepsilon_F$ . Тогда с использованием  $\mathcal{L}_{\alpha\beta}^N$  могут быть получены следующие коэффициенты электронного транспорта:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \mathcal{L}_{\alpha\beta}^0, \quad (3)$$

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{|e|^2 T} \frac{\mathcal{L}_{\alpha\beta}^1}{\mathcal{L}_{\alpha\beta}^0}, \quad (4)$$

$$\kappa_{\alpha\beta} = \frac{1}{|e|^2 T} \frac{\mathcal{L}_{\alpha\beta}^1}{\mathcal{L}_{\alpha\beta}^0} \left[ \frac{(\mathcal{L}_{\alpha\beta}^1)^2}{\mathcal{L}_{\alpha\beta}^0} - \mathcal{L}_{\alpha\beta}^2 \right]. \quad (5)$$

Здесь  $\sigma_{\alpha\beta}$  — удельная проводимость,  $S_{\alpha\beta}$  — коэффициент Зеебека, а  $\kappa_{\alpha\beta}$  — электронный вклад в теплопроводность. Известно, что существенный вклад в теплопроводность принадлежит фоновой подсистеме. Этот вклад,  $k_{\text{phon}}$ , должен быть вычислен отдельно, и тогда полная теплопроводность может быть вычислена как

$$k_{\text{tot}} = k_{\text{el}} + k_{\text{phon}}. \quad (6)$$

Здесь подразумевается, что величины усреднены по декартовым координатам.

Основная проблема, от которой зависят точность и время вычислений — это расчеты времени релаксации электронов  $\tau_{nk}$ . Предполагается, что справедливо правило Маттиссена, согласно которому темп релаксации вычисляется как

$$1/\tau_{nk} = \sum_m 1/\tau_{nk}^m, \quad (7)$$

где  $\tau_{nk}^m$  — вклады от различных механизмов рассеяния электронов. В комплексе AMSET реализован наиболее полный, хотя и не исчерпывающий, набор методов расчета времен релаксации. А именно, это расчеты времени неупругой релаксации электронов на акустических и оптических фононах, упругой пьезоэлектрической релаксации на фононах и упругой релаксации на точечных дефектах — см. [29]. При этом используется ряд приближений, значительно ускоряющих расчеты в сравнении с предыдущими методами [20,35,36]. В нашем случае эффективными являются использование метода Кристоффеля в расчетах рассеяния на акустических фононах [37] и метода Фрелиха в расчетах рассеяния на оптических фононах. Метод Кристоффеля требует

вычисления полного набора констант упругости, а метод Фрелиха — расчета потенциалов деформации зонных состояний при наличии фононов и диэлектрических констант кристалла, что может быть сделано посредством метода PAW, реализованного в комплексе VASP. Процедура расчета описана в [29].

В расчетах зонной структуры методом VASP волновые функции и электронная плотность нами были представлены в виде разложения по плоским волнам с энергией до 300 eV и для 170 волновых векторов в неприводимой части зоны Бриллюэна. Самосогласование энергии зонных состояний выполнялось с точностью до  $10^{-8}$  eV. Поскольку расчеты ТЭС требуют вычисления констант упругости и потенциалов деформации, проводилась релаксация кристаллической структуры в соответствии с действующими на атомы силами. Процесс релаксации считался завершенным, когда вариации полной энергии ячейки на пяти последних шагах релаксации не превышали  $10^{-5}$  eV. В качестве обменно-корреляционного функционала использовался функционал типа PBEsol [38].

При расчетах ТЭС учитывались вклады во время релаксации зонных состояний от их взаимодействия с акустическими и оптическими фононами. Также были проведены расчеты упругого рассеяния на кислородных вакансиях с зарядом +2 по реализованному в AMSET методу, предложенному Бруксом и Херингом [34]. Было показано, что при рассматриваемых нами концентрациях носителей тока, здесь — дырок, вклады такого рассеяния в темп релаксации  $1/\tau_{\text{nk}}$  пренебрежимо малы в сравнении со вкладами других механизмов рассеяния.

В комплексе AMSET предусмотрено уточнение расчетов зонной структуры вблизи уровня Ферми путем интерполяции результатов по плотной сетке волновых векторов по методу, описанному в [20]. Нами было предусмотрено 40-кратное уплотнение набора волновых векторов вдоль каждой координаты, т.е. переход к 1088000 волновым векторам в неприводимой части зоны Бриллюэна.

Единственным экспериментальным параметром расчетов является ширина запрещенной зоны. Для  $\text{MAPbI}_3$  было принято экспериментальное значение  $E_g^{\text{exper}}(\text{MAPbI}_3) = 1.5$  eV [39]. Для прочих соединений из-за неопределенностей в экспериментальных данных ширина запрещенной зоны вычислялась по правилу

$$E_g(\text{comp}) = E_g^{\text{exper}}(\text{MAPbI}_3)E_g^{\text{calc}}(\text{comp})/E_g^{\text{calc}}(\text{MAPbI}_3),$$

где  $E_g^{\text{calc}}(\text{comp})$  — ширина запрещенной зоны соединения comp из расчетов с релаксацией кристаллической структуры.

В расчетах теплопроводности большую проблему представляет вычисление вклада фононной подсистемы. Метод расчета фононной части теплопроводности „из первых принципов“ реализован в программном комплексе Phono3ру, совместимом с вычислительным методом VASP. Однако длительность таких расчетов

настолько велика, что они выполнимы для структур лишь с несколькими атомами на ячейку. Поэтому мы использовали модельный подход, разработанный Слэком [40–44] и основанный на приближении Дебая для фононных состояний акустических мод. Физические основы подхода представлены в [44], а способ расчетов из первых принципов на этой основе продемонстрирован в [45]. В работе [42] было показано, что при температуре, не сильно отличающейся от температуры Дебая, фононная теплопроводность может быть представлена в виде

$$k_{\text{phon}} = A \frac{M_a \theta^3 \delta^3 n_{\text{pr}}^{1/3}}{\gamma^2 T}. \quad (8)$$

Здесь  $M_a$  — средняя атомная масса,  $\theta$  — температура Дебая,  $\delta^3$  — средний объем атомов,  $n_{\text{pr}}$  — число атомов в примитивной ячейке,  $\gamma$  — параметр Грюнайзена,  $T$  — температура. Константа  $A$  была определена в работе [46]:

$$A = \frac{2.43 \cdot 10^{-8}}{1 - 0.514/\gamma + 0.228/\gamma^2}. \quad (9)$$

Акустическая температура Дебая может быть выражена через скорость звука  $v$  в виде [47]:

$$\theta = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n_c}{4\pi V_c} \right]^{1/3} v n_{\text{pr}}^{-1/3}, \quad (10)$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $k_B$  — константа Больцмана,  $n_c$  — число атомов в ячейке,  $V_c$  — объем ячейки. Скорость звука может быть получена из первых принципов, с использованием ее выражения через объемный модуль упругости  $B$  и модуль сдвига  $G$ . Для продольных и поперечных акустических волн эти выражения имеют вид [45]:

$$v_L = \sqrt{\frac{B + 4/(3G)}{\rho}}, \quad v_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad (11)$$

где  $\rho$  — плотность соединения, а усреднение может быть выполнено по правилу

$$v = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_s^3} \right) \right]^{-1/3}. \quad (12)$$

Модули  $B$ ,  $G$  вычисляются из полного набора констант упругости. Для ряда структур, включая простую кубическую, соответствующие соотношения приведены в работе [48]. Параметр Грюнайзена, присутствующий в уравнениях (9) и (10), может быть получен, если известен модуль Пуассона  $\Pi$ :

$$\Pi = \frac{3}{2} \left( \frac{1 + \Pi}{2 - 3\Pi} \right), \quad (13)$$

который, в свою очередь, может быть получен, если известны скорости продольных  $v_L$  и  $v_s$  поперечных акустических мод

$$\Pi = \frac{1 - 2(v_s/v_L)^2}{2 - 2(v_s/v_L)^2}. \quad (14)$$

Для получения упругих констант с высокой точностью число плоских волн, используемых в представлении зарядовой плотности в комплексе VASP, было в наших вычислениях увеличено в восемь раз. Кроме того, поскольку локализованные состояния иона метиламмония не дают вкладов в акустические фононы, в расчетах  $N$  и  $M_a$  атомы этого иона были опущены.

Исходя из вычисленных значений проводимости, коэффициента Зеебека и коэффициента теплопроводности, нами были вычислены термоэлектрическая функция мощности

$$P = S^2 \sigma \quad (15)$$

и добротность

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k_{\text{tot}}} T. \quad (16)$$

### 3. Зонная структура соединений $\text{MAPbI}_3$ , $\text{CsSnI}_3$ , $\text{MASnI}_3$

На рис. 1 показана элементарная ячейка простой кубической структуры, типичная для соединений, допированных ионом МА, при температуре выше 500 К. Предполагалось, что С–N-связь направлена вдоль оси  $a$ , хотя из экспериментов известно, что направление этой связи дезориентировано [49]. Вследствие релаксации в процессе расчета структура приобретает орторомбическое искажение, с периодами вдоль осей  $a, b, c$ , равными 6.20, 6.15 и 6.14 Å вместо 6.27 Å для простой кубической структуры. Ниже мы покажем, что пренебрежение дезориентацией не приводит к заметным ухудшениям результатов расчетов термоэлектрических свойств.

На рис. 2 приведены полная и парциальные плотности состояний (ПС) для  $\text{MAPbI}_3$ . В базис атомных орбиталей здесь входят  $6s$ - и  $6p$ -орбитали свинца,  $5s$ - и  $5p$ -орбитали йода и валентные орбитали азота и углерода.  $5s$ -орбитали йода отвечают за формирование

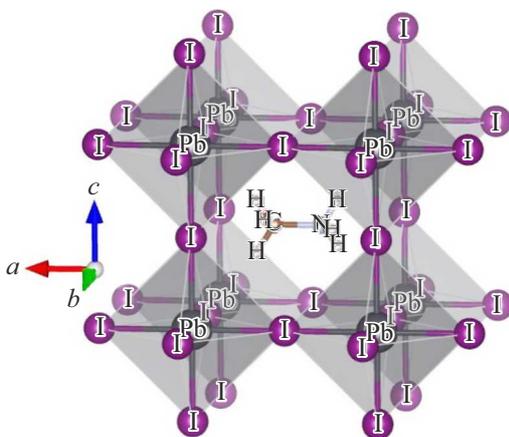


Рис. 1. Элементарная ячейка простой кубической структуры  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{MASnI}_3$ .

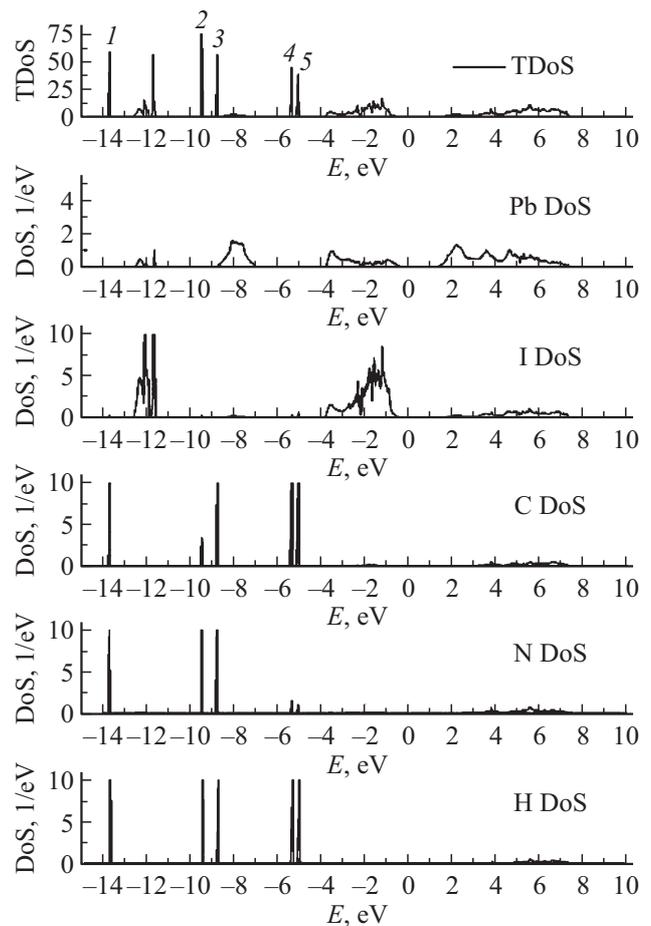
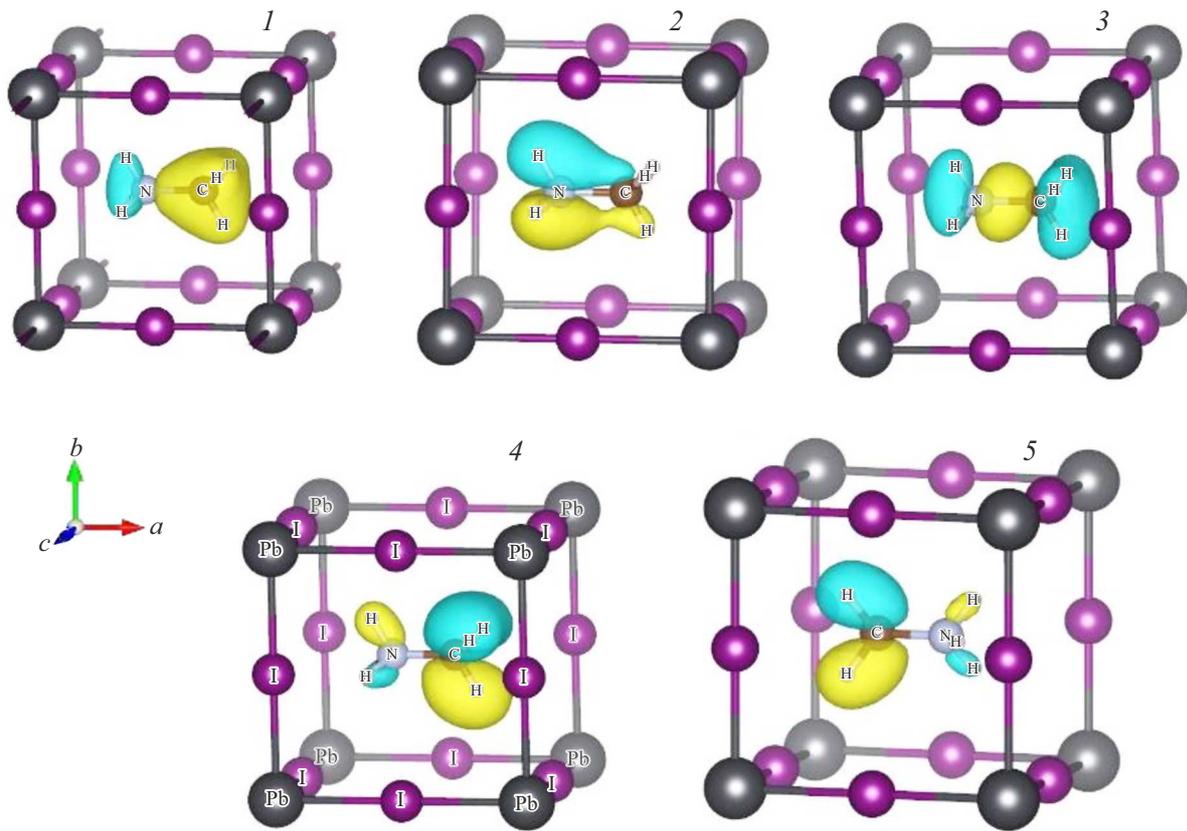
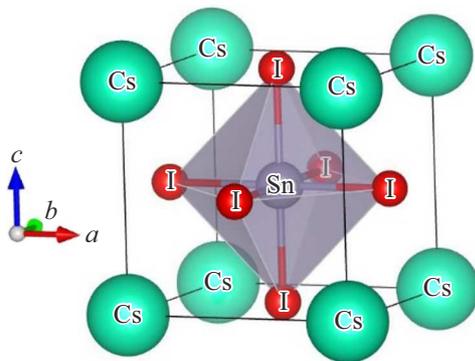


