08,16

Исследование идеального интерфейса гибридный перовскит золото методом стационарного гриновского оператора

© Н.И. Алексеев^{1,2}, А.Н. Алешин¹, И.В. Орешко^{1,2}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: NIAlekseyev@yandex.ru

Поступила в Редакцию 8 февраля 2025 г. В окончательной редакции 9 февраля 2025 г. Принята к публикации 10 февраля 2025 г.

Анализируется интерфейс гибридного галогенидного перовскита типа MAPbX₃ с золотом — одним из электродных материалов, считающихся оптимальными. Интерфейс рассматривается как идеальный и формирующий сверхрешетку, что частично реализовано в известной литературе. Рассмотрение, проводимое методом стационарного гриновского оператора, показывает, что уровни золота, расположенные выше энергии Ферми, формируют в запрещенной зоне перовскита поверхностные состояния, на которые могут перемещаться электроны металла (металлоиндуцированные состояния). Совместно с интенсивной электромиграцией ионов галогена в гибридных перовскитах такое перемещение обеспечивает эффективный канал токопереноса в перовскитовых ячейках.

Ключевые слова: гибридные перовскиты, металлоорганические перовскиты, органо-неорганический интерфейс, метод гриновского оператора.

DOI: 10.61011/FTT.2025.02.59986.28-25

1. Введение

Кристаллы гибридных перовскитов (hybrid perovskite HP) — структур (MA)PbX₃, где X — галоген, MA молекула метил-аммония CH₃NH₃ сочетают обнадеживающие свойства, присущие перовскитам вообще и существенные при разработке мемристивных устройств памяти, солнечных элементов СЭ и других приборов оптоэлектроники [1–3]: высокий коэффициент поглощения в солнечного излучения внутри тонких пленок; слабость связи в экситоне, что важно для разделения электронов и дырок при поглощении излучения; большая длина диффузии носителей заряда, позволяющая носителям перемещаться на большие расстояния внутри СЭ, и другие.

Особенность гибридного перовскита по отношению к неорганическому состоит в низких плотностях "обычных" носителей — электронов и дырок — на уровне $(10^9 - 10^{13})$ сm⁻³ и малых энергиях образования дефектов решетки (и соответственно, интенсивной электромиграции ионов галогена.

Прогресс технологии НР связан как с развитием технологических приемов, так и более глубоким пониманием процессов, происходящих на интерфейсе перовскита с выпрямляющим электродом и вблизи интерфейса.

Наряду с электромиграцией компонент перовскита в его объеме, для таких процессов существенны как поверхностные состояния SS (surface states), возникающие на интерфейсе. Оценка роли SS хорошо иллюстрируется названием обзора [4]: Halide Perovskites: Is It All about the Interfaces? Весьма полный обзор сегодняшнего уровня исследований в области SS содержится в недавнем обзоре [5].

Данная работа посвящена построению полуаналитической модели SS. Вместе с анализом электромиграции, которые были частично рассмотрены нами в [6], такая модель дает возможность интерпретации температурной зависимости ВАХ мемристивной структуры и обеспечивает подход к более сложным задачам, в частности, резистивному переключению. Эти задачи будут рассмотрены в отдельной работе.

В качестве материала электрода, формирующего интерфейс с перовскитом, нами выбрано для анализа золото. Это обусловлено тем, что золото не является электрохимически активным материалом, перенос которого с электрода на электрод мог бы формировать проводящие проволочки (такой метод управления on-off состоянием мемристивного зазора считается в настоящее время наименее перспективным).

Правда, химическая стабильность золота, взаимодействующего с галогенидной составляющей НР, в настоящее время подвергается сомнению. Есть, в частности, информация, что при воздействии света атом золота может замещать тяжелый атом в составе перовскита, образуя систему с чередующимися вытянутым и сплюснутым тетрагоном и удвоенным периодом решетки [7].

Слой такого материала, отчасти гипотетического, должен формировать дополнительную прокладку между золотом и НР. Однако, как следует из наших оценок, она хорошо сочетается по постоянной решетки и с золотом, и с перовскитом, и не вносит в рассмотрение качественных изменений.

Хотя малодефектный интерфейс между решетками золота и НР требует высокого технологического уровня, он, по-видимому, был успешно реализован в [8,9]. Поэтому методически правильным будет исходить из того, что такое соединение реализуется. Действительно, если принять для решетки гибридного перовскита CH₃NH₃PbI₃ постоянную кубической решетки $a_{\rm HP} = 6.28$ Å, а для ГЦК-решетки золота табличное значение $a_{gold} = 4.704$ Å (в плоскостях (100)), то допустима сверхрешетка с очень небольшим и потому реальным периодом согласования $a_{\text{Compl}} = 18.744 \text{ Å}$, что отвечает 3.9848 (четырем) ячейки золота и 2.9848 (трем) перовскита. Относительная величина несоответствия решеток для золота равна тогда 0.038. Энергия несоответствия в расчете на площадь элементарной ячейки соответствия $A_0^2 = 351.56 \text{ Å}^2 = 3.52 \text{ nm}^2$ составляет примерно $2.55 \cdot 10^{-3}$ eV, т.е. весьма мала. Таким образом, выбор пары материалов на интерфейсе можно считать оправданным.

Используемый метод расчета и оценок

Оптимальным путем определения плотности состояний DOS(E) (density of the states) — в данном случае поверхностных или интерфейсных состояний DOSS(E) (surface states) — мог бы быть тот или иной пакет прикладных квантовохимических (KX) программ, если бы в нем можно было задать большой период надструктуры вдоль интерфейса и столь же большой условный период поперек интерфейса. Но в реальности даже первый из названных периодов слишком велик, и приходится прибегать к упрощенному полуаналитическому решению. Оно основывается на технике стационарного гриновского оператора (SGOT — stationary Green's operator technique) в узельном представлении, развитой в работах С.Ю. Давыдова [10–13].

Решение использует один из простейших вариантов метода — приближение сильной связи и взаимодействия лишь ближайших соседей. При этом учитывается, однако, несколько наиболее существенных электронных орбиталей, относящихся к конкретному типу атомов. Основой техники SGOT применительно к периодической кристаллической решетке является уравнение Дайсона в операторной

$$\hat{G} = \hat{g} + \hat{g}\hat{V}\hat{G} \tag{1}$$

или раскрытой матричной формах

$$G_{ik} = g_{ik} + g_{il} V_{lm} G_{mk} \tag{2}$$

(где m, k — индексы конкретных узлов). Это уравнение является формой представления уравнения Шредингера $(E - \hat{H})\hat{G} = \hat{I}$, в котором гамильтониан \hat{H} есть $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, а невозмущенный гамильтониан \hat{H}_0 удовлетворяет уравнению $(E - \hat{H}_0)\hat{g} = \hat{I}$. Уравнение (1) решается совместно с условиями трансляционной инвариант-

ности ТІ. Согласно обычным правилам, ноль знаменателя найденных в ходе решения элементов G_{ik} определяет дисперсионное уравнение электронной зонной структуры.

На первом шаге расчета можно считать, что \hat{g} отвечает системе изолированных атомов решетки, не взаимодействующих между собой; каждый атом содержит уровень или группу уровней энергии электрона. В случае одного уровня матрица g_{ik} элементов оператора \hat{g} : $g_{ik} = \delta_{ik} (E - \varepsilon_0)^{-1}$ содержит только один диагональный элемент g_{00} .

Решение, полученное методом SGOT, содержит в качестве необходимых параметров лишь атомные энергии уровней и интегралы перекрытия орбиталей V_{ik} на одном или соседних атомах. В системе HP–золото для каждого из материалов параметры ε , V (играющих, по сути, роль подгоночных) можно получить, комбинируя данные KX- и DFT-расчетов бесконечных объемных (3D-) материалов — перовскита и золота, со схемой SGOT. В настоящей работе эти расчеты проводились в пакете Quantum Expresso.

