

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 MAPbX_3 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 $(\text{MA})\text{PbX}_3$, где X — галоген, MA — молекула метил-аммония CH_3NH_3 сочетают обладающие свойствами, 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 $(10^9 - 10^{13}) \text{ cm}^{-3}$ и малых энергиях образования дефектов решетки (и соответственно, интенсивной электромиграции ионов галогена).

Прогресс технологии HP 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 проволоочки (такой метод управления on-off состоянием мемристивного зазора считается в настоящее время наименее перспективным).

Правда, химическая стабильность золота, взаимодействующего с галогенидной составляющей HP, 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 HP. 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 малодофектный 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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ постоянную кубической решетки $a_{\text{НР}} = 6.28 \text{ \AA}$, а для ГЦК-решетки золота табличное значение $a_{\text{gold}} = 4.704 \text{ \AA}$ (в плоскостях (100)), то допустима сверхрешетка с очень небольшим и потому реальным периодом согласования $a_{\text{Compl}} = 18.744 \text{ \AA}$, 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 $A_0^2 = 351.56 \text{ \AA}^2 = 3.52 \text{ nm}^2$ составляет примерно $2.55 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$, т.е. весьма мала. Таким образом, выбор пары материалов на интерфейсе можно считать оправданным.

2. Используемый метод расчета и оценок

Оптимальным путем определения плотности состояний $\text{DOS}(E)$ (density of the states) — в данном случае поверхностных или интерфейсных состояний $\text{DOSS}(E)$ (surface states) — мог бы быть тот или иной пакет прикладных квантовохимических (КХ) 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

$$\hat{G} = \hat{g} + \hat{g}\hat{V}\hat{G} \quad (1)$$

или раскрытой матричной формах

$$G_{ik} = g_{ik} + g_{il}V_{lm}G_{mk} \quad (2)$$

(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 ТП. 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 НР–золото для каждого из материалов параметры ε, V (играющих, по сути, роль подгоночных) можно получить, комбинируя данные КХ- и DFT-расчетов бесконечных объемных (3D-) материалов — перовскита и золота, со схемой SGOT. В настоящей работе эти расчеты проводились в пакете Quantum Espresso.

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 соотношения для интерфейса НР–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 НР–золото — обозначение $\hat{P}$.

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 ТП приводит к выражению диагонального элемента оператора $\hat{G}$

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

полус которого дает известное дисперсионное соотношение

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

для единственной зоны. Уникальным свойством простой кубической решетки является то, что дисперсионное соотношение сохраняет форму (4) (без $\cos(k_z a)$) 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]:

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

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:

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

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

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

Согласно обычной схеме расчета локальной плотности состояний на атомах с электронами $\varepsilon_0, \varepsilon_1$, $\text{DOS}_{0(3D)}$, $\text{DOS}_{1(3D)}$ суммируются по $\mathbf{k}$ все состояния, удовлетворяющие закону дисперсии $\varepsilon(\mathbf{k})$; при этом удобно вводить бесконечно малую мнимую добавку в знаменателе элементов оператора $\hat{G}$. В частности,

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

где при достаточно общей форме элемента G_{00} :

$$G_{00} = \frac{A(E)}{K(E) - K(\varepsilon_k) - i0} \quad (9)$$

плотность состояний DOS пропорциональна

$$\begin{aligned} \text{DOS}_{0(3D)}(E) &\sim \int_{\text{BZ}} A(E) \delta(K(E) - K(\varepsilon_k)) d\mathbf{k} \\ &= \int \left(A(E) \frac{dK}{dE} \frac{dE}{d\mathbf{k}_x} \right)^{-1}_{E=\varepsilon_k} d\mathbf{k}_y d\mathbf{k}_z, \end{aligned} \quad (10)$$

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

$$\begin{aligned} \text{DOS}_{0(3D)}(E) &= \frac{2a^3}{\pi^3} \\ &\times \int_{-\pi/2a}^{\pi/2a} \frac{((\varepsilon^+ - \varepsilon_1)\delta(E - \varepsilon^+) + (\varepsilon_1 - \varepsilon^-)\delta(E - \varepsilon^-))}{\varepsilon^+ - \varepsilon^-} d^3\mathbf{k} \end{aligned} \quad (11)$$

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

$$\begin{aligned} \text{DOS}_{0(3D)}(E > \varepsilon_1) &= \frac{2a^2}{\pi^3} \int_{-\pi/2a}^{\pi/2a} \left(\frac{d\varepsilon_k}{dk_x} \right)^{-1} d\mathbf{k}_\perp \\ &= \frac{2a^2}{\pi^3} \int_{-\pi/2a}^{\pi/2a} d\mathbf{k}_\perp \frac{\varepsilon^+ - \varepsilon_1}{\varepsilon^+ - \varepsilon^-} \left(\frac{dQ}{dk_x} \right)^{-1}_{k_x=k_x(E, \mathbf{k}_\perp)}, \end{aligned} \quad (12)$$

где

$$Q = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{2} \right)^2 + 4V^2(3 - 2(C_x + C_y + C_z))};$$

$$C_{x,y,z} = \cos(2k_{x,y,z}a).$$

Тогда в форме, удобной для элементарного численного счета

$$\begin{aligned} \text{DOS}_{0(3D)}(E > \varepsilon_1) &= \frac{2(E - \varepsilon_1)}{\pi^3 V^2} \\ &\times \int_{-\pi/2}^{\pi/2} [1 - (3 - C_y - C_x - 2t)]^{-1/2} dq_y dq_z \end{aligned} \quad (13)$$

— функция от единственного параметра

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

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).

3. Дисперсионные соотношения и плотность состояний бесконечного НР-перовскита и золота

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

Валентная зона (VB) перовскита формируется орбиталями 5s йода (I), 5p йода, а также 6s свинца (Pb), СВ — орбиталями 6p (Pb). Катионы МА находятся „далеко от места событий“ — ниже зоны 5s, и в зоны, примыкающие к энергии Ферми, вклада не вносят. При этом уровень 6s 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 6s 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_{11}^{6z6p} , G_{01}^{5z6p} , G_{01}^{5p6z} , G_{01}^{5p6p} гриновского оператора имеет вид

$$\begin{pmatrix} 1 & -g_1^{6p}V_{11}^{6s6p} & -g_1^{6p}(-2iSE+V_{10}^{6p5s}) & -g_1^{6p}2CE+V_{10}^{6p5p} \\ -g_1^{6s}V_{11}^{6s6p} & 1 & 0 & -g_1^{6s}(-2iSE+V_{10}^{6s5p}) & 0 \\ -g_0^{5s}2iSE-V_{01}^{5s6p} & 0 & 1 & -g_0^{5s}V_{00}^{5s5p} & 0 \\ -g_0^{5p}2CE-V_{01}^{5p6p} & -g_0^{5p}2iSE-V_{01}^{5p6s} & -g_0^{5p}V_{00}^{5p5s} & 1 & 0 \\ -g_0^{5p}2iSE-V_{01}^{5p6p} & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (14)$$

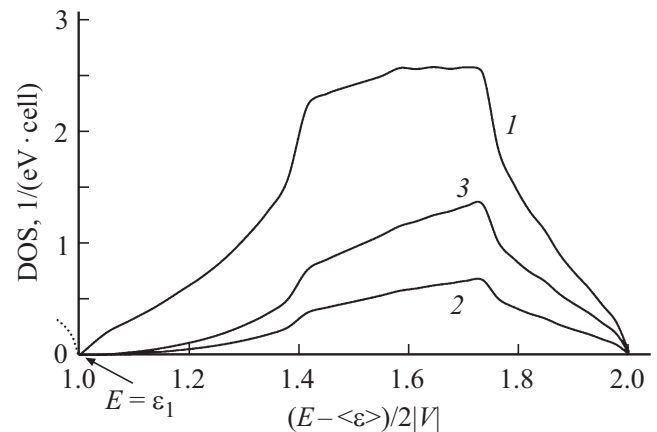


Рис. 1. Плотности состояний верхней (антисвязывающей) зоны $E > \varepsilon_1$, отвечающие исходным электронным орбиталям $\varepsilon_{0,1}$, при $(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/4|V| = 1$. 1 и 2 — DOS_1 и DOS_0 при $V = 1$ eV, 3 — DOS_0 при $V = 0.5$ eV.

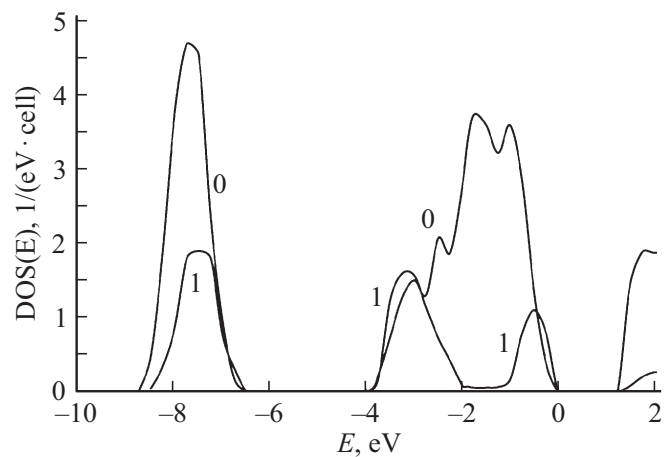


Рис. 2. Упрощенная картина локальных плотностей состояний (LDOS), посчитанная в [14] для перовскита МА PbI₃. „0“ — LDOS на атомах йода, „1“ — свинца. Ноль энергии — VBM перовскита (файл DOS_Pb, adopted Pb diagram).

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

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

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

$$\begin{aligned} \xi_0^{5s} &= E - \varepsilon_{5s}, & \xi_0^{5p} &= E - \varepsilon_{5p}; \\ \xi_1^{6s} &= E - \varepsilon_{6s}, & \xi_1^{6p} &= E - \varepsilon_{6p} \end{aligned} \quad (16)$$

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

$$\begin{aligned} A(E) &= \xi_0^{5s} \xi_0^{5p} \xi_1^{6s} - \xi_1^{6s} (V_{00}^{5s5p})^2, & B(E) &= 4\xi_0^{5s} (V_{10}^{6s5p}), \\ K(E) &= \xi_1^{6p} \xi_1^{6s} \xi_0^{5s} \xi_0^{5p} - \xi_1^{6s} \xi_1^{6p} (V_{00}^{5p5s})^2 \\ &\quad - \xi_0^{5s} \xi_0^{5p} (V_{11}^{6s6p})^2 - 4\xi_1^{6p} \xi_0^{5s} (V_{10}^{6p5p})^2, \\ D(E) &= 4 \left[\xi_0^{5s} \xi_1^{6p} (V_{10}^{6s5p})^2 + \xi_0^{5p} \xi_1^{6s} (V_{10}^{6p5s})^2 - \xi_0^{5s} \xi_1^{6s} (V_{10}^{6p5p})^2 \right], \\ R &= V_{11}^{6s6p} V_{00}^{5s5p}, & F &= 4V_{10}^{6s5p} V_{10}^{6p5s}. \end{aligned} \quad (17)$$

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

$$\begin{aligned} \text{DOS}_{1(\text{Pb})}^{6p} &= \frac{16a^2}{\pi^3} \int_0^{\pi/2a} dk_y dk_z \left(\frac{(A - BS^2)}{2S_x C_x} \right. \\ &\quad \times \left. \frac{\frac{dK}{dE} + 2R \frac{dR}{dE} - S^2 \frac{d}{dE} (D + FR) + 2F \frac{dF}{dE} (S^2)^2}{D + 2FR - 2F^2 S^2} \right)_{E=\varepsilon_k} \end{aligned} \quad (18)$$

где

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

— решение биквадратного уравнения в знаменателе (15),

$$\begin{aligned} S_x &= \sqrt{\frac{(D + 2RF) \pm \sqrt{D^2 + 4F(DR - FK)}}{2F^2}} - S_y - S_z; \\ C_x &= \sqrt{1 - S_x^2}. \end{aligned} \quad (20)$$

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 $\text{DOS}_0^{(5s)}/\text{DOS}_0^{(5p)}$, $\text{DOS}_0^{(5s)}/\text{DOS}_0^{(6s)}$ 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 искоемых 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 граница 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

$$B_{6s}^+ - \varepsilon_{6s} = \left(\left(\frac{\varepsilon_{6s} - \varepsilon_{5p}}{2} \right)^2 + 12(V_{6s5p})^2 \right)^{1/2} - \frac{\varepsilon_{6s} - \varepsilon_{5p}}{2}$$

откуда следует, что интеграл

$$V_{6s5p} = -\frac{\sqrt{3}}{6} [(B_{6s}^+ - \varepsilon_{6s})(B_{6s}^+ - \varepsilon_{5p})]^{1/2}. \quad (21)$$

По симметрии сразу можем написать для той же величины выражение

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

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

$$\begin{aligned} V_{6s6p} &= +\frac{\sqrt{3}}{6} [(\varepsilon_{6s} - B_{6s}^-)(B_{6s}^+ - \varepsilon_{5p})]^{1/2}, \\ V_{5s5p} &= +\frac{\sqrt{3}}{6} [(B_{6s}^- - \varepsilon_{5p})(B_{6s}^- - \varepsilon_{5s})]^{1/2} \end{aligned} \quad (22)$$

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 DOS_1 , относящиеся к атомам свинца, должны

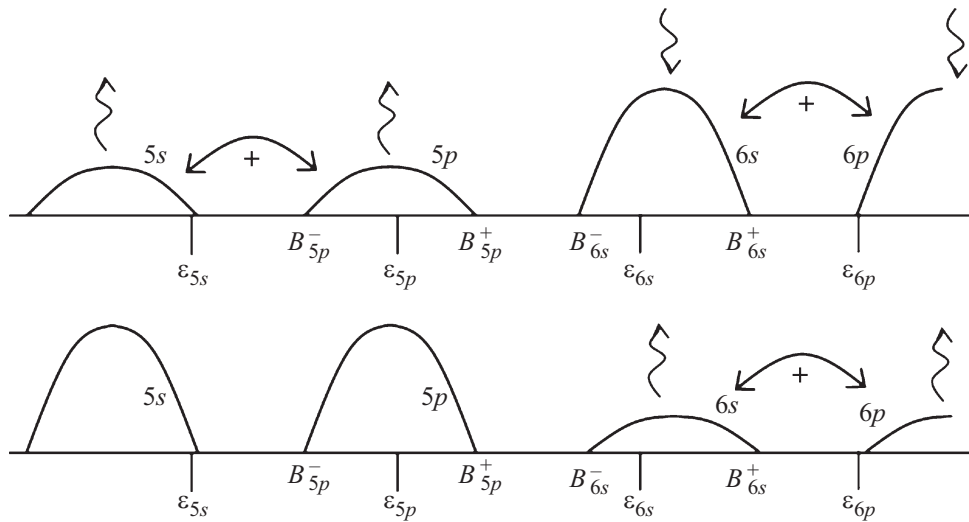


Рис. 3. Иллюстративные соотношения локальных плотностей состояний, посчитанные на атоме свинца (верхний рисунок) и галогена (нижний рисунок) в приближении простой двухзонной схемы (формулы (11)–(13)) (взяты из файла Схема зон, стр. 6).

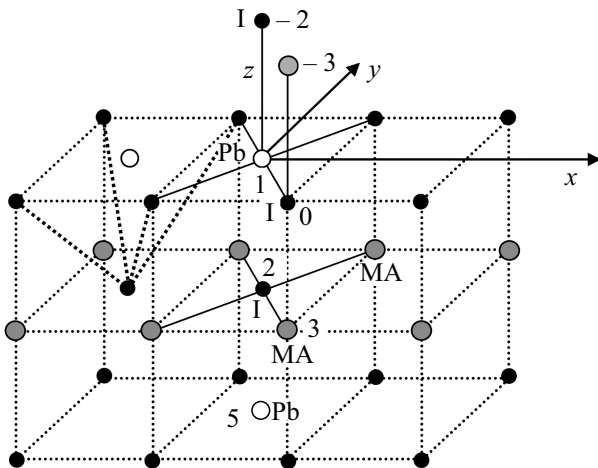


Рис. 4. Обозначения атомов в ячейке кристаллической решетки перовскита. Белые кружки — атомы Pb, черные — галогена (атомы 0, 2), серые — MA. В левом верхнем углу пунктиром показаны ребра тетраэдра галогенов.

существенно превышать DOS_1 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: $V_{5p6s} = -0.55$ eV, $V_{6p6s} = 0.51$ eV, $V_{5s5p} = 1.0$ eV. Два других интеграла, полученные в ходе такой процедуры: $V_{5s6p} = -0.71$ eV, $V_{6p6s} = 0.4$ eV.

Учтем, далее, что элементарная ячейка перовскита сложнее, чем ячейка простой соли. Решетка (MA)PbX₃ состоит из кубических решеток однозарядных катионов MA и Pb, вставленных одна в другую, и тетраэдрической решетки ионов галогена с центрами тетраэдров на

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 плоскостью 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:

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

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 $e_z^\pm$, $\eta_z^\pm$, MM^* определяются соотношениями

$$e_z^\pm = \exp(\pm 2ik_z a_z); \quad \eta_z^\pm = 1 - e_z^\pm; \\ e_{x,y}^\pm = \exp(\pm ik_{x,y} a_{x,y}), \quad MM^* = 4 \sin^2 \frac{k_x a_x}{2} \sin^2 \frac{k_y a_y}{2}. \quad (24)$$

Решение системы (23) имеет вид

$$G_{11} = g_1(1 - g_2g_3V_{23}^2MM^* - g_0g_3V_{03}^2\eta_z^+\eta_z^-)/D_{3D}^{(HP)} \quad (25)$$

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

$$\begin{aligned} D_{3D}^{(HP)} = & 1 - g_2g_3V_{23}^2MM^* - g_0g_3V_{03}^2\eta_z^+\eta_z^- \\ & + g_1V_{10}MM^*(-g_0V_{10}^*(1 - g_2g_3V_{23}^2MM^*) \\ & - g_0g_2g_3V_{03}V_{12}V_{23}\eta_z^+\eta_z^-) \\ & - g_1V_{12}\eta_z^+\eta_z^-(g_0g_2g_3V_{10}V_{03}V_{23}MM^* \\ & + g_2V_{12}(1 - g_0g_3V_{03}^2\eta_z^+\eta_z^-)). \end{aligned} \quad (26)$$

Учитывая, что в аккуратно рассчитанной DOS взаимодействие с МА 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:

$$\begin{aligned} D_{3D}^{(HP)} &= 1 - g_1g_2V_{10}^2MM^* - g_2g_1V_{12}^2\eta_z^+\eta_z^-, \\ D_{3D}^{(HP)}G_{01} &= g_1g_0M^*\{V_{10}(1 - g_2g_3V_{23}^2MM^*) \\ &+ g_2g_3V_{12}V_{23}V_{03}\eta_z^+\eta_z^-\} \approx g_1g_0M^*V_{10}, \\ D_{3D}^{(HP)}G_{21} &= g_2g_1\eta_z^+\{V_{12} + g_0g_3V_{03}(V_{10}V_{23}MM^* \\ &- V_{12}V_{03}\eta_z^+\eta_z^-)\} \approx g_2g_1\eta_z^+V_{02}, \\ D_{3D}^{(HP)}G_{31} &= g_3g_1\eta_z^+M^*\{g_0V_{10}V_{03} + g_2V_{12}V_{23}\} \approx 0, \\ G_{11} &\approx g_1/D_{3D}^{(HP)}. \end{aligned} \quad (27)$$

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].

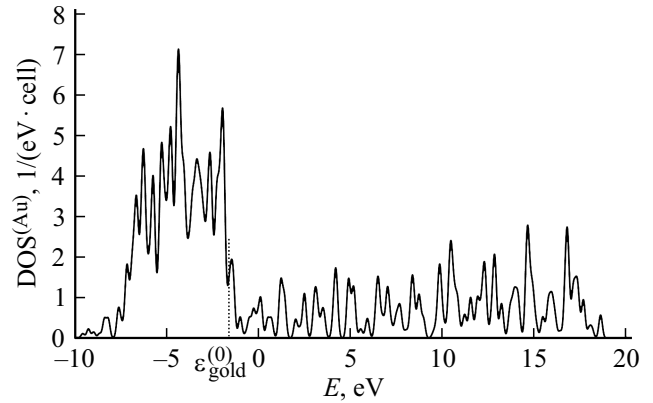


Рис. 5. Плотность состояний золота вблизи энергии Ферми, рассчитанная в пакете Quantum Espresso. Ноль отвечает энергии Ферми ϵ_F (минус 5.1 eV относительно вакуума).

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 $\hat{Q}^{(gold)}$ в системе только с одним s-уровнем:

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

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

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:

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

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

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

$$G_{00}^{dd} = g_0^{(d)} + tg_0^{(d)}(V_{dd}G_{00}^{dd} + V_{dd_1}G_{00}^{d_1d} + V_{dd_2}G_{00}^{d_2d})$$

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}^{dd} равен

$$g_0^{(d)} \left(1 - |t|g_0^{(d_1)}V_{d_1d_1} - |t|g_0^{(d_2)}V_{d_2d_1} + tt^*g_0^{(d_1)}g_0^{(d_1)}(V_{d_1d_1}V_{d_2d_2} - (V_{d_1d_2})^2) \right),$$

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

$$\begin{aligned} & 1 - |t|V_{dd}(g_0^{(d)} + g_0^{(d_1)} + g_0^{(d_2)} + \dots) \\ & + tt^*(V_{dd}^2 - V^2)(g_0^{(d)}g_0^{(d_1)} + g_0^{(d_1)}g_0^{(d_2)} + g_0^{(d_1)}g_0^{(d_2)}) \\ & - |t|tt^*g_0^{(d)}g_0^{(d_1)}g_0^{(d_2)}(V_{dd} - V)^2(V_{dd} + 2V) \\ & + t^4g_0^{(d)}g_0^{(d_1)}g_0^{(d_2)}(V_{dd} - V)^2(V_{dd}^2 - V^2). \end{aligned} \quad (30)$$

При попытке учесть другие состояния d-электронов (d_3, d_4 и т.д.) даже при постоянных V и 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} , $V_{d_1d_2}$ 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 $(g_0^{(d)} + g_0^{(d_1)} + g_0^{(d_2)} + \dots)$ можно приближенно заменить интегралом, считая, что все d-уровни равномерно распределены по шкале энергии с интервалом $\Delta\epsilon$ (разумеется, при $E > \epsilon_{\text{gold}}^{(0)}$ и $E < \epsilon_{\text{gold}}^{(0)}$ значения $\Delta\epsilon$ различны). Тогда при оценке суммарной плотности состояний как интеграла от суммы $\text{Im}(Q_{00}^{(\text{gold},3D)} + Q_{11}^{(\text{gold},3D)} + \dots)/\pi$ по $\mathbf{k}$, где

$$\begin{aligned} Q_{mm}^{(\text{gold},3D)} &= g_m^{(\text{gold})} \left[1 - 4V_{dd}(\Sigma_x \Sigma_y + \Sigma_x \Sigma_z + \Sigma_y \Sigma_z) \right. \\ &\quad \left. \times (g_0^{(\text{gold},d)} + g_0^{(\text{gold},d_1)} + \dots + g_m^{(\text{gold},d_m)} + \dots) - i0 \right]^{-1}, \end{aligned} \quad (31)$$

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 „0“ на текущее „m“. Плотность состояний на каждом d-уровне с номером m , рассчитанную затем в зависимости от параметра $\theta = (E - \epsilon_m)/4V_{dd}$ на

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

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

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 $V_{dd} \approx 2.0$ eV, $\Delta\epsilon \approx 0.8$ eV. Изменения, вносимые в элементы оператора $Q_{mm}^{(\text{gold})}$ при переходе от объемного материала к „оголенному“ двумерному интерфейсу, минимальны, и будут рассмотрены ниже.

4. 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“ $\leftrightarrow 6s(\text{Pb})$, 0 $\leftrightarrow 5p(\text{I})$). 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

$$\begin{aligned} D_{2D}^{(\text{HP})} Q_{11} &= G_{11} - \bar{V}_{03} \left(G_{11}(G_{03}e_z^+ - G_{30}e_z^-) - (G_{13}G_{01}e_z^+ + G_{10}G_{31}e_z^-) \right), \\ D_{2D}^{(\text{HP})} Q_{-21} &= D_{-21} - \bar{V}_{03}G_{22}\bar{V}_{21}(G_{01}G_{13}e_z^+ + G_{31}G_{10}e_z^-), \\ D_{2D}^{(\text{HP})} Q_{01} &= (1 - G_{12}e_z^+\bar{V}_{21})[G_{00}\bar{V}_{03}G_{31}e_z^- + G_{01}], \\ D_{2D}^{(\text{HP})} Q_{-31} &= (1 - G_{12}e_z^+\bar{V}_{21})(G_{31}e_z^- + G_{33}G_{01}\bar{V}_{03}). \end{aligned} \quad (33)$$

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

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

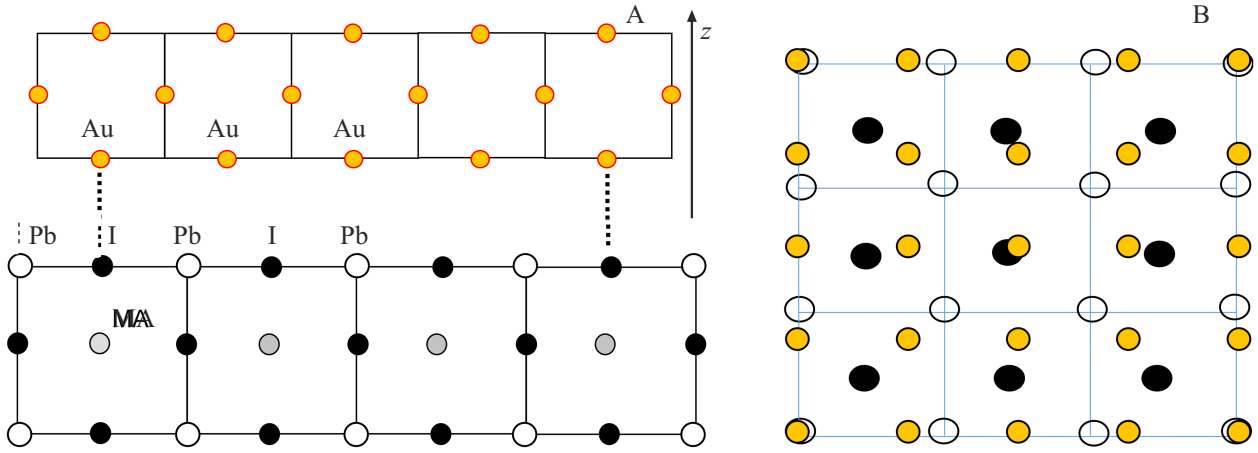


Рис. 6. Вид интерфейса НР — золото в проекции „сбоку“ (плоскость (100)) (А) и „сверху“ (В).

а весь определитель $D_{2D}^{(HP)}$ „оголенного“ интерфейса перовскита есть

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

где

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

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

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

Окончательно в данном приближении

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

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

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

Другие компоненты элементов G_{00} , G_{11} записываются из соображений симметрии.

5. Гриневский оператор и плотности состояний на интерфейсе НР — золото

Вид интерфейса НР — 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—НР. 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 $U_{AuI} = -0.1$ 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 $U_{AuPb} = +0.015$ eV. Эта величина очень мала, поэтому этому взаимодействию Au—Pb разумно представлять как слабое усредненное отталкивание атомов, не накладываются в сверхрешетке друг на друга. При таком подходе нет смысла разделять $6s$, $6p$, $5s$ или $5p$ -электроны, достаточно сводить их к одному $6s$ (Pb)-электрону и $5p$ (I), (как это и учтено в (36)–(37)).

Если пренебречь взаимодействием Au—Pb (оставив только Au—I по узлам соответствия), система уравнений Дайсона для элементов нового гриневского оператора Грина $\hat{P}$ выглядит предельно просто:

$$P_{00} = Q_{00} + Q_{00} U P_{00} + Q_{0a} U P_{00},$$

$$P_{a0} = Q_{a0} + Q_{a0} U P_{a0} + Q_{aa} U P_{00}.$$

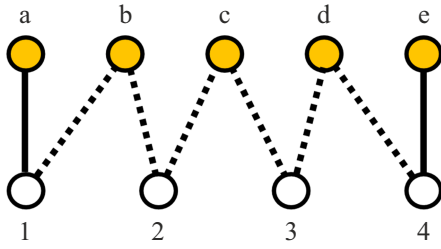


Рис. 7. Схема слабого усредненного связывания между интерфейсными атомами перовскита (обозначенного цифрами) и золота (обозначенного буквами).

Здесь U — значение интеграла перекрытия между узловыми атомами золота и йода, накладывающимися друг на друга, индексы „0“ относятся к йоду, „a“ — 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 6s, 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)

$$Q_{00}^{(\text{gold}, 2D)} = g_0^{(\text{gold}, m)} \left(1 - 4V_{dd} \sum_x \sum_y \times (g_0^{(\text{gold}, 0)} + g_0^{(\text{gold}, 1)} + \dots + g_0^{(\text{gold}, m)} + \dots) - i0 \right)^{-1}$$

сохранится периодическое слагаемое $\sum_x \sum_y$. В сумме функций $L = g_0^{(\text{gold})} + g_1^{(\text{gold})} + \dots + g_m^{(\text{gold})} + \dots$ 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

$$L = (E - \varepsilon_m)^{-1} + (E - \varepsilon_{m+1})^{-1} + \int_{m+1}^{n_{\max}^{(1)}} \frac{dm'}{E - \sum_x \sum_y V_{dd} - (\varepsilon_{\text{gold}}^{(0)} + m' \Delta \varepsilon)} + \int_1^{m-1} \frac{dm'}{E - \sum_x \sum_y V_{dd} - (\varepsilon_{\text{gold}}^{(0)} + m' \Delta \varepsilon)} + \int_0^{n_{\max}^{(1)}} \frac{dm'}{E - \sum_x \sum_y V_{dd} - (\varepsilon_{\text{gold}}^{(0)} - m' \Delta \varepsilon)}. \quad (40)$$

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

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

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

Числители элементов гриновского оператора $\hat{P}$, суммой по которым считается плотность состояний, вычисляются 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 уже, чем исходные, относящиеся к 3D-материалу, как и должно

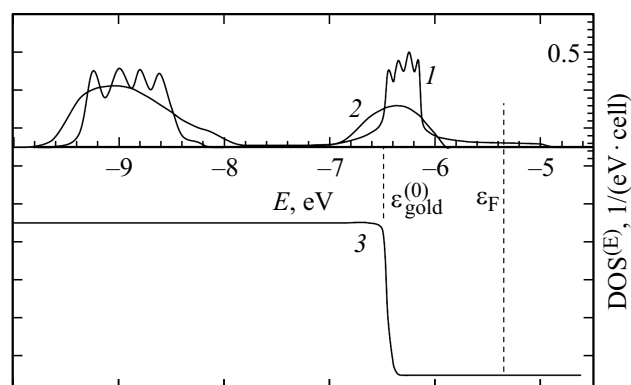


Рис. 8. Совокупная плотность состояний на интерфейсе перовскит-золото. 1 — DOS (HP-перовскит), 2 — формы кривых DOS (Pb) в 3D-кристалле HP, 3 — DOS (Au) — схематично, без соблюдения масштаба.

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 $E < \epsilon_{\text{gold}}^{(0)}$, причем уровни $6s(\text{Pb})$ и $\epsilon_{\text{gold}}^{(0)}$ 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 $8(8U')^2/(\epsilon_{6s} - \epsilon_{\text{gold}}^{(0)})$, способной достигать единиц V, несмотря на малость U' . Уровень Ферми, показанный ранее на рис. 5 для объемного кристалла золота, сохранен неизменным по отношению к $\epsilon_{\text{gold}}^{(0)}$. Видно, что верхняя кромка интерфейсных состояний располагается выше ϵ_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 $\epsilon_{\text{gold}}^{(0)}$ к уровню $6s(\text{Pb})$ кажется почти случайной, однако тот же эффект может давать и уровень золота в области $E > \epsilon_{\text{gold}}^{(0)}$, расположенный чуть ниже по энергии, чем $6s(\text{Pb})$, но ближе к $6s(\text{Pb})$, 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 $(\text{MA})\text{PbI}_3$ с одним из наиболее эффективных электродных материалов — золота, а также плотность ин-

терфейсных поверхностных состояний. Считалось, что золото формирует с HP кристаллографически совершенный интерфейс, характеризующийся сверхрешеткой $(3\text{HP}) \times (4\text{Au})$. 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. Ziólek. 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 с.
- [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