Рис. 2. Полная (на элементарную ячейку) и парциальные плотности состояний (ПС), в расчете на 1 атом, для  $\text{MAPbI}_3$ . За нуль энергии принят уровень Ферми, здесь равный потолку валентной зоны.

группы зонных состояний вблизи  $-12$  eV, а  $5p$ -состояния йода — за группу от  $-4$  eV до уровня Ферми.  $6s$ -орбитали свинца образуют группу зонных состояний около  $-8$  eV, обладающих заметной дисперсией, а также входят в группу от  $-4$  eV до уровня Ферми. Из наличия дисперсии и смешивания ПС свинца и йода следует, что их орбитали гибридованы и образуют каркас химических связей в октаэдрах  $\text{PbI}_6$ . Зонные состояния с практически отсутствующей дисперсией, отмеченные на полной ПС цифрами от 1 до 5, принадлежат атомам углерода, азота и водорода. Они гибридованы между собой, но не с орбиталями свинца и йода, т.е. соответствуют молекулярным орбиталем иона метиламмония. Локализованный характер состояний МА-иона подтверждается видом изоповерхностей волновых функций для Г-точки, показанных на рис. 3. При значении волновой функции  $4 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-3}$  какие-либо вклады от свинца и йода отсутствуют; их небольшие вклады в изоповерхность появляются при значении волновой функции в 10 раз меньше. Это означает, что электронная плотность вне приведенных на рис. 3 изоповерхностей почти в 100 раз



**Рис. 3.** Изоповерхности волновых функций в  $\Gamma$ -точке локализованных состояний иона МА в  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ . Вычислены для значений на изоповерхностях, равных  $4 \cdot 10^{-6}$  ед.  $\text{\AA}^{-3}$  (желтые лепестки) и  $-4 \cdot 10^{-6}$  (голубые лепестки) ед.  $\text{\AA}^{-3}$ .



**Рис. 4.** Элементарная ячейка  $\text{CsSnI}_3$ .

меньше, чем внутри них, т.е. связь между октаэдрами  $\text{PbI}_6$  и иона МА слабая. Ниже мы рассмотрим влияние этого эффекта на термоэлектрические свойства.

Для соединения  $\text{CsSnI}_3$  со структурой перовскита, в которой вместо иона МА присутствует ион цезия (рис. 4), приводятся данные расчетов на рис. 5.

Вычисления проводились с базисом  $5s$ -,  $5p$ -орбиталей атомов олова и иода и расширенным набором  $5s$ -,  $5p$ -,  $6s$ -орбиталей атомов цезия. Зонные состояния вли-

зи  $-12.5$  eV образуются из  $5s$ -орбиталей атомов иода и малых примесей  $5s$ -орбиталей олова. Около  $-9$  eV находится пик бездисперсионных состояний, сформированных из  $5s$ - и  $5p$ -орбиталей атомов цезия. От энергии  $-8.2$  до  $-6.2$  eV расположена зона, построенная в основном из  $5s$ -орбиталей атомов олова, которые гибридованы с  $5s$ -орбиталями атомов иода. В диапазоне от  $-4.4$  до  $-1.1$  eV находятся зонные состояния, сформированные из  $5p$ -орбиталей иода и  $5p$ -орбиталей олова, а выше этой зоны, до уровня Ферми, расположены негибридованные зоны из  $5p$ -орбиталей иода.

На рис. 6 приведены полная и парциальные ПС соединения  $\text{MASnI}_3$ .

В общих чертах зонная структура  $\text{MASnI}_3$  подобна структуре  $\text{MAPbI}_3$ : присутствуют аналогичные типы гибридных и локализованных состояний.

#### 4. Термоэлектрические свойства соединений $\text{MAPbI}_3$ , $\text{CsSnI}_3$ , $\text{MASnI}_3$

Результаты наших расчетов ТЭС и функции мощности из первых принципов в диапазоне температур от комнатной до  $T$  около 600 и 750 К, т.е. температур декомпозиции соединений, приведены на рис. 7–10 для широкого диапазона концентрации дырок.

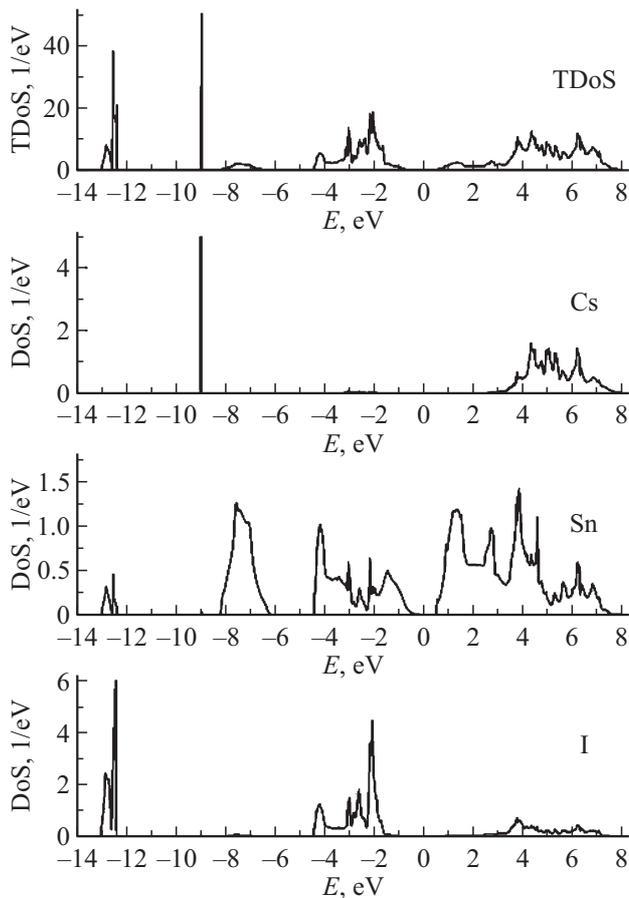


Рис. 5. Полная и парциальные плотности состояний CsSnI<sub>3</sub>.

Видно, что изменения ТЭС с возрастанием как температуры, так и концентрации дырок  $n_h$  для всех соединений отличаются весьма незначительно. При возрастании температуры наблюдается существенное понижение коэффициента Зеебека, тогда как проводимость возрастает на несколько порядков. Эти тенденции противоположно влияют на функцию мощности  $P = S^2\sigma$ , но при всех температурах  $P$  возрастает при увеличении  $n_h$ , хотя детали изменения  $P$  для разных соединений различаются из-за тонких деталей изменения  $S$  и  $\sigma$ . Расчетные значения  $P$  оказываются значительно выше экспериментальных,  $0.03 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$  для  $\text{MaPbI}_3$  [13] и  $0.13 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$  для  $\text{CsSnI}_3$  [5]. Результаты расчетов зависимостей добротности  $ZT$  от температуры приведены на рис. 11; они достигают значения  $\sim 1$ , сопоставимого со значениями добротности для самых эффективных термоэлектриков,  $\sim 2$  [50]. Зависимости  $ZT$  от концентрации дырок при разных температурах почти не различаются; в качестве примеров на рис. 12 они показаны для температуры 300 К. Видно, что для всех соединений максимум  $ZT$  достигается при оптимальной концентрации носителей  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Заметим, что экстремальный вид зависимостей добротности от концентрации имеет место для довольно широкого класса термоэлектриков [51,52].

На рис. 13 приведены температурные зависимости полного коэффициента теплопроводности  $k_{\text{tot}}$  и его составляемых, т.е. электронного  $k_{\text{el}}$  и фононного  $k_{\text{phon}}$  вклада, вычисленного по модели Слэка. Видно, что доминирующим вкладом, определяющим значение  $k_{\text{tot}}$ , является фононный вклад, как это имеет место и для других классов термоэлектриков [53–55]. Результаты находятся в разумном согласии с данными, полученными для  $\text{MaPbI}_3$  [6] из *ab initio* подхода, реализованного в программном комплексе Phono3py [56]: воспроизводится как малое значение теплопроводности,  $\sim 0.5$  при 300 К, так и ее температурное понижение.

Обращает на себя внимание то, что как графики ТЭС, так и значения  $P$  и  $ZT$  для  $\text{CsSnI}_3$  и  $\text{MaSnI}_3$  почти не различаются. Поскольку для  $\text{CsSnI}_3$  проблема ориентации допирующего иона относительно кристаллографических осей отсутствует, отсюда следует, что для  $\text{MaSnI}_3$  и, вероятно, для  $\text{MaPbI}_3$ , ориентация иона  $\text{MA} = (\text{CH}_3\text{CN}_3)^{1+}$  влияет на термоэлектрические свойства пренебрежимо, как и малые отклонения симметрии кристаллов от кубической. Т.е. роль MA-иона в формировании ТЭС заключается в основном во введении электронов в подсистемы  $\text{PbI}_3$ ,  $\text{SnI}_3$ , что и определяет

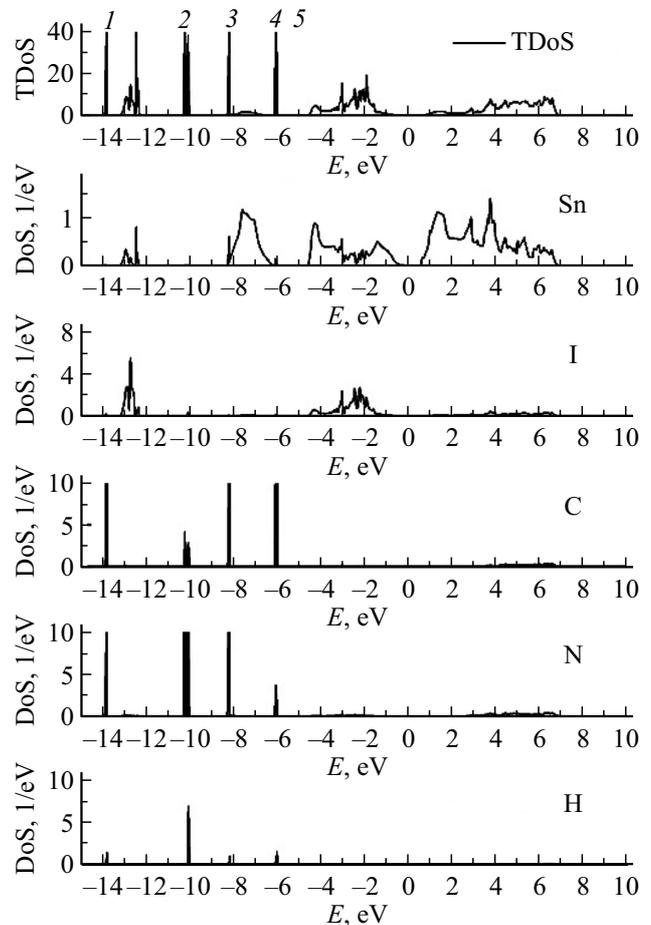


Рис. 6. Полная и парциальные ПС соединения  $\text{MaSnI}_3$ . ПС приведены в единицах  $1/\text{eV}$ .

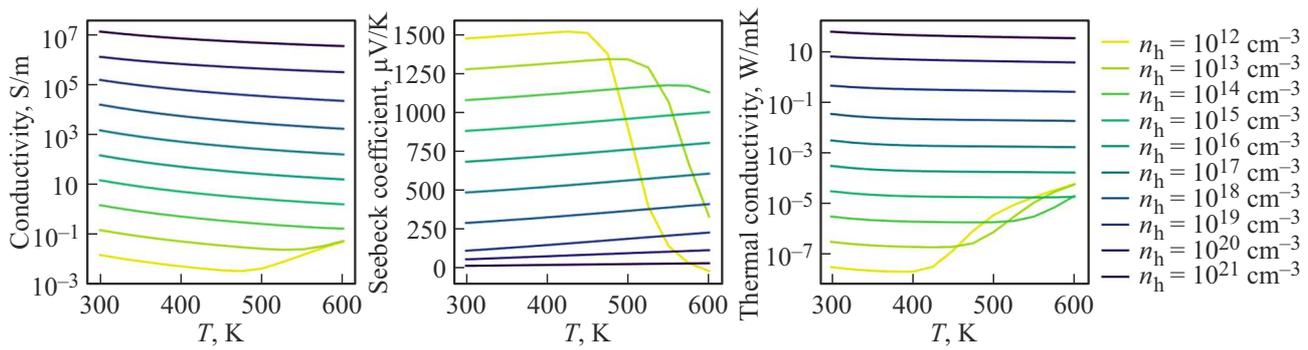


Рис. 7. Расчетные значения термоэлектрических свойств соединения MAPbI<sub>3</sub>.

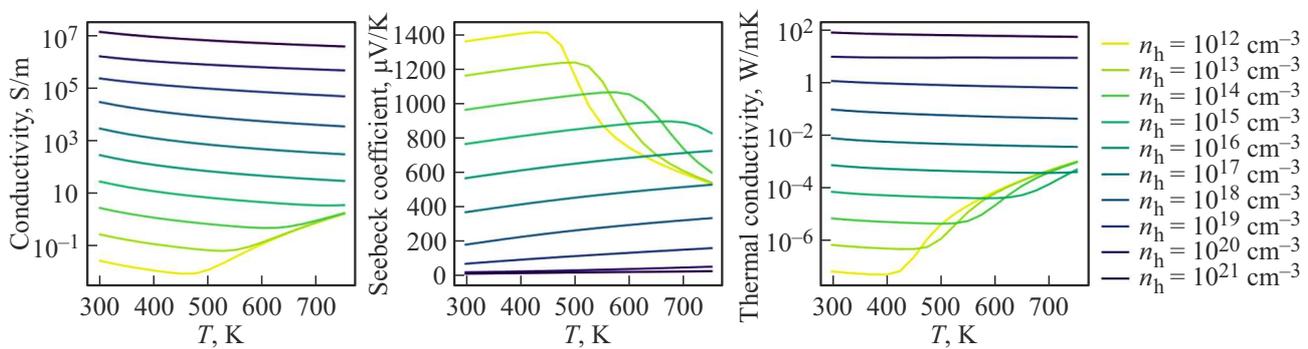


Рис. 8. Расчетные значения термоэлектрических свойств соединения CsSnI<sub>3</sub>.

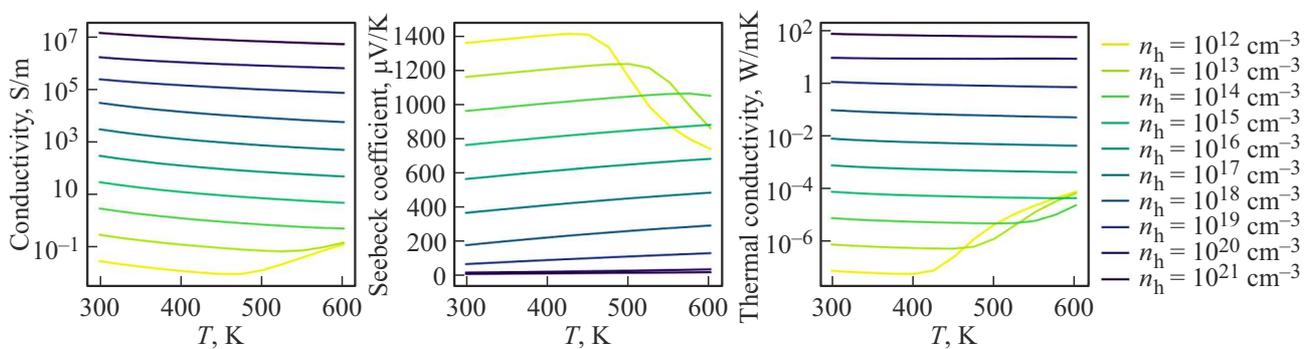


Рис. 9. Расчетные значения термоэлектрических свойств соединения MASnI<sub>3</sub>.

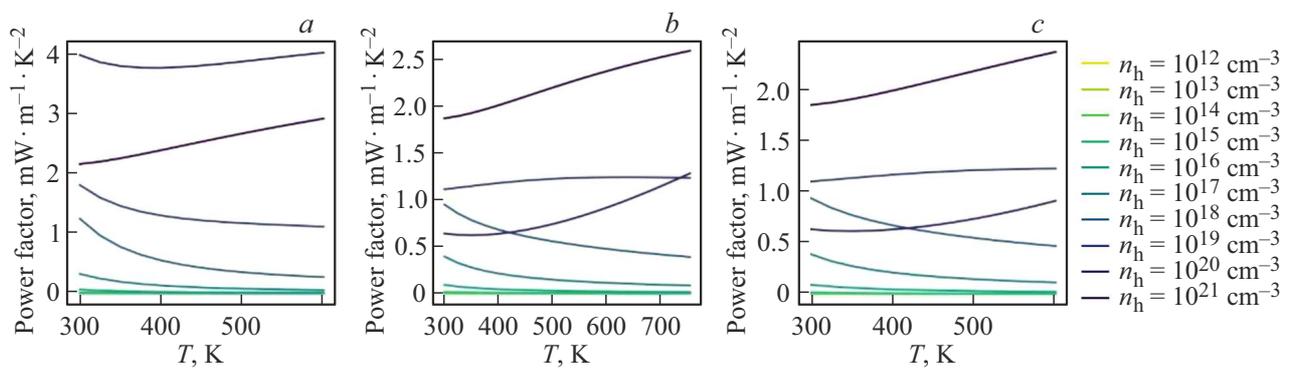


Рис. 10. Расчетные значения функции мощности для MAPbI<sub>3</sub> (a), CsSnI<sub>3</sub> (b), MASnI<sub>3</sub> (c).

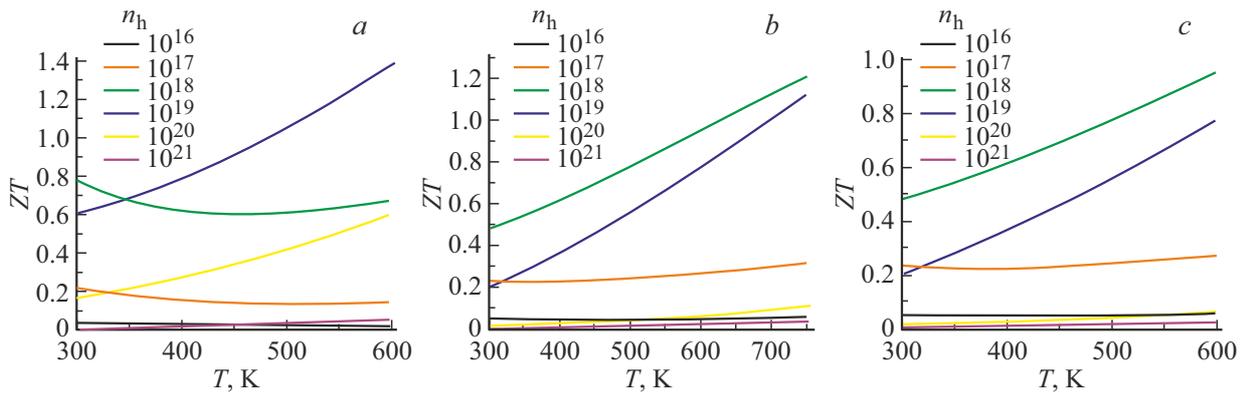


Рис. 11. Расчетные значения термоэлектрической добротности  $ZT$  для соединений  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  (a),  $\text{CsSnI}_3$  (b),  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  (c).

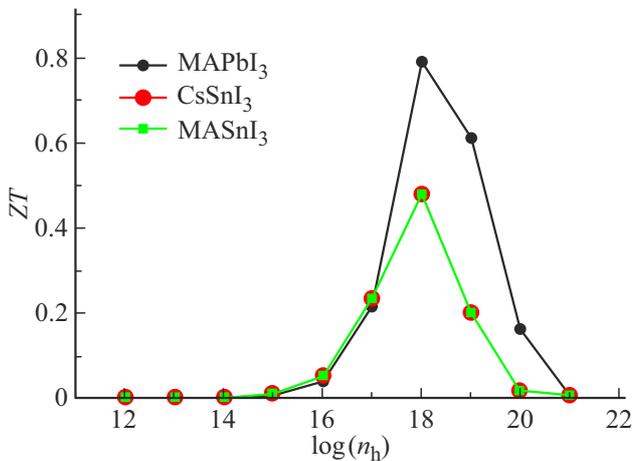


Рис. 12. Расчетные значения добротности  $ZT$  в зависимости от концентрации дырок для соединений  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ ,  $\text{CsSnI}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  при температуре 300 К.

появление полупроводниковых свойств. Заметим, что данный результат противоречит выводам работы [57] о влиянии ориентации иона MA, полученным без моделирования ТЭС только на основании анализа изменений зонной структуры при варьировании ориентации.

Рассматривая графики  $ZT$  для концентрации дырок  $n_h = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , мы видим, что при температуре выше комнатной в пределах стабильности структуры расчетное значение  $ZT$  для  $\text{MaPbI}_3$  находится на уровне 0.6. Для  $\text{CsSnI}_3$  и  $\text{MASnI}_3$  (результаты различаются весьма мало) это значение повышается до уровня 1.1, т.е. расчеты предсказывают более высокую эффективность для этих соединений. Расчетные значения проводимости, функции мощности и добротности заметно превышают значения, полученные из экспериментов [9,16,18,22,23]. Одной из причин является то, что моделирование относится к объемному монокристаллу, тогда как экспериментальные данные получаются обычно для поликристаллов или наноструктур. Более высокие значения проводимости, а вследствие этого и величин  $P$  и  $ZT$ ,

объясняются тем, что в ее расчетах не учитывается вклад во время релаксации от рассеяния носителей тока, имеющий место на границах зерен. Моделирование такого рассеяния пока что является нерешенной проблемой теории термоэлектрических свойств.

Однако можно показать, что для термоэлектриков с ионом метиламмония есть и другая причина низ-

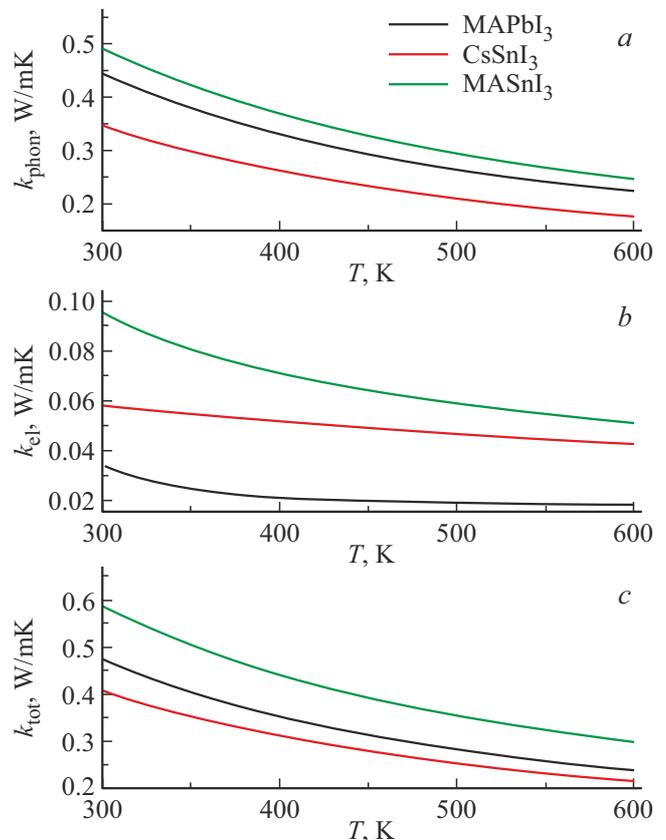


Рис. 13. Вычисленные зависимости коэффициентов теплопроводности соединений  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ ,  $\text{CsSnI}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  при концентрации носителей  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Здесь  $k_{\text{phon}}$ ,  $k_{\text{el}}$  и  $k_{\text{tot}}$  — соответственно, фононный вклад, электронный вклад и полная теплопроводность.

ких экспериментальных значений  $P$  и  $ZT$ . Одним из достоинств теории Больцмана–Онзагера является возможность расчета на ее основе коэффициента Зеебека с достаточно высокой точностью. Из уравнения (4) следует, что можно ожидать взаимного сокращения времени релаксации, входящего и в числитель, и в знаменатель, и, следовательно, нечувствительности результатов расчета от времени релаксации, что и обуславливает высокую точность. Хорошее согласие величин коэффициента Зеебека с экспериментом для большого ряда соединений подтверждается литературными данными [29,52], т.е. если концентрация носителей неизвестна, то расчеты коэффициента Зеебека могут быть использованы для ее оценки. Для  $\text{MASnI}_3$  и  $\text{MAPbI}_3$  в работах [9,22,58] в диапазоне температур от 300 до 400 К были получены весьма низкие значения коэффициента Зеебека, от 5 до  $100 \mu\text{V}/\text{K}$ , но без указания концентрации носителей. Согласно нашим оценкам коэффициента Зеебека, рис. 8–10, это должно соответствовать концентрации дырок от  $10^{20}$  до  $10^{21} \text{ см}^{-3}$ , т.е. от  $\sim 0.025$  до  $\sim 0.25$  дырок на ячейку. Объяснение заключается в том, что в процессе синтеза, по-видимому, образовывались нестехиометрические соединения вида  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-x}\text{Sn}(\text{Pb})\text{I}_3$ , где  $x \approx 0.025–0.25$ , т.е. с недостатком иона метиламмония. Это соответствует представлениям о том, что электронные состояния иона метиламмония локализованы, т.е. он слабо связан с прочей структурой кристалла и может быть легко из него удален. Подтверждением могут служить результаты работы [59], показывающие, что малое понижение веса при нагреве  $\text{MAPbI}_3$  начинается при 500 К, т.е. заметно ниже температуры декомпозиции. В работе [60] на основе калориметрических измерений также было показано, что  $\text{MAPbI}_3$  является термодинамически нестабильным, вместе с аналогичными соединениями с хлором и бромом.

## 5. Заключение

Выполненные ранее экспериментальные исследования тригалогенидов свинца и олова, имеющих дырочную проводимость при включении в их структуру ионов метиламмония или цезия, раньше приводили к выводам о весьма скромных перспективах использования их термоэлектрических свойств, поскольку исследования при температурах ниже  $100^\circ\text{C}$  показывали низкие значения добротности. Однако ранее проведенные для соединения  $\text{MAPbI}_3$  теоретические оценки добротности показали, что для монокристаллов  $\text{MAPbI}_3$  при более высоких температурах можно ожидать гораздо более высоких значений добротности. С использованием более совершенного теоретического подхода мы пришли к выводу о том, что высоких значений добротности можно ожидать для всех трех рассмотренных соединений,  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{CsSnI}_3$  и  $\text{MASnI}_3$ . Анализ электронной структуры соединений  $\text{MAPb}(\text{Sn})\text{I}_3$  указывает, однако, на слабую

связь между МА-ионом и каркасом из взаимосвязанных октаэдров  $\text{PbI}_6$ , т.е. возможность легкого удаления иона МА с сопутствующим понижением коэффициента Зеебека. Поскольку соединение  $\text{CsSnI}_3$  свободно от такого дефекта и имеет самую высокую температуру декомпозиции, то из всех рассмотренных соединений оно может быть, по-видимому, наиболее перспективным термоэлектриком.

## Финансирование работы

Работа была проведена за счет госбюджета. Вычисления проводились на кластере URAN Института математики и механики УрО РАН.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] M.A. Green, A. Ho-Baillie, H.J. Snaith. *Nature Photonics* **8**, 7, 506 (2014).
- [2] H. Li, F. Li, Zh. Shen, S.-T. Han, J. Chen, Ch. Dong, Ch. Chen, Y. Zhou, M. Wang. *Nano Today* **37**, 101062 (2021).
- [3] M. Dawson, C. Ribeiro, M.R. Morelli. *Mater. Res.* **25**, 7, e20210441 (2022).
- [4] Сб. тез. докл. I Моск. осенней междунар. конф. по перовскитной фотовольтаике (МАРРПIC 2019). КДУ, Добросвет, М. (2019). 51 с.
- [5] A.K. Baranwal, A. Kumar, Sh. Hayase. *Nanomater.* **12**, 22, 4055 (2022).
- [6] A. Filippetti, C. Caddeo, P. Delugas, A. Mattoni. *J. Phys. Chem. C* **120**, 50, 28472 (2016).
- [7] S. Choudhary, A. Shukla, J. Chaudhary, A.S. Verma. *Int. J. Energy. Res.* **44**, 14, 11614 (2020).
- [8] S. Saini, A.K. Baranwal, T. Yabuki, S. Hayase, K. Miyazaki. *J. Electron. Mater.* **49**, 5, 2890 (2020).
- [9] Q. Wang, Y. Tang, Z. Horita, S. Iikubo. *Mater. Res. Lett.* **10**, 8, 521 (2022).
- [10] I.O.A. Ali, D.P. Joubert, M.S.H. Suleiman. *Eur. Phys. J. B* **91**, 9, 263 (2018).
- [11] A.M.M.T. Karim, M.K.R. Khan, M.S. Hossain. *ACS Omega* **6**, 26, 16775 (2021).
- [12] A. Kore, H. Murari, P. Singh. *J. Phys. D* **54**, 30, 305503 (2021).
- [13] A. Shukla, V.K. Sharma, S.K. Gupta, A.S. Verma. *Mater. Res. Express* **6**, 12, 126323 (2020).
- [14] P. Wu, Y. Xiong, L. Sun, G. Xie, L. Xu. *Organic Electron.* **55**, 90 (2018).
- [15] H. Xie, S. Hao, J. Bao, T.J. Slade, G.J. Snyder, C. Wolverton, M.G. Kanatzidis. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 20, 9553 (2020).
- [16] T. Ye, X. Wang, X. Li, A.Q. Yan, S. Ramakrishna, J. Xu. *J. Mater. Chem. C* **5**, 5, 1255 (2017).
- [17] L. Yu, W. Kassem, R. Bude, L. Divay, J. Amrit, S. Volz. 21<sup>st</sup> Int. Workshop on Thermal Investigations of ICs and Systems (THERMINIC) B, 1 (2015).
- [18] E. Menéndez-Proupin, P. Palacios, P. Wahnón, J.C. Conesa. *Phys. Rev. B* **90**, 4, 045207 (2014).

- [19] P. Umari, E. Mosconi, F. De Angelis. *Sci. Rep.* **4**, *1*, 4467 (2013).
- [20] G.K.H. Madsen, D.J. Singh. *Comp.Phys. Commun.* **175**, *1*, 67 (2006).
- [21] S. Saini, I. Matsumoto, S. Kishishita, A.K. Baranwal, T. Yabuki, S. Hayase, K. Miyazaki. *Jpn J. Appl. Phys.* **61**, SE1019 (2022).
- [22] Y. Takahashi, R. Obara, Z.-Z. Lin, Y. Takahashi, T. Naito, T. Inabe, S. Ishibashi, K. Terakura. *Dalton Trans.* **40**, *20*, 5563 (2011).
- [23] X. Mettan, R. Pisoni, P. Matus, A. Pisoni, J. Jacimović, B. Náfrádi, M. Spina, D. Pavuna, L. Forró, E. Horváth. *J. Phys. Chem. C* **119**, *21*, 11506 (2015).
- [24] S. Yu, F. Qian, M. Hu, Z. Ge, J. Feng, X. Chong. *Mater. Lett.* **308**, *Part A*, 131127 (2022).
- [25] T. Das, G. Di Liberto, G. Pacchioni. *J. Phys. Chem. C* **126**, *4*, 2184 (2022).
- [26] Z.-Q. Ma, H. Pan, P.K. Wong. *J. Electron. Mater.* **45**, *11*, 5956 (2016).
- [27] T. Shi, H. Zhang, W. Meng, Q. Teng, M. Liu, X. Yang, Y. Yan, H.-L. Yip, Y.-J. Zhao. *J. Mater. Chem. A* **5**, *29*, 15124 (2017).
- [28] Y.S. Wudil, Q. Peng, A.Q. Alsayoud, M.A. Gondal. *Comput. Mater. Sci.* **201**, 110917 (2022).
- [29] A.M. Ganose, J. Park, A. Faghaninia, R. Woods-Robinson, K.A. Persson, A. Jain. *Nature Commun.* **12**, *1*, 2222 (2021).
- [30] M. Zhang, K. Chen, Y. Wei, W. Hu, Z. Cai, J. Zhu, Q. Ye, F. Ye, Z. Fang, L. Yang, Q. Liang. *Crystals* **13**, *3*, 410 (2023).
- [31] B.A. Rosales, L. Wei, J. Vela. *J. Solid State Chem.* **271**, 206 (2019).
- [32] G. Kresse, M. Marsman, J. Furthmuller. *Vienna ab initio simulation package. VASP the guide. UniversitätWien, Wien* (2018). 233 p.
- [33] C. Jacoboni. *Theory of Electron Transport in Semiconductors. Springer, Berlin* (2010). 588 p.
- [34] A. Cantarero, X. Alvarez. In: *Nanoscale Thermoelectrics / Eds X. Wang, Zh.M. Wang. Springer, Berlin* (2014). P. 141.
- [35] S. Ponce, E.M. Margine, C. Verdi, F. Giustino. [arXiv:1604.0325\[cond-mat.mtrl-sci\]](https://arxiv.org/abs/1604.0325)
- [36] J.-J. Zhou, J. Park, I.-T. Lu, I. Maliyov, X. Tong, M. Bernardi. *Comp. Phys. Commun.* **264**, 107970 (2021).
- [37] B.A. Auld. *Acoustic Fields and Waves in Solids. Wiley Intersci. Pub., N.Y.* (1973). 411 p.
- [38] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke. *Phys.Rev. Lett.* **100**, *13*, 136406 (2008).
- [39] T. Baikie, Y. Fang, J.M. Kadro, M. Schreyer, F. Wei, S.G. Mhaisalkar, M. Graetzel, T.J. White. *J. Mater. Chem. A* **1**, *18*, 5628 (2013).
- [40] T.M. Tritt. *Thermal Conductivity. Theory, Properties and Applications. Kluwer Academic, N.Y.* (2004). 290 p.
- [41] G.A. Slack, S. Galginaitis. *Phys. Rev.* **133**, *1A*, A253 (1964).
- [42] G.A. Slack. *J. Phys. Chem. Solids* **34**, *2*, 321 (1973).
- [43] G. Slack. *Solid State Phys.* **34**, *1* (1979).
- [44] D. Morelli, G.A. Slack. In: *High Thermal Conductivity Materials / Eds S.L. Shindé, J.S. Goela. Springer, Berlin* (2006). P. 37.
- [45] T. Jia, G. Chen, Y. Zhang. *Phys. Rev. B* **95**, *15*, 155206 (2017).
- [46] C.L. Julian. *Phys. Rev.* **137**, *1A*, A128 (1965).
- [47] O.L. Anderson. *J. Phys. Chem. Solids* **24**, *7*, 909 (1963).
- [48] D. Connétable, O. Thomas. *Phys. Rev. B* **79**, *9*, 094101 (2009).
- [49] A.M.A. Leguy, J.M. Frost, A.P. McMahon, V. Garcia Sakai, W. Kockelmann, C. Law, X. Li, F. Foglia, A. Walsh, B.C. O'Regan, J. Nelson, J.T. Cabral, P.R.F. Barnes. *Nature Commun.* **6**, *1*, 7124 (2015).
- [50] J. Wei, L. Yang, Zh. Ma, P. Song, M. Zhang, J. Ma, F. Yang, X. Wang. *J. Mater. Sci.* **55**, *27*, 12642 (2020).
- [51] X.-L. Shi, X. Tao, J. Zou, Zh.-G. Chen. *Adv. Sci.* **7**, *7*, 1902923 (2020).
- [52] В.П. Жуков, Е.В. Чулков. *ФТТ* **64**, *12*, 1891 (2022).
- [53] J.-H. Pöhls, Z. Luo, U. Aydemir, J.-P. Sun, S. Hao, J. He, I.G. Hill, G. Hautier, A. Jain, X. Zeng, C. Wolverton, G.J. Snyder, H. Zhu, M.A. White. *J. Mater. Chem. A* **6**, *40*, 19502 (2018).
- [54] D. Ginting, C.-C. Lin, J.-S. Rhyee. *Energies* **13**, *1*, 72 (2019).
- [55] S.Q. Bai, X.Y. Huang, L.D. Chen, W. Zhang, X.Y. Zhao, Y.F. Zhou. *Appl. Phys. A* **100**, *4*, 1109 (2010).
- [56] A. Togo, L. Chaput, I. Tanaka. *Phys. Rev. B* **91**, *9*, 094306 (2015).
- [57] C. Motta, F. El-Mellouhi, S. Kais, N. Tabet, F. Alharbi, S. Sanvito. *Nature Commun.* **6**, *1*, 7026 (2015).
- [58] Q. Wang, Y. Tang, Z. Horita, S. Iikubo. *Mater. Res. Lett.* **10**, *8*, 521 (2022).
- [59] L. Ma, D. Guo, M. Li, C. Wang, Z. Zhou, X. Zhao, F. Zhang, Z. Ao, Z. Nie. *Chem. Mater.* **31**, *20*, 8515 (2019).
- [60] G.P. Nagabhushana, R. Shivaramaiah, A. Navrotsky. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **113**, *28*, 7719 (2016).

Редактор Е.В. Толстякова