Затем, с использованием интегралов перекрытия между уровнями энергии перовскита и золота, восстановленных из этих пакетов и расчетных данных других авторов, вычисляются элементы гриновского оператора \hat{G} и дисперсионные соотношение для интерфейса HP-золото. Необходимым шагом на этом этапе расчета является получение оператора \hat{G} для "оголенных" интерфейсов перовскита и золота, по отношению к которым роль возмущения играет обрыв связей. Во избежание путаницы для таких интерфейсов используется иное обозначение \hat{G} -оператора — \hat{Q} с соответствующими индексами, для конечного интерфейса HP-золото — обозначение $\hat{\Pi}$.

Для реализации программы оценки DOSS была сформулирована система правил, учитывающих ширины и положения центров зон при учете взаимодействия данного уровня энергии хотя бы с несколькими ближайшими уровнями и хотя бы для простейших решеток. Можно называть эти правила набором примитивов.

Простейшим примитивом является простая кубическая решетка с постоянной a, только одним *s*-электроном с энергией ε_0 на каждом атоме и единственным интегралом перекрытия V < 0. Уравнение Дайсона совместно с условиями ТІ приводит к выражению диагонального элемента оператора \hat{G}

$$G_{00} = g_{00} \left(1 - 2g_{00} V \left(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a) \right) \right)^{-1},$$
(3)

полюс которого дает известное дисперсионное соотношение

$$\varepsilon_k = \varepsilon_0 + 2V \big(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a) \big), \ V < 0$$
(4)

для единственной зоны. Уникальным свойством простой кубической решетки является то, что дисперсионное соотношение сохраняет форму (4) (без $\cos(kza)$) для полупространства, т.е. существует интерфейсная мода. То же самое относится к ГЦК.

Следующим по сложности объектом является простая кубическая решетка, соседние атомы которой взаимодействуют через s-электрон на одном атоме и p-электрон на соседнем (решетка типа "простая соль" с чередованием атомов простого металла и галогена). В этом случае схема решений системы уравнения Дайсона с учетом TI приводит к следующему виду элемента G_{00} [10]:

$$G_{00} = \frac{g_{00}}{1 - 4g_{00}Vg_{11}V\sin^2 ka} = \frac{E - \varepsilon_1}{(E - \varepsilon^+)(E - \varepsilon^-)}$$
$$= \frac{1}{\varepsilon^+ - \varepsilon^-} \left(\frac{\varepsilon^+ - \varepsilon_1}{E - \varepsilon^+} + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon^-}{E - \varepsilon^-}\right), \tag{5}$$

где $\varepsilon^+(\mathbf{k})$ и $\varepsilon^-(\mathbf{k})$ — дисперсионные зависимости энергий верхней (антисвязывающей) и нижней (связывающей) зон, расположенных выше ε_1 и ниже ε_0 , соответственно:

$$\varepsilon^{(\pm)} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_0}{2} \pm \left(\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{2} \right)^2 + 4V^2 \left(\sin(k_x a) + \sin(k_x a) + \sin(k_z a) \right)^2 \right)^{1/2}.$$
 (6)

При выводе (5-6) полагалось, что с атомом "0" (и трансляционно ему эквивалентными) связан электрон с энергией ε_0 (электрон "s"), на атоме 1 (и трансляционно эквивалентных ему) расположен электрон с энергией $\varepsilon_1 > \varepsilon_0$.

Для простоты (6) записано для 1D- решетки. Случай 3D отличается только квадратом суммы трех синусов в знаменателе вместо одного. Каждая из зон $\varepsilon^{\pm}(\mathbf{k})$ имеет ширину

$$\left(\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_0}{2}\right)^2+12V^2\right)^{1/2}-\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_0}{2}\right).$$
 (7)

Согласно обычной схеме расчета локальной плотности состояний на атомах с электронами ε_0 , ε_1 , $\text{DOS}_{0(3D)}$, $\text{DOS}_{1(3D)}$ суммируются по **k** все состояния, удовлетворяющие закону дисперсии $\varepsilon(\mathbf{k})$; при этом удобно вводить бесконечно малую мнимую добавку в знаменателе элементов оператора \hat{G} . В частности,

$$\text{DOS}_{0(3\text{D})}(E) = \frac{2(2a)^3}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_{00}(\mathbf{k}) d\mathbf{k}, \qquad (8)$$

где при достаточно общей форме элемента G₀₀:

$$G_{00} = \frac{A(E)}{K(E) - K(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - i0}$$
(9)

плотность состояний DOS пропорциональна

0

$$DOS_{0(3D)}(E) \sim \int_{BZ} A(E)\delta(K(E) - K(\varepsilon_{\mathbf{k}}))d\mathbf{k}$$
$$= \int \left(A(E)\frac{dK}{dE}\frac{dE}{d\mathbf{k}_{x}}\right)_{E=\varepsilon_{\mathbf{k}}}^{-1} d\mathbf{k}_{y}d\mathbf{k}_{z}, \quad (10)$$

пропорциональный множитель удобно записывать в каждом конкретном случае. Для элемента G_{00} в форме (9) и простой кубической решетки с периодом 2a

$$DOS_{0(3D)}(E) = \frac{2a^3}{\pi^3} \times \int_{-\pi/2a}^{\pi/2a} \frac{\left((\varepsilon^+ - \varepsilon_1)\delta(E - \varepsilon^+) + (\varepsilon_1 - \varepsilon^-)\delta(E - \varepsilon^-)\right)}{\varepsilon^+ - \varepsilon^-} d^3\mathbf{k}$$
(11)

и для верхней зоны значений энергии с законом дисперсии $\varepsilon^+(k)$ получим:

$$DOS_{0(3D)}(E > \varepsilon_{1}) = \frac{2a^{2}}{\pi^{3}} \int_{-\pi/2a}^{\pi/2a} \left(\frac{d\varepsilon_{k}}{dk_{x}}\right)^{-1} d\mathbf{k}_{\perp}$$
$$= \frac{2a^{2}}{\pi^{3}} \int_{-\pi/2a}^{\pi/2a} d\mathbf{k}_{\perp} \frac{\varepsilon^{+} - \varepsilon_{1}}{\varepsilon^{+} - \varepsilon^{-}} \left(\frac{dQ}{dk_{x}}\right)_{k_{x}=k_{x}(E,\mathbf{k}_{\perp})}^{-1}, \quad (12)$$

где

$$Q = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{2}\right)^2 + 4V^2 \left(3 - 2(C_x + C_y + C_z)\right)};$$
$$C_{x,y,z} = \cos(2k_{x,y,z}a).$$

Тогда в форме, удобной для элементарного численного счета

$$DOS_{0(3D)}(E > \varepsilon_{1}) = \frac{2(E - \varepsilon_{1})}{\pi^{3}V^{2}}$$
$$\times \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \left[1 - (3 - C_{y} - C_{x} - 2t)\right]^{-1/2} dq_{y} dq_{z} \quad (13)$$

функция от единственного параметра

$$t = \left(\left((E - \langle \varepsilon \rangle)/2V\right)^2 - (\Delta \varepsilon/4V)^2\right).$$

Формулы "простой соли" удобны, когда реальная структура взаимодействия сложна и дисперсионное уравнение имеет высокий порядок по энергии *E*. Кроме того, эти формулы дают наглядную картину расширения уровней в зоны и сдвига центров любой пары зон от исходных уровней в результате взаимного "расталкивания" уровней на шкале энергии.

Зависимость плотностей состояний верхней антисвязывающей зоны (т.е., зоны с энергией $E > \varepsilon_1$) дана на рис. 1 при значении параметра $(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/4|V| = 1$, плотность состояний при $E < \varepsilon_0$ зеркально расположена по другую сторону запрещенной зоны шириной $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$, т. е. левее кривых 1, 2, 3 в ориентации рис. 1. Отметим, что плотность состояний в зоне, создаваемой "своим" уровнем энергии (например, $DOS_1^{(\varepsilon_1)}$) меняется около краев зоны по корневому закону (края кривой *1* на рис. 1); состояний, создаваемых другим уровнем — по квадратичному (левая граница кривой *2*). При энергии, в точности отвечающих конкретному уровню, плотности состояний, формируемых взаимодействием с выше- и ниже расположенными уровнями, снижается (на рис. 1 это иллюстрируется пунктиром левее точки $(E - \langle \varepsilon \rangle)/2|V| = 1$, т.е. $\varepsilon = \varepsilon_0$ — зоной, создаваемой неким условным уровнем выше ε_1 , и не учтенным в рассмотрении).

Дисперсионные соотношения и плотность состояний бесконечного НР-перовскита и золота

При переходе к 3D-решеткам HP и золота сделаем качественные замечания, вытекающие из результатов расчета электронной структуры этих материалов в [14–17].

Валентная зона (VB) перовскита формируется орбиталями 5*s* йода (I), 5*p* йода, а также 6*s* свинца (Pb), CB — орбиталями 6*p* (Pb). Катионы МА находятся "далеко от места событий" — ниже зоны 5*s*, и в зоны, примыкающие к энергии Ферми, вклада не вносят. При этом уровень 6*s* I включает целый набор подуровней, порождающий набор перекрывающихся зон [14]. Локальные плотности состояний, на атомах Pb и I, рассчитанные в [15], приведены на рис. 2 с небольшими упрощениями; все подуровни 6*s* рассматриваются как один уровень.

Отметим, что усложнение формул (11)–(13), возникающее при учете взаимодействий 6s-5p, 6p-5s, 5p-6p между орбиталями соседних атомов и 5p-5s, 6p-6s на отдельно взятом атоме, — чисто формальное, если по-прежнему рассматривать перовскит в модели "простой соли". Дадим результирующие формулы без вывода. Исходная матрица коэффициентов в системе уравнений Дайсона для элементов G_{11}^{6p6p} , G_{01}^{5z6p} , G_{01}^{5p6z} , G_{01}^{5p6p} гриновского оператора имеет вид



Рис. 1. Плотности состояний верхней (антисвязывающей) зоны $E > \varepsilon_1$, отвечающие исходным электронным орбиталям $\varepsilon_{0,1}$, при $(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/4|V| = 1$. *I* и 2 — DOS₁ и DOS₀ при V = 1 eV, 3 — DOS₀ при V = 0.5 eV.



Рис. 2. Упрощенная картина локальных плотностей состояний (LDOS), посчитанная в [14] для перовскита MA PbI₃. "0" — LDOS на атомах йода, "1" — свинца. Ноль энергии — VBM перовскита (файл DOS_Pb, adopted Pb diagram).

$$\begin{pmatrix} 1 & -g_{1}^{6p}V_{11}^{6s6p} & -g_{1}^{6p}(-2iSE^{+}V_{10}^{6p5s}) & -g_{1}^{6p}2CE^{+}V_{10}^{6p5p} \\ -g_{1}^{6s}V_{11}^{6s6p} & 1 & 0 & -g_{1}^{6s}(-2iSE^{+}V_{10}^{6s5p}) & 0 \\ -g_{0}^{5s}2iSE^{-}V_{01}^{5s6p} & 0 & 1 & -g_{0}^{5s}V_{00}^{5s5p} & 0 \\ -g_{0}^{5p}2CE^{-}V_{01}^{5p6p} & -g_{0}^{5p}2iSE^{-}V_{01}^{5p6s} & -g_{0}^{5p}V_{00}^{5p5s} & 1 & 0 \\ -g_{0}^{5p}2iSE^{-}V_{01}^{5p6p} & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(14)

где $S = \sin(ka)$, $C = \cos(ka)$, $E^{\pm} = \exp(\pm ika)$. Матрица (14) записана для одномерной задачи. В случае 3D достаточно просто заменить $S^2 \rightarrow (S_x + S_y + S_z)^2$. Тогда для диагонального элемента G_{00}^{6p6p} гриновского оператора получаем

$$G_{11}^{6p6p} = \frac{(A - BS^2)}{\left[K - DS^2 + (R - FS^2)^2\right]},$$
 (15)

где атом Pb с атомными орбиталями 6s, 6p обозначен значком "0", атом I с орбиталями 5p, 5s — значком "1", сумма $S^2 = (S_x + S_y + S_z)^2$,

$$\xi_{0}^{5s} = E - \varepsilon_{5s}, \quad \xi_{0}^{5p} = E - \varepsilon_{5p};$$

$$\xi_{1}^{6s} = E - \varepsilon_{6s}, \quad \xi_{1}^{6p} = E - \varepsilon_{6p}$$
(16)

— сдвиги энергии E относительно уровней, включенных в рассмотрение. Обозначения A, B, K, D аналогичны введенным в (9), — полиномы относительно величин ξ

$$A(E) = \xi_0^{5s} \xi_0^{5p} \xi_1^{6s} - \xi_1^{6s} (V_{00}^{5s5p})^2, \ B(E) = 4\xi_0^{5s} (V_{10}^{6s5p}),$$

$$K(E) = \xi_1^{6p} \xi_1^{6s} \xi_0^{5s} \xi_0^{5p} - \xi_1^{6s} \xi_1^{6p} (V_{00}^{5p5s})^2 - \xi_0^{5s} \xi_0^{5p} (V_{11}^{6s6p})^2 - 4\xi_1^{6p} \xi_0^{5s} (V_{10}^{6p5p})^2,$$

$$D(E) = 4 \Big[\xi_0^{5s} \xi_1^{6p} (V_{10}^{6s5p})^2 + \xi_0^{5p} \xi_1^{6s} (V_{10}^{6p5s})^2 - \xi_0^{5s} \xi_1^{6s} (V_{10}^{6p5p})^2 \Big],$$

$$R = V_{11}^{6s6p} V_{00}^{5s5p}, \quad F = 4V_{10}^{6s5p} V_{10}^{6p5s}.$$
(17)

Локальная плотность состояния 6p на атоме Pb имеет, как и в (9)-(11), вид двойного интеграла, легко берущегося численно:

$$DOS_{1(Pb)}^{6p} = \frac{16a^2}{\pi^3} \int_{0}^{\pi/2a} dk_y dk_z \left(\frac{(A - BS^2)}{2S_x C_x} \times \frac{\frac{dK}{dE} + 2R\frac{dR}{dE} - S^2\frac{d}{dE}(D + FR) + 2F\frac{dF}{dE}(S^2)^2}{D + 2FR - 2F^2S^2}\right)_{E=\varepsilon_k}$$
(18)

где

$$S^{2} = \frac{(D+2RF) \pm \sqrt{D^{2} + 4F(DR - FK)}}{2F^{2}}$$
(19)

— решение биквадратного уравнения в знаменателе (15),

$$S_{x} = \sqrt{\frac{(D+2RF) \pm \sqrt{D^{2} + 4F(DR - FK)}}{2F^{2}}} - S_{y} - S_{z};$$
$$C_{x} = \sqrt{1 - S_{x}^{2}}.$$
(20)

Схожий вид имеют и другие плотности состояний.

Если не учитывать для уровней 5s, 5p, 6s, 6p специфику решетки перовскита (более сложной, чем типа "простой соли") и известен вид кривой DOS (рис. 2), пять интегралов перекрытия V_{5p6s} , V_{5s6p} , V_{5s5p} , V_{6p6s} , V_{5p6p} можно определить из (15)-(20) и пяти отношений амплитуд локальных плотностей $DOS_0^{(5s)}/DOS_0^{(5p)}$, $DOS_0^{(5s)}/DOS_0^{(6s)}$ и т.д., которые дает рис. 2. Задача не вполне корректна, т.к. таких отношений, как видно из рис. 2, — семь.

Интегралы перекрытия определялись численно. Поочередно по одному из интегралов V^{5p6s} , V^{5s6p} , V^{5s5p} , V^{6p6s} , V^{5p6p} минимизировалась суммарная квадратичная ошибка в определении отношений плотностей состояний. Затем варьировался другой интеграл и т.д. Процедура, т.о., имела характер градиентного спуска в пространстве размерности 5, и сходилась достаточно медленно, однако три из пяти искомых интегралов перекрытия V^{5p6s} , V^{5s5p} , V^{6p6s} в конечном счете весьма мало отличались от исходных значений, которые нетрудно получить из элементарных формул типа (7).

Эти значения V получаются из известных ширин зон перовскита (рис. 2), если считать, что каждая ширина в ту или иную сторону по шкале энергии определяется взаимодействия лишь с ближайшими уровнями. Пусть $B_{5p}^-, B_{5p}^+ \approx B_{6s}^-, B_{6s}^+$ — границы зон 5p и 6s. Верхняя границы зоны 5s и нижняя — зоны 6p совпадают с энергиями этих состояний ε_{5s} и ε_{6p} , т.к. зоны 5s и 6p имеют соседей лишь по одну сторону шкалы энергии. Тогда "верхняя" полуширина зоны 6s составляет

$$B_{6s}^{+} - \varepsilon_{6s} = \left(\left(\frac{\varepsilon_{6s} - \varepsilon_{5p}}{2} \right)^2 + 12(V^{6s\,5p})^2 \right)^{1/2} - \frac{\varepsilon_{6s} - \varepsilon_{5p}}{2}$$

откуда следует, что интеграл

$$V^{6s5p} = -\frac{\sqrt{3}}{6} \left[(B^+_{6s} - \varepsilon_{6s}) (B^+_{6s} - \varepsilon_{5p}) \right]^{1/2}.$$
 (21)

По симметрии сразу можем написать для той же величины выражение

$$V_{6s5p} = -\frac{\sqrt{3}}{6} \left[(\varepsilon_{6s} - B_{5p}^{-})(\varepsilon_{6p} - B_{6s}^{-}) \right]^{1/2},$$

корректирующее положение уровней 6*s* и 5*p* (на начальное положение этих уровней указывают характерные провалы на DOS на кривой "0" на рис. 2). В двух других интегралах

$$V^{6s6p} = +\frac{\sqrt{3}}{6} \left[(\varepsilon_{6s} - B_{6s}^{-})(B_{6s}^{+} - \varepsilon_{5p}) \right]^{1/2},$$
$$V^{5s5p} = +\frac{\sqrt{3}}{6} \left[(B_{6s}^{-} - \varepsilon_{5p})(B_{6s}^{-} - \varepsilon_{5s}) \right]^{1/2}$$
(22)

выбран знак плюс, отвечающий расталкиванию *s* и *p*орбиталей на каждом из атомов Pb, I. Выбор знака вытекает из того, что DOS на атомах I значительно больше, чем на Pb (рис. 2). С другой стороны, в рамках простейшей модели (11)-(13) плотности состояний DOS₁, относящиеся к атомам свинца, должны



Рис. З. Иллюстративные соотношения локальных плотностей состояний, посчитанные на атоме свинца (верхний рисунок) и галогена (нижний рисунок) в приближении простой двухзонной схемы (формулы (11)–(13)) (взят из файла Схема зон, стр. 6).



Рис. 4. Обозначения атомов в ячейке кристаллической решетки перовскита. Белые кружки — атомы Pb, черные — галогена (атомы 0,2), серые — МА. В левом верхнем углу пунктиром показаны ребра тетраэдра галогенов.

существенно превышать DOS₁ от атомов йода (верхний из рис. 3), и наоборот. Подбор расталкивающих интегралов перекрытия устраняет эту аномалию, как схематично показано волнистыми стрелками на рис. 3.

Результаты оценки по формулам (21)–(22), уточненные в ходе дальнейшей итерационной процедуры, таковы: $V_{5p6s} = -0.55 \text{ eV}$, $V_{6p6s} = 0.51 \text{ eV}$, $V_{5s5p} = 1.0 \text{ eV}$. Два других интеграла, полученные в ходе такой процедуры: $V_{5s6p} = -0.71 \text{ eV}$, $V_{6p6s} = 0.4 \text{ eV}$.

Учтем, далее, что элементарная ячейка перовскита сложнее, чем ячейка простой соли. Решетка (MA)Pb X_3 состоит из кубических решеток однозарядных катионов MA и Pb, вставленных одна в другую, и тетраэдрической решетки ионов галогена с центрами тетраэдров на

6* Физика твердого тела, 2025, том 67, вып. 2

ионах Pb (рис. 4). Таким образом, Pb находится в центре тетраэдра, а не куба. Будем считать вначале, что каждый из атомов соединен лишь с ближайшими соседями притом только через одну электронную орбиталь на каждом атоме (рис. 4).

Из сопоставления этой картины с рис. 2 следует, что в качестве такого минимального набора орбиталей следует принять 6s(Pb) и 5p(I), наиболее близкие по энергии. Посчитанную при этом зонную структуру можно назвать третьим примитивом.

Пусть атом "1" на рис. 4 — атом Pb (как и ранее), соседствующий с атомами йода I; все элементы оператора \hat{G} , относящиеся к атомам I, связаны с атомом "0" соотношениями TI. Плоскость, проходящая на рис. 4 горизонтально над атомами 0 и 1, считается будущей плоскость разрыва перовскитового кристалла (плоскость (001)). При таком подходе матрица коэффициентов системы уравнений для определения элементов гриновского оператора \hat{G} бесконечного кристалла G_{11} , G_{01}, G_{21}, G_{31} имеет вид:

$$\begin{pmatrix} 1 & -g_1 V_{10} M & -g_1 V_{12} \eta_z^- & 0\\ -g_0 V_{10} M^* & 1 & 0 & -g_0 V_{03} \eta_z^-\\ -g_2 V_{12} \eta_z^+ & 0 & 1 & -g_2 V_{23} M\\ 0 & -g_3 V_{03} \eta_z^+ & -g_3 V_{23} M^* & 1 \end{pmatrix},$$
(23)

где V_{10} , V_{12} , V_{03} , V_{23} — интегралы перекрытия, понятные из рис. 4. Столбец правой части системы включает элемент g_1 — затравочный элемент $g_{11} = (E - \varepsilon_1)^{-1}$, другие затравочные элементы имеют вид $g_0 \equiv g_{00} = g_2 = g_{22} = (E - \varepsilon_0)^{-1}$. Комплексные множители e_z^{\pm} , η_z^{\pm} , MM^* определяются соотношениями

$$e_{z}^{\pm} = \exp(\pm 2ik_{z}a_{z}); \ \eta_{z}^{\pm} = 1 - e_{z}^{\pm};$$
$$e_{x,y}^{\pm} = \exp(\pm ik_{x,y}a_{x}), \ MM^{*} = 4\sin^{2}\frac{k_{x}a_{x}}{2}\sin^{2}\frac{k_{y}a_{x}}{2}.$$
(24)

Решение системы (23) имеет вид

$$G_{11} = g_1 \left(1 - g_2 g_3 V_{23}^2 M M^* - g_0 g_3 V_{03}^2 \eta_z^- \eta_z^+ \right) / D_{3D}^{(\text{HP})}$$
(25)

где определитель матрицы для 3D-задачи $D_{\rm 3D}^{\rm (HP)}$ равен

$$D_{3D}^{(HP)} = 1 - g_{2}g_{3}V_{23}^{2}MM^{*} - g_{0}g_{3}V_{03}^{2}\eta_{z}^{+}\eta_{z}^{-} + g_{1}V_{10}MM^{*} (-g_{0}V_{10}^{*}(1 - g_{2}g_{3}V_{23}^{2}MM^{*}) - g_{0}g_{2}g_{3}V_{03}V_{12}V_{23}\eta_{z}^{+}\eta_{z}^{-}) - g_{1}V_{12}\eta_{z}^{+}\eta_{z}^{-} (g_{0}g_{2}g_{3}V_{10}V_{03}V_{23}MM^{*} + g_{2}V_{12}(1 - g_{0}g_{3}V_{03}^{2}\eta_{z}^{+}\eta_{z}^{-})).$$
(26)

Учитывая, что в аккуратно рассчитанной DOS взаимодействие с MA для окрестности энергии Ферми несущественно, отбросим слагаемые с V_{03} , V_{23} , и запишем в том же приближении элементы оператора \hat{G} , интересные для дальнейшего решения:

$$D_{3D}^{(\text{HP})} = 1 - g_{1}g_{2}V_{10}^{2}MM^{*} - g_{2}g_{1}V_{12}^{2}\eta_{z}^{+}\eta_{z}^{-},$$

$$D_{3D}^{(\text{HP})}G_{01} = g_{1}g_{0}M^{*} \{V_{10}(1 - g_{2}g_{3}V_{23}^{2}MM^{*}) + g_{2}g_{3}V_{12}V_{23}V_{03}\eta_{z}^{+}\eta_{z}^{-}\} \approx g_{1}g_{0}M^{*}V_{10},$$

$$D_{3D}^{(\text{HP})}G_{21} = g_{2}g_{1}\eta_{z}^{+} \{V_{12} + g_{0}g_{3}V_{03}(V_{10}V_{23}MM^{*} - V_{12}V_{03}\eta_{z}^{+}\eta_{z}^{-})\} \approx g_{2}g_{1}\eta_{z}^{+}V_{02},$$

$$D_{3D}^{(\text{HP})}G_{31} = g_{3}g_{1}\eta_{z}^{+}M^{*} \{g_{0}V_{10}V_{03} + g_{2}V_{12}V_{23}\} \approx 0,$$

$$G_{11} \approx g_{1}/D_{3D}^{(\text{HP})}.$$
(27)

Определитель (26) практически не отличается от аналогичной величины в простой кубической решетке типа "простой соли" с попарным s-p взаимодействием электронных орбиталей, поэтому при рассмотрении можно пользоваться модельными выражением такой решетки и интегралами перекрытия, полученным ранее.

Давние расчеты зонной структуры второй компоненты возникающего интерфейса — золота — [16,17] показывают, что зона проводимости соответствует близко расположенным d-состояниям. Уровень энергии s-состояния расположен глубоко в VB, и s-электроны в электронном транспорте участие не принимают. Картина плотности состояний бесконечной ГЦК-решетки золота, рассчитанная нами в программе Quantum Espresso, приведена на рис. 5 без конкретизации зон.

График на рис. 5 интересен обилием узких зон энергии, лежащих выше энергии Ферми (точки "ноль"). При формировании устойчивой сверхрешетки такого металла с полупроводником эти зоны могут формировать в его верхней запрещенной зоне металлоиндуцированные поверхностные состояния (MIGS — metal induced gap states), связанные с проникновением хвостов волновых функций над-фермиевских электронов в полупроводник [8,18,19].



Рис. 5. Плотность состояний золота вблизи энергии Ферми, рассчитанная в пакете Quantum Espresso. Ноль отвечает энергии Ферми $\varepsilon_{\rm F}$ (минус 5.1 eV относительно вакуума).

Рис. 5 показывает, далее, что в золоте взаимодействуют большое число электронных орбиталей, ассоциируемых с d-уровнями. Однако для получения иллюстративных дисперсионных соотношений используем вначале выражение для центрального матричного элемента гриновского оператора $\hat{Q}^{(\text{gold})}$ в системе только с одним s-уровнем:

$$Q_{00}^{(\text{gold},3\text{D})} = \frac{g_0^{(\text{gold})}}{1 - 4V_{gg}g_0^{(\text{gold})}(C_xC_y + C_xC_z + C_yC_z)}, \quad (28)$$

где $C_{x,y,z} = \cos(k_{x,y,z}a_{\text{gold}}/2).$

Значок "0" в (28) и нескольких последующих формулах (29)–(31) не связан с йодом и означает лишь некоторый узел решетки золота, выбранный в качестве центрального. Интеграл перекрытия V_{gg} отвечает взаимодействующим электронами на соседних атомах. Если же, как это и имеет место в золоте, доминируют d-электроны, расположенные в плоскостях xy, yz, xz, характер симметрии их орбиталей приводит к тому, что косинусы в (28) меняются на синусы:

$$Q_{00}^{(\text{gold},\text{3D})} = \frac{g_0^{(\text{gold})}}{1 - 4V_{\text{dd}}g_0^{(\text{gold})}(\Sigma_x \Sigma_y + \Sigma_x \Sigma_z + \Sigma_y \Sigma_z)}, \quad (29)$$

где $\sum_{x,y,z} = \sin(k_{x,y,z} a_{\text{gold}}/2)$; для интеграла перекрытия введено обозначение V_{dd} .

Для учета взаимодействие данной d-орбитали с другими d-орбиталями запишем систему уравнений Дайсона для центрального элемента

$$G_{00}^{\mathrm{dd}} = g_{0}^{\,(\mathrm{d})} + t g_{0}^{\,(\mathrm{d})} ig(V_{\mathrm{dd}} G_{00}^{\mathrm{dd}} + V_{\mathrm{dd}_{1}} G_{00}^{\mathrm{d}_{1}\mathrm{d}} + V_{\mathrm{dd}_{2}} G_{00}^{\mathrm{d}_{2}\mathrm{d}} ig)$$

в простой 3-уровневой системе, учитывающей взаимодействие d-орбитали с двумя ближайшими по энергии; t — трансляционный множитель, учитывающий тип орбитали и симметрию решетки. Определитель системы уравнений для определения элементов G_{00}^{dd} , $G_{00}^{d_1d}$, $G_{00}^{d_2d}$ имеет вид

$$\begin{pmatrix} 1 & tg_0^{(d)}V_{dd} & -tg_0^{(d)}V_{dd_1} & -tg_0^{(d)}V_{dd_2} \\ -tg_0^{(d_1)}V_{d_1d} & 1 & -tg_0^{(d_1)}V_{d_1d_1} & -g_0^{(d_1)}V_{d_1d_2} \\ -tg_0^{(d_1)}V_{d_2d} & -tg_0^{(d_1)}V_{d_2d_1} & 1 & -tg_0^{(d_1)}V_{d_2d_2} \end{pmatrix}$$

со столбцом правой части из единственного ненулевого элемента $g_0^{(d)}$. Часть элементов комплексного t должна быть заменена на t^* , но детали произведений и степеней t проще восстановить в конечном результате. Тогда числитель выражения для G_{00}^{d0} равен

$$egin{aligned} &g_0^{(\mathrm{d})} \Big(1 - |t| g_0^{(\mathrm{d}_1)} V_{\mathrm{d}_1 \mathrm{d}_1} - |t| g_0^{(\mathrm{d}_2)} V_{\mathrm{d}_2 \mathrm{d}_1} \ &+ tt^* g_0^{(\mathrm{d}_1)} g_0^{(\mathrm{d}_1)} \Big(V_{\mathrm{d}_1 \mathrm{d}_1} V_{\mathrm{d}_2 \mathrm{d}_2} - (V_{\mathrm{d}_1 \mathrm{d}_2})^2 \Big) \Big), \end{aligned}$$

а определитель удобно записать для случая $V_{d_1d_1} = V_{d_2d_2} = V_{dd}, V_{d_1d_2} = V_{d_1d} = V_{d_2d} = V$:

$$1 - |t| V_{dd} (g_0^{(d)} + g_0^{(d_1)} + g_0^{(d_2)} + ...) + tt^* (V_{dd}^2 - V^2) (g_0^{(d)} g_0^{(d_1)} + g_0^{(d_1)} g_0^{(d_2)} + g_0^{(d_1)} g_0^{(d_2)}) - |t| tt^* g_0^d g_0^{(d_1)} g_0^{(d_2)} (V_{dd} - V)^2 (V_{dd} + 2V) + t^4 g_0^d g_0^{(d_1)} g_0^{(d_2)} (V_{dd} - V)^2 (V_{dd}^2 - V^2).$$
(30)

При попытке учесть другие состояния d-электронов $(d_3, d_4 \ u \ T.д.)$ даже при постоянных $V \ u \ V_{dd}$, не зависящих от номера "d", все члены суммы, начиная с третьего, резко нарастают с ростом числа состояний. Не имея информации о поведении V_{dd} , V_{d_1,d_2} в зависимости от значков состояний и претендуя лишь на качественный результат, положим $|V_{dd}| = |V|$. При этом все члены суммы, начиная с третьего, выпадают, а внутреннее суммирование во втором члене суммы по значку "d" — выражении $(g_0^{(d)} + g_0^{(d_1)} + g_0^{(d_2)} + ...)$ можно приближенно заменить интегралом, считая, что все d-уровни равномерно распределены по шкале энергии с интервалом $\Delta \varepsilon$ (разумеется, при $E > \varepsilon_{gold}^{(0)}$ и $E < \varepsilon_{gold}^{(0)}$ значения $\Delta \varepsilon$ различны). Тогда при оценке суммарной плотности состояний как интеграла от суммы Im $(Q_{00}^{(gold,3D)} + Q_{11}^{(gold,3D)} + \ldots)/\pi$ по k, где

$$Q_{\rm mm}^{\rm (gold,3D)} = g_{\rm m}^{\rm (gold)} \Big[1 - 4V_{\rm dd} \big(\Sigma_x \Sigma_y + \Sigma_x \Sigma_z + \Sigma_y \Sigma_z \big) \\ \times \big(g_0^{\rm (gold,d)} + g_0^{\rm (gold,d_1)} + \ldots + g_m^{\rm (gold,d_m)} + \ldots \big) - i0 \Big]^{-1},$$
(31)

вклад в каждый член суммы "m" дает лишь выражение $g_0^{(\text{gold},d_m)}$, так что вычисление ничем не отличается от суммирования более простых выражений вида (28)–(29) с заменой значков "O" на текущее "m". Плотность состояний на каждом d-уровне с номером m, рассчитанную затем в зависимости от параметра $\theta = (E - \varepsilon_m)/4V_{dd}$ на

области определения DOS $\theta \in [-1, 3]$, можно аппроксимировать выражением

$$DOS_{m,(dold,3D)} = D_{max} \exp\left(-\left((\theta - 1)/\Delta\right)^2\right) \\ \times \sqrt{(3-\theta)(1+\theta)}$$
(32)

с безразмерной шириной плотности состояний $\Delta \approx 0.5$. Сопоставляя (32) с реальной DOS на рис. 5 и потребовав минимальность среднего отклонения полуширин, амплитуд пиков, и "фоновой" составляющей DOS от фактических значений, получим $V_{\rm dd} \approx 2.0 \, {\rm eV}$, $\Delta \varepsilon \approx 0.8 \, {\rm eV}$. Изменения, вносимые в элементы оператора $Q_{\rm mm}^{\rm (gold)}$ при переходе от объемного материала к "оголенному" двумерному интерфейсу, минимальны, и будут рассмотрены ниже.

Дисперсионные соотношения и плотность состояний в задаче о полубесконечном перовските

При обрыве вертикальных связей атомов 1 и –2, 0 и 3 (входящих в элементарную ячейку обрыва на рис. 4) в простейшей модели одного 6s-5p взаимодействия возникает система 4-х уравнения Дайсона для нового набора четырех элементов $Q_{11}, Q_{-21}, Q_{01}, Q_{-31}$ гриновского оператора \hat{Q} (значок "1" $\leftrightarrow 6s$ (Pb), 0 $\leftrightarrow 5p$ (I)). С учетом того, что обрыв связей поперек оси z не меняет трансляционных соотношений в плоскости (xy), порядок системы снижается до трех. Тогда в первом порядке по $V_{03} \ll V_{12}$ (т.е. слабости взаимодействия галогена с МА) получаем решение в виде

$$D_{2\mathrm{D}}^{(\mathrm{HP})}Q_{11} = G_{11} - \overline{V}_{03} \Big(G_{11} \big(G_{03} e_z^+ - G_{30} e_z^- \big) - \big(G_{13} G_{01} e_z^+ + G_{10} G_{31} e_z^- \big) \Big),$$

$$D_{2D}^{(HP)}Q_{-21} = D_{-21} - \overline{V}_{03}G_{22}\overline{V}_{21} (G_{01}G_{13}e_z^+ + G_{31}G_{10}e_z^-),$$

$$D_{2D}^{(HP)}Q_{01} = (1 - G_{12}e_z^+\overline{V}_{21}) [G_{00}\overline{V}_{03}G_{31}e_z^- + G_{01}],$$

$$D_{2D}^{(HP)}Q_{-31} = (1 - G_{12}e_z^+\overline{V}_{21}) (G_{31}e_z^- + G_{33}G_{01}\overline{V}_{03}).$$
(33)

Интегралы перекрытия с чертой в (33) — те же, что и без черты, но со знаком "минус", так как смысл возмущения — в обнулении вертикальных связей, определитель

$$D_{-21} = \begin{vmatrix} G_{21}e_z^- & -G_{22}\overline{V}_{20} \\ G_{11} & 1 - G_{12}e_z^+\overline{V}_{21} \end{vmatrix}$$
$$= G_{21}e_z^- + \overline{V}(G_{11}G_{22} - G_{12}G_{21}),$$



Рис. 6. Вид интерфейса НР — золото в проекции "сбоку" (плоскость (100)) (А) и "сверху" (В).

а весь определитель $D_{\rm 2D}^{\rm (HP)}$ "оголенного" интерфейса перовскита есть

$$D_{2\mathrm{D}}^{(\mathrm{HP})} = \left(d_{3\mathrm{D}}^{(\mathrm{HP})}\right)^{-2} \xi_0 \left[d_{3\mathrm{D}}^{(\mathrm{HP})} \left(\xi_0 \xi_1 - V_{10}^2 M M^*\right) + \xi_0 \overline{V}_{21}^2 \left[V_{21}^2 \eta_z^- \eta_z^+ - \xi_0 \xi_1\right]\right],$$
(34)

где

$$d_{3\mathrm{D}}^{(\mathrm{HP})} = \xi_0 \left(\xi_0 \xi_1 - V_{10}^2 M M^* - V_{12}^2 \eta_z^- \eta_z^+ \right), \ \xi_{0,1,2} = (E - \varepsilon_{0,1,2})$$
(35)

— числитель 3D-определителя $D_{3D}^{(\mathrm{HP})}$, не содержащий полюсов вида $(E-\varepsilon)^{-1}$, удобный при численном решении:

$$D_{3\mathrm{D}}^{(\mathrm{HP})} = \frac{\xi_1 \xi_0 - V_{10}^2 M M^* - V_{12}^2 \eta_z^- \eta_z^+}{\xi_1 \xi_0}.$$
 (36)

Окончательно в данном приближении

$$Q_{00} = \frac{\xi_1}{(\xi_0\xi_1 - V^2)}, \quad Q_{-21} = \frac{V(1 + \eta_z^+ e_z^-)}{(\xi_0\xi_1 - V^2)}.$$
 (37)

Интегралы V_{10} и V_{12} в (37) положены равными между собой и равными V. Отброшены также члены типа MM^* с периодичностью вдоль оси z, невозможной при обрыве поперек этой оси. Как будет видно на следующем шаге решения, реализовать такие периодические члены поперек интерфейса весьма сложно. Таким образом, элементы оператора \hat{Q} вообще не имеют зонной структуры даже вдоль интерфейса, что отчасти неожиданно. Результат (37) нетрудно обобщить на случай нескольких интегралов перекрытия и уровней 6s, 6p, 5s, 5p компонент перовскита. В частности

$$G_{11}^{6p6p} = \frac{\xi_0^{5s} \xi_0^{5p} \xi_1^{6s} - \xi_1^{6s} (V_{00}^{5s5p})^2 - \xi_0^{5s} (V_{10}^{6s5p})^2}{\xi_0^{5p} \xi_0^{5s} \xi_1^{6s} \xi_1^{6p} - \xi_1^{6s} \xi_1^{6p} (V_{00}^{5p5s})^2 - (V_{10}^{6p5s})^2 \xi_0^{5p} \xi_1^{6s} - (V_{10}^{6s5p})^2 \xi_0^{5s} \xi_1^{6p} + (V_{10}^{6s5p} V_{10}^{6p5s})^2$$
(38)

Другие компоненты элементов G₀₀, G₁₁ записываются из соображений симметрии.

5. Гриновский оператор и плотности состояний на интерфейсе НР – золото

Вид интерфейса HP — золото в проекции "сбоку" и "сверху" показан на рис. 6 (атомы на рис. 6, В не подписаны, но имеют тот же цвет, что и на рис. 6, А).

Как говорилось во Введении, атомы золота накладываются в сверхрешетке интерфейса на каждый 4-ый атом йода (I) и на каждый 4-ый атом Pb. Так как аккуратный расчет такой сверхрешетки затруднен, необходимы данные о наиболее существенных интегралах перекрытия Au-HP. Мы исходили из энергий связи, даваемых (по порядку величины) теплотами реакций образования йодида золота и соединений типа дисвинец-золото. Первая реакция из простых веществ Au, I₂ идет с выделением тепла порядка 60 kJ/mol в расчете на две "молекулы" AuI в решетке, каждая из которых имеет 8 связей с ближайшими атомами, т.е. 4 связи на одну молекулу. Можно положить тогда энергию связи в AuI равной $U_{AuI} = -0.1 \,\text{eV}$. Связывание золота со свинцом гораздо более затруднено и идет при подведении тепла порядка 6 kJ/mol. Исходя из этого, можно оценить величину энергии связи Au-Pb и, соответственно, интеграла перекрытий $U_{AuPb} = +0.015 \, \text{eV}$. Эта величина очень мала, поэтому этому взаимодействие Au-Pb разумно представлять как слабое усредненное отталкивание атомов, не накладывающихся в сверхрешетке друг на друга. При таком подходе нет смысла разделять 6s, 6p, 5s или 5*р*-электроны, достаточно сводить их к одному 6*s*(Pb)электрону и 5p (I), (как это и учтено в (36)-(37)).

Если пренебречь взаимодействием Au-Pb (оставив только Au-I по узлам соотвествия), система уравнений Дайсона для элементов нового гриновского оператора Грина Î выглядит предельно просто:

$$\begin{split} \Pi_{00} &= Q_{00} + Q_{00} U \Pi_{00} + Q_{0a} U \Pi_{00}, \\ \Pi_{a0} &= Q_{a0} + Q_{a0} U \Pi_{a0} + Q_{aa} U \Pi_{00} \end{split}$$

Физика твердого тела, 2025, том 67, вып. 2



Рис. 7. Схема слабого усредненного связывания между интерфейсными атомами перовскита (обозначенного цифрами) и золота (обозначенного буквами).

Здесь U — значение интеграла перекрытия между узловыми атомами золота и йода, накладывающимися друг на друга, индексы "0" относятся к йоду, "а" — к золоту. Определитель этой системы определяется выражением

$$1 - U(Q_{0a} + Q_{a0}) + U^2(Q_{0a}Q_{a0} - Q_{00}Q_{aa}).$$

Однако ограничиться таким подходом нельзя, так как интересны прежде всего состояния выше потолка валентной зоны перовскита (VBM — VB maximum), а они относятся к уровню 6*s*, т.е. именно к свинцу.

Можно показать, что учет более слабых интегралов перекрытия между интерфейсными атомами перовскита и золота, расположенными вне узлов наложения решеток и показанными на рис. 7, добавляет к определителю в расчете на одну условную пару слабых связей Au-Pb, Au-I одно слагаемое, равное в первом порядке по $U' \ll U$ величине — $U'(Q_{0a} + Q_{a0}) + 2UU'(Q_{0a}Q_{a0} - Q_{00}Q_{aa})$. Величина U' принималась далее равной среднему арифметическому между половинами от U_{AuI} и U_{AuPb} , т. е. — 0.3 eV.

Если полагать, что в одномерной имитации интерфейса (рис. 7) имеется 6 интегралов перекрытия Au-Pb (рис. 7), то в плоской элементарной ячейке разрыва количество слабых связей составляет примерно 36, т.е. 18 пар, и все дисперсионное соотношение приобретает вид

$$1 - U_1(Q_{0a} + Q_{a0}) - UU_2(Q_{00}Q_{aa} - Q_{0a}Q_{a0}) = 0, \quad (39)$$

где

$$U_1 = U + 18U'; \quad U_2 = U + 36U'.$$

Видно, что добавка взаимодействия U', записанная весьма приблизительно, принципиальна из-за большого количества связей.

При решении (39) вид элементов гриновского оператора \hat{Q} для "оголенного" интерфейса золота, включающий много уровней и зон, желательно упростить. Прежде всего, для двумерного \hat{Q} — в (31)

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_{00}^{(\text{gold},\text{2D})} &= g_0^{(\text{gold},\text{m})} \Big(1 - 4V_{\text{dd}} \Sigma_x \Sigma_y \\ &\times \left(g_0^{(\text{gold},0)} + g_0^{(\text{gold},1)} + \ldots + g_0^{(\text{gold},\text{m})} + \ldots \right) - i0 \Big)^{-1} \end{aligned}$$

Физика твердого тела, 2025, том 67, вып. 2

сохранится периодическое слагаемое $\Sigma_x \Sigma_y$. В сумме функций $L = g_0^{(\text{gold})} + g_1^{(\text{gold})} + \ldots + g_m^{(\text{gold})} + \ldots$ удобно, далее, выделить номера зон *m* и *m* + 1, между энергиями которыми заключена энергия *E*, а сумму других функций $g_0^{(\text{gold,i})}$ приближенно заменить интегралом, так что

$$L = (E - \varepsilon_m)^{-1} + (E - \varepsilon_{m+1})^{-1}$$

$$+ \int_{m+1}^{n_{max}^{(1)}} \frac{dm'}{E - \Sigma_x \Sigma_y V_{dd} - (\varepsilon_{gold}^{(0)} + m'\Delta\varepsilon)}$$

$$+ \int_{1}^{m-1} \frac{dm'}{E - \Sigma_x \Sigma_y V_{dd} - (\varepsilon_{gold}^{(0)} + m'\Delta\varepsilon)}$$

$$+ \int_{0}^{n_{max}^{(1)}} \frac{dm'}{E - \Sigma_x \Sigma_y V_{dd} - (\varepsilon_{gold}^{(0)} - m'\Delta\varepsilon)}.$$
(40)

Результат вычисления выражения L в (40) сводится к сумме логарифмов (отсюда его обозначение) и зависит от положения точки E на оси энергии. Если уровень $\varepsilon_{\rm gold}^{(0)}$ совмещен с точкой резкого уменьшения DOS на рис. 5 и $E > \varepsilon_{\rm gold}^{(0)}$, первый интеграл в L (вверх по оси энергии) распространяется до верхней границы спектра состояний золота, второй (вниз по оси энергии) — до $\varepsilon_{\rm gold}^{(0)}$, третий — до нижней границы спектра уровней золота. Этот третий интеграл ниже $\varepsilon_{\rm gold}^{(0)}$ должен включать другой интеграл перекрытий $V_{\rm dd}$ и другое (меньшее) среднее расстояние между уровнями. Изменение вида интегралов для области $E < \varepsilon_{\rm gold}^{(0)}$ достаточно очевидно.

Подставляя в (39) интерфейсные элементы операторов \hat{Q} золота и перовскита и полагая $\mathbf{k}_z = \mathbf{0}$, получим необходимое для вычисления DOS дисперсионное соотношение

$$(\xi_0\xi_1 - V_{02}^2 + U_1V_{02})\xi_{\text{gold}} - U_1(\xi_0\xi_1 - V_{02}^2) - UU_2(V_{02} + \xi_1) - 4V_{\text{dd}}S_xS_yL(\xi_0\xi_1 - V_{02}^2 + U_1V_{02}) = 0.$$
(41)

Числители элементов гриновского оператора П, суммой по которым считается плотность состояний, вычисляется по той же схеме, что для операторов \hat{G} , \hat{Q} , и здесь не приведены.

Плотность состояний, полученная в результате расчета, дана на рис. 8.

Из нее и (41) видно, что "перовскитная" часть \hat{Q} оператора, которая не имела зон и сводилась к отдельным уровням, снова превращается в результате взаимодействия с золотом в весьма широкую зону. На кривых DOS заметны, далее, те же осцилляции, что и на DOS золота, что является следствием множественности учтенных уровней золота, однако амплитуда их заметно ниже, чем на рис. 5. Кривые DOS у́же, чем исходные, относящиеся к 3D-материалу, как и должно

0.5 DOS^(E), 1/(eV · cell) -5 _9 -8 -7 -6 $\epsilon_{gold}^{(0)}$ ε_F E, eV3

Рис. 8. Совокупная плотность состояний на интерфейсе перовскит-золото. 1 — DOS (НР-перовскит), 2 — формы кривых DOS(Pb) в 3D-кристалле HP, 3 — DOS(Au) – схематично, без соблюдения масштаба.

быть при снижении размерности. Наиболее же существенным является расширение амплитуд кривых DOS в область высоких энергий по отношению к исходной границе VBM.

Расширение кривых DOS является результатом отталкиванием уровня свинца от густо расположенных уровней золота с $E < \varepsilon_{\rm gold}^{(0)},$ причем уровни 6 $s({\rm Pb})$ и $\varepsilon_{\rm gold}^{(0)}$ очень близки. Как видно из формулы (7), знак интеграла перекрытия несуществен. Из той (7) следует, что при малом интеграле перекрытия ширину возникшей зоны можно оценить величиной порядка $8(8U')^2/(\varepsilon_{6s}-\varepsilon_{gold}^{(0)})$, способной достигать единиц V, несмотря на малость U'. Уровень Ферми, показанный ранее на рис. 5 для объемного кристалла золота, сохранен неизменным по отношению к $\varepsilon_{\text{gold}}^{(0)}$. Видно, что верхняя кромка интерфейсных состояний располагается выше є_F. Это означает, что возможен перенос электронов из металла на интерфейсные состояния перовскита, хотя он и лимитируется малой DOS интерфейсных состояний по сравнению с таковой в "электронном море" металла.

Близость $\varepsilon_{\text{gold}}^{(0)}$ к уровню 6s(Pb) кажется почти случайной, однако тот же эффект может давать и уровень золота в области $E > \varepsilon_{\text{gold}}^{(0)}$, расположенный чуть ниже по энергии, чем 6s(Pb), но ближе к 6s(Pb), чем следующий вышерасположенный уровень. Понятно, что в ансамбле почти одинаковых интерфейсных ячеек это несправедливо для значительной части ячеек, верхние границы которых "не дотягивает" до *ε*_F, но для части ячеек описанный механизм работает.

6. Заключение

Рассмотрены дисперсионные зависимости электронных мод на интерфейсе гибридного перовскита (MA)PbI₃ с одним из наиболее эффективных электродных материалов — золота, а также плотность интерфейсных поверхностных состояний. Считалось, что золото формирует с НР кристаллографически совершенный интерфейс, характеризуемый сверхрешеткой $(3HP) \times (4Au)$. Она слишком велика для расчета *ab*initio или методами DFT и в ней отсутствует периодичность в направлении поперек интерфейса, поэтому для анализа был выбран метод стационарного гриновского оператора в узельном представлении. Исходные данные об 3D-решетках перовскита, золота, и взаимодействии между этими компонентами черпались из методов DFT и известных расчетов. Основным результатом можно считать расширение верхней зоны свинца 6s, являющегося VBM в объемном перовските, до уровня выше энергии Ферми золота — появления металлоиндуцированных состояний в полупроводнике. Это обстоятельство приводит к возможности заполнения электронами интерфейсных состояний перовскита. Комбинирование этого механизма с интенсивной электромиграцией ионов галогена в объеме перовскита, их влияние на температурные зависимости ВАХ систем Au/HP/металл и механизм резистивных переключений будут рассмотрены в продолжении данной работы.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F. Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song. Mater. Sci. Eng. R Rep. 83, 1-59 (2014).
- [2] A.N. Mikhaylov, E.G. Gryaznov, A.I. Belov, D.S. Korolev, A.N. Sharapov, D.V. Guseinov, D.I. Tetelbaum, S.V. Tikhov, N.V. Malekhonova, A.I. Bobrov, D.A. Pavlov, S.A. Gerasimova, V.B. Kazantsev, N.V. Agudov, A.A. Dubkov, C.M.M. Rosário, N.A. Sobolev, B. Spagnolo. Phys. Status Solidi C 13, 10–12, 870–881 (2016).
- [3] F. Sunny, S.K. Balakrishnan, N. Kalarikkal. ChemNanoMat 10, 3, e202300484 (2024).
- [4] P. Schulz, D. Cahen, A. Kahn. Chem. Rev. 119, 5, 3349-3417 (2019). doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00558.
- [5] Q. Li, Z. Wang, J. Ma, M. Han, P. Gao, M. Cai, Y. Zhang, Y. Song, S. Peng. Nano Res. 17, 5, 3950-3981 (2024).
- [6] Н.И. Алексеев, А.Н. Алешин. ФТТ 66, 377 (2024).
- [7] N.N. Shlenskaya, N.A. Belich, M. Grätzel, E.A. Goodilin, A.B. Tarasov. J. Mater. Chem. A 6, 4, 1780–1786 (2018).
- [8] Z. Lai, Y. Zhang, Y. Meng, B. Xiuming. Small Methods 7, 7, 2201567 (2023).
- [9] K. Pydzinska-Białek, G. Nowaczyk, M. Ziółek. Chem. Mater. **34**, *14*, 6355–6366 (2022).
- [10] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник. Физика поверхности и границ раздела. Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", СПб. (2005). 66 с.
- [11] С.Ю. Давыдов. Теория адсорбции: метод модельных гамильтонианов. Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", СПб (2013). 235 c.
- [12] С.Ю.Давыдов. ФТП 45, 1102–1108 (2011). [S.Y. Davydov. Semiconductors 45, 8, 1070–1076 (2011)].



- [13] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев. Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики **24**, *4*, 665–667 (2024).
- [14] T. Umebayashi, K. Asai, T. Kondo, A. Nakao. Phys. Rev. B 67, 15, 155405 (2003).
- [15] M.H. Du. J. Mater. Chem. A 2, 24, 9091-9098 (2014).
- [16] R. Roseri, F. Antonangeli, U.M. Grassano. Surf. Sci. 37, 689–699 (1973).
- [17] N.E. Christensen, B.O. Seraphin. Phys. Rev. B 4, 10, 3321–3344 (1971).
- [18] J. Tersoff. Phys. Rev. Lett. 52, 6, 465 (1984).
- [19] V. Heine. Phys. Rev. 138, 6A, A1689-96 (1965).

Редактор Ю.Э. Китаев