08,16

Галогенидные металлоорганические перовскиты, структурированные наноалмазами детонационного синтеза. Элементы модели и возможности ее экспериментальной проверки

© Н.И. Алексеев[1,2], А.Н. Алешин[1], Г.В. Ненашев[1], И.В. Орешко[1,2], Н.Н. Жогаль[2], Д. Хункай[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 14 ноября 2025 г.
В окончательной редакции 14 ноября 2025 г.
Принята к публикации 16 ноября 2025 г.

Работа посвящена интерпретации результатов исследования пленки гибридного металлоорганического перовскита типа метиламмоний-Pb-галоген$_3$, модифицированного наноалмазами детонационного синтеза. Наиболее ярким из этих результатов является способность пленок частично восстанавливать свою дифференциальную проводимость G после значительного спада, наблюдавшегося в ходе экспериментов по прошествии времени порядка нескольких и до десятков суток. Интерпретация основана на моделировании достаточно сложной структуры полей, создаваемых функциональными группами на периферии наноалмазных частиц и достигающих значений порядка межатомных полей.

Ключевые слова: галогенидные перовскиты, наноалмазы, детонационный синтез, дифференциальная проводимость, квантовохимическое моделирование.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62420.324-25

1. Введение

В [1] нами был установлен ряд необычных свойств пленок гибридных металлоорганических перовскитов (hybrid perovskites — HP), наблюдавшихся при их модификации наноалмазными частицами детонационного синтеза DND (detonation nanodiamonds). Наиболее существенным представляется способность пленок частично восстанавливать свою дифференциальную проводимость G, снижавшуюся с начала проведения экспериментов (как у всех HP [1]) по прошествии значительного времени — нескольких десятков суток. Отметим, что и начальное снижение проводимости G в течение первых нескольких суток было не слишком большим (не более 50 %).

Настоящая работа посвящена интерпретации наблюдавшихся тенденций, а также обсуждению вольтамперных характеристик модифицированного гибридного перовскита. Напомним, что перовскиты HP — класс материалов с общей формулой $ABX3$, где A — органическая функциональная группа — например, метиламмоний (MA) или формамидий (FA), B — атом тяжелого металла (наиболее распространенный вариант — свинец Pb), X — тяжелый галоген (как правило, йод или бром); с последней компонентой связан и второй вариант прочтения аббревиатуры HP — галогенидный перовскит [2].

Гибридные перовскиты характеризуются высокими светопоглощающими свойствами, способностью к переносу заряда и простотой химических растворных методов при синтезе и обработке. Со временем был осознан потенциал HP и в других областях — мемристивные структуры [3], светоизлучающие диоды и лазеры [4], фотодетекторы, сегнетоэлектрические приложения. Последнее направление выглядит естественным, если вспомнить классические сегнетоэлектрики с перовскитной структурой решетки — титанаты бария, свинца, стронция, ниобат калия и ряд других [5]. Сегнетоэлектрические свойства обнаружены в настоящее время как у классических HP [6], так и новых, разрабатываемых специально для повышения основных параметров сегнетоэлектриков — поляризуемости и температуры Кюри [7].

Сегнетоэлектрические HP упоминаются нами здесь в связи с возможной интерпретацией ремиссии дифференциальной проводимости в заключительной части [1]. Интерпретация аппелирует к возникновению встроенных электрических полей в объеме HP. Действительно, почти весь объем, занимаемый зернами перовскита, находится в области полей, создаваемых подповерхностными слоями наноалмазов и функциональными группами (functional groups FG) на их поверхности. Если объемная доля наноалмазов примерно равна их массовой концентрации $\eta = 0.01$, то среднее расстояние D между частицами DND (условно упакованными в кубическую решетку) составляет $D \approx \mathrm{r_{ND}}(4/\eta)^{1/3}$. При $\mathrm{r_{ND}} = 5\,\mathrm{nm}$ оно равно $40-50\,\mathrm{nm}$, т. е. лишь на порядок превышает радиус DND (это видно и из рис. 2, b в [1]). Так как анализируемый затем пленочный композит формируется из раствора кристаллизацией HP-зерен вокруг DND, D можно ассоциировать с размером некоторого класте-

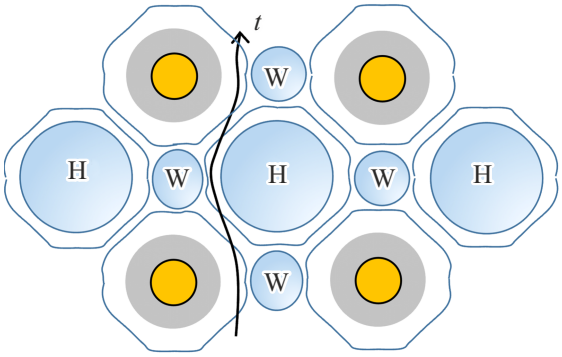


Рис. 1. Схема структурирования перовскита вокруг алмазных наночастиц (DND — желтый цвет) и окружающих их слоев функциональных групп (серый цвет). Весь объем за пределами функциональных групп — объем перовскита. Области H и W — области холмов (hillocks) и ям (wells). Стрелка — траектория миграция галоген-ионов вдоль электрического поля, приложенного в том же направлении. Серые линии — изолинии потенциала.

ра, формирующегося вокруг DND-частицы. Будем для краткости называть его далее HP-кластером (в действительности каждый такой кластер — поликристаллом из большого количества монокристалликов HP).

Интерфейсное электрическое поле F на границе слоя функциональных групп (FG) с HP оценивается далее по знаку и величине. Оно уступает характерным значениям межатомных полей (имеющих порядок единиц V/Å) не более чем на порядок, т. е. составляет десятые доли V/Å, и может быть как положительным, так и отрицательным.

HP-кластеры диэлектрического перовскита вокруг DND-частиц не имеют электрического заряда. Поэтому структура потенциала внутри кластеров и с учетом поля F на интерфейсах с DND имеет вид потенциальных горбов H и ям W (H — hillocks и W — wells на рис. 1). Ямы на рис. 1 располагаются по кратчайшему расстоянию между ближайшими соседями, вершины холмов — по главным диагоналям кубических ячеек.

Расположение H и W на рис. 1 относится к случаю ямы для галоген-анионов вдоль оси, соединяющей ближайшие алмазные наночастицы. При этом интерфейсное электрическое поле отталкивает анионы от внешней границы FG. При противоположном знаке по́ля на этой границе горбы H и ямы W меняются местами. Однако в любом случае при приложении внешнего электрического поля траектория аниона-галогена траверсирует склоны холмов и ям, как показано черной стрелкой t (trajectory), обходя ямы и вершины. При этом область траекторий дрейфа галогенов в виде узкой полосы вокруг линии t обедняется галогенами, уходящими в результате электромиграции.

Как и в обычном, немодифицированном HP, эти галоген-анионы могут уходить далее через катод и покидать область пленки, ухудшая ее характеристики. В HP, модифицированном DND, пополнение уходящих галоген-анионов в токовых каналах t во время протекания тока и в периодах паузы происходит за счет диффузии из ям W (против электрического поля) и с холмов вниз (вдоль поля).

При величине поля F, близкой к межатомным полям, времена этих двух диффузий резко различны. В общем случае скорость диффузии определяется активационным барьером E_a выхода галоген-аниона из своего положения в решетке перовскита. В различных источниках [8,9] E_a, рассчитываемое методами квантовой химии (полуэмпирикой или DFT), дает 0.2–0.6 eV. Знание E_a позволяет оценить вероятность перехода галоген-аниона в соседнюю позицию в решетке HP (рис. 2), коэффициент диффузии и подвижность в слабом внешнем поле, опираясь на базовые формулы химической кинетики [10]. Однако в сильном поле масштаба поля F барьер E_a изменяется на величину порядка самого E_a в сторону уменьшения (при диффузии с холма) или увеличения (при диффузии из ямы). Если принять $E_a = 0.5$ eV, то скорость диффузии, пропорциональная $\exp(-E_a/T)$, меняется на 9 порядков в одну либо другую сторону. При подвижности μ порядка 1 cm^2/Vs (в слабом поле) эффективный коэффициент диффузии D_{diff} из ямы (против поля F) составляет не более $3 \cdot 10^{-11}$ cm^2/s, превращая ямы в резервуар длительного хранения галогенов и обеспечивая частичное восстановление структуры перовскита на больших временных интервалах.

Время выхода из резервуара имеет порядок r_w^2/D_{diff} (где r_w — радиус ям W), сильнейшим образом зависит от E_a и может составлять даже часы и дни. С другой стороны, во время протекания тока канал протекания, обедняемый галогенами, пополняется за счет быстрой (практически мгновенной) диффузией с холмов. Неопределенность величины E_a сглаживает различие размеров областей H и W между случаем, показанным на рис. 1,

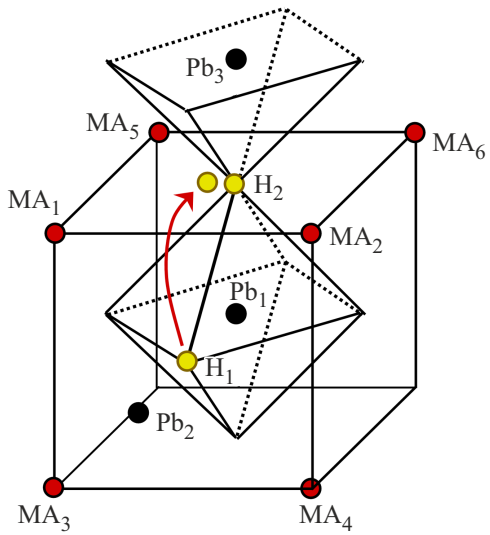


Рис. 2. Элементарная ячейка HP, структурированная вокруг октаэдра анион-галогенов H_1-H_2 (выделенных желтым цветом), при переходе H_1 в положение вблизи H_2.

и противоположным (когда H и W меняются местами). Существенно, однако, что достаточно регулярная картина ям и холмов, способствующая удержанию созданию резервуара галоген-анионов, существует лишь в условиях *n*- или *p*-легирования DND-частиц. Примесями являются в данном случае никель и традиционные допанты алмаза — бор и фосфор [11].

2. Моделирование легированных DND-частиц с различными функциональными группами на их поверхности

Как уже сказано, напряженность поля F на внешней границе слоя функциональных групп DND-частиц внутри HP-кластера определяется полярностью групп и полем на интерфейсе легированной (или нелегированной) DND-частицы. Верхняя граница F — порядка отношения энергии кулоновского взаимодействия зарядов ближайших атомов, которым приписывается локализованный заряд ξe, к межатомному расстоянию r_{12} (e — элементарный заряд, $\xi < 1$). Если речь не идет о сильно электроотрицательных атомах (кислороде), то $\xi \sim 0.1$. Тогда энергия взаимодействия зарядов в eV равна отношению $\xi_1\xi_2/(r_{12}/r_0)$, где $r_0 = 14.4\,\text{Å} = 1.44 \cdot 10^{-7}\,\text{cm}$ — расстояние между зарядами „e“, на котором кулоновская энергия равна 1 eV. При $r_{12} = 1.4\,\text{Å}$ $\xi_1\xi_2/(r_{12}/r_0) \sim 0.1\,\text{eV}$, $F \sim 10^7\,\text{V/cm}$. По отношению к перовскиту поле F играет роль внешнего.

Если сравнить F с насыщающим полем HP как сегнетоэлектрика, то при поляризуемости, выраженной в μC(микрокулон)/cm^2 (то есть в единицах поверхностной плотности заряда конденсатора заряд Q/(площадь A)), эффективное поле составляет $4\pi Q/(\varepsilon A)$ в системе CGS или $Q/(\varepsilon\varepsilon_0 A)$ в СИ. При $Q/A = 1$ это поле равно $1.1 \cdot 10^7/\varepsilon\,\text{V/cm}$, что и отвечает величине, рассчитанной выше. Для $MaPbI_3$ проницаемость ε равна примерно 50 [6], а восприимчивость $Q/A \sim 0.3$ (для ряда более современных HP величина Q/A гораздо выше, несколько единиц [7]). Поэтому внутренние поля на границах функциональных групп отвечают предельной поляризации перовскита как сегнетоэлектрика.

С другой стороны, внешние поля в средней части HP-пленки при работе пленки в режиме мемристивной ячейки, гораздо меньше: $F_{\text{mean}} \sim 6 \cdot 10^4\,\text{V/cm}$. Действительно, если оценивать подвижности ионов галогена и галогеновых вакансий на уровне $\mu_{\text{Hal,vac}} \sim (1-10)\,\text{cm}^2/\text{Vs}$, а плотность ионно-вакансионной плазмы — $10^{18}\,\text{cm}^{-3}$, то рассчитанная для поля Fmean плотность тока на много порядков превышает наблюдаемую [9]. Это означает, что почти все приложенное к пленке напряжение локализовано в приэлектродных слоях. Что касается встроенного поля F, то оно значительно больше, чем F_{mean}, и при анализе системы „DND-groups-HP“ последнее можно вообще не принимать во внимание.

При оценке F_{mean} данной выше, мы сталкиваемся с принципиальным вопросом физики перовскитов HP, уже затронутой нами в [9]: огромная подвижность галогенов-анионов и сложность фиксации состояния пленки как мемристивной системы при сбросе напряжения. В действительности подвижность анионов в приэлектродных слоях перовскита на много порядков ниже и именно она лимитирует проводимость пленки. Мы вернемся к этой задаче при обсуждении ВАХ пленок HP в разд. 4.

Простейший вариант моделирования профиля потенциала в HP-кластере сводится к построению кривой потенциала через цепочку объемов, занимаемых отдельными атомами. Цепочка должна включать осевые элементы функциональной группы на поверхности DND-частицы и естественное их продолжение в структуру DND-частицы (в одну сторону) и сфероподобную HP-оболочку (в другую). Усредненную кривую потенциала можно построить из уравнения Пуассона, если известны заряды, условно локализованные на атомах цепочки. Условность такой процедуры связана с тем, что распределение заряда в пространстве между ближайшими атомами весьма сложно.

При этом конкретный вид атомов в составе функциональной группы, в DND-частице и в перовските должен быть „знакóм“ данному пакету. С этой точки зрения никаких проблем не возникает с алмазом, легированного традиционными для него легкими примесями (бор и фосфор), и распространенными функциональными группами (гидроки-, карбокси-, амино-группы, эпоксидные мостики). Информацию о распределениях зарядов на атомах этих структур дают полуэмпирические методы квантовой химии, например, в наиболее простом в обращении пакете HyperChem [12], оптимальный в то же время при работе с молекулярными (а не с периодическими) объектами, которыми являются комплексы „DND-частица — перовскит“.

В ряде случаев мы обращались также к пакету Quantum Espresso, использующему методы теории функционала плотности (DFT), содержащему данные о тяжелых атомах перовскита (свинец, бром, цезий), и удобному при работе с периодическими решетками. К сожалению, Espresso не дает информации о распределении зарядов и испытывает трудности при попытке сочетать слишком разные по своей морфологии объекты.

Отметим, что корректное решение краевой задачи второго порядка с двумя нулевыми условиями на нормальную производную на края изучаемой области (HP-кластера как аналога условной элементарной HP-ячейки) построено быть не может. Поэтому мы ограничились рассмотрением отрезка от центра DND к середине отрезка в направлении другой DND, ближайшей к ней (с координатой $r = D/2$), ставили нулевое условие на производную в этой точке ($r = D/2$). Достоверность решения оценивалась тем, что и в глубине DND-частицы (где никакого условия формально не ставилось) кривая потенциала монотонно выполаживается и ее производная близка к нулю. При этом проблем, связанных с формальной некорректностью задачи, не возникало.

Вначале была рассмотрена структура алмаза (наиболее простого для моделирования компонента композита) с нулевой производной потенциала внутри него

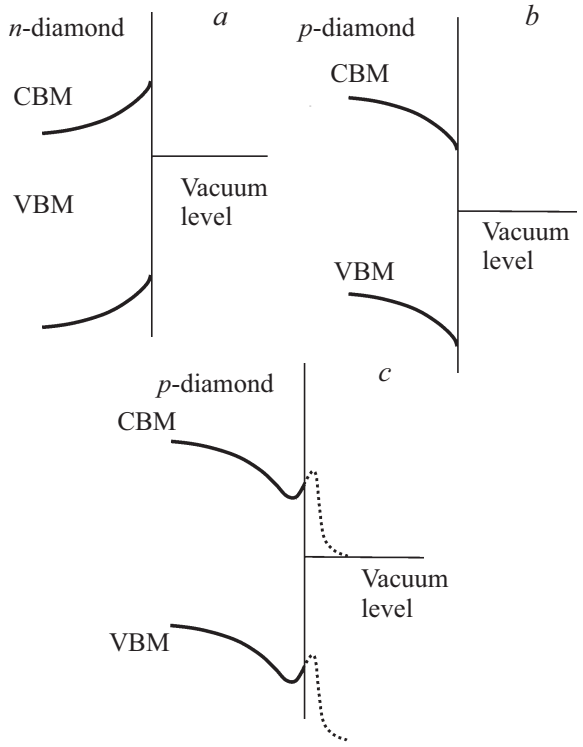


Рис. 3. Традиционные схемы загиба зон на интерфейсе легированного алмаза с вакуумом.

и функциональными группами, открытыми наружу. Так оценивались поля, возникающие на внешней стороне этих групп.

Задача хода потенциала вблизи интерфейса по-разному легированного (или вовсе нелегированного) алмаза тесно связана с актуальными проблемами физики алмаза: отрицательного электронного сродства (NEA — negative electron affinity) и акцепторной проводимости вблизи алмаза, поверхностно легированного водородом, причем оба этих обстоятельства интерпретируются неоднозначно [13,14].

Обычно считается, что профиль потенциала n-легированного полупроводника вблизи интерфейса ведет себя подобно профилю потенциала внутри металла, который препятствует выходу электронов (рис. 3). Для n-алмаза (рис. 3, a) он мало зависит от того, контактирует ли интерфейсный атом полупроводника с адатомом водорода H или кислородом O группы OH. Менее однозначна ситуация с p-легированным полупроводником (будем говорить именно об алмазе). Простейший профиль, показанный на рис. 3, b и обращенный по отношению к кривой a, модифицируется в зависимости от функциональной группы. При контакте с простейшей такой группой — H-адатомом — направление перехода заряда от интерфейсного углерода к адатому указать сложно. Вариант NEA отвечает переходу электрона от водорода к углероду. Если переход идет в сторону водорода, на кривой b появляется дополнительный „клевок“ (рис. 3, c), который и может проявляться как область акцепторной проводимости. Впрочем, причина такой проводимости может состоять в проникновении водорода внутрь кристалла в качестве акцепторной примеси.

При такой неоднозначности удобно обратиться к квановохимическому моделированию и проверить различные варианты. Вначале в рамках полуэмпирического метода AM1 пакета HyperChem были построены алмазные фрагменты, не легированные в объеме, затем — легированные бором либо фосфором в различных слоях (111), параллельных интерфейсу (т. е. в объеме фрагмента). Затем добавлялись внешние атомы: кислородный атом, либо связанный с интерфейсным атомом C, либо соединенный с ним через промежуточный атом водорода. Остальная поверхность алмазного фрагмента, не связанная с FG, была легирована водородом. Для минимизации краевых эффектов нами рассматривался избыточно „толстый“ алмаз — в 4 двойных плоскости атомов (111) с общим количеством атомов около 400.

На вставке рис. 4 показан участок такого алмазного фрагмента, перпендикулярный лучу зрения [111], и кривые изменения средней плотности заряда вдоль линии атомов 0-1-…-5 (жирные точки на вставке рис. 4); последний атом этой цепочки—водород.

В используемой процедуре усреднения заряду ξe, локализованному на атоме, ставилось в соответствие значение на кривой непрерывной плотности заряда. В узловых точках это значение получали делением заряда на табличный объем данного типа атомов. Таким образом, строили полином шестого порядка для второй производной и восьмого — для значения потенциала). Альтернативой является построение последовательности гауссовых функций, размытых вокруг локальных зарядов атомов; этот подход не приводит к принципиальному изменению результатов.

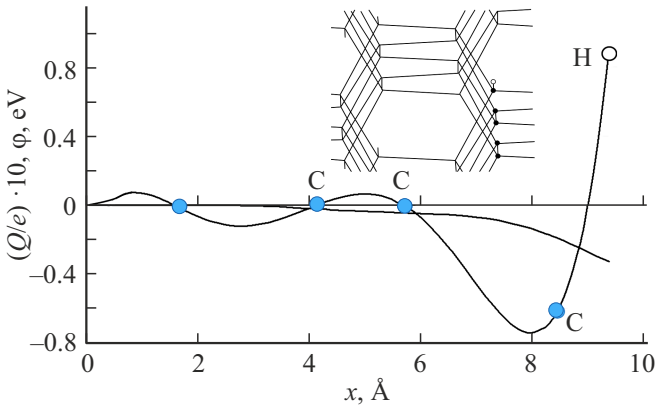


Рис. 4. Профиль второй производной φ'' потенциала и самого потенциала φ на интерфейсе плоскости (111) алмаза с водородным адатомом на „торчащем“ атоме C (φ'' — представлена через условные заряды, локализованные на отдельных атомах). φ'' — осциллирующая кривая, потенциал — монотонная. Направление справа налево по графику отвечает на вставке перемещению снизу вверх.

Видно, что кривая изменения потенциала на рис. 4 качественно вполне соответствует концепции NEA. Напротив, введение *p*-примесного атома (бора) непосредственно на интерфейсе ликвидирует NEA (рис. 5).

Ряд других характерных взаиморасположений внутреннего легирующего атома и фрагментов внешних функциональных групп показаны на рис. 6, 7. Кривые *1* на этих рисунках воспроизводят вторую производную потенциала и сам потенциал на рис. 4. Другие варианты обозначены на кривых цветом кружков. Видно, что при перемещении легирующего атома B „во второй ряд“ двойных алмазных плоскостей (111) монотонно спадающий профиль потенциала (т.е. намек на NEA) можно проследить вдоль нормали, непосредственно не проходящей через легирующий атом (рис. 6, кривые *2* и *3*). Для упрощения построения кривых на рис. 6 считалось, что положения атомов вдоль луча зрения [111] (ось x) на всех кривых одинаковы, что, разумеется, не вполне верно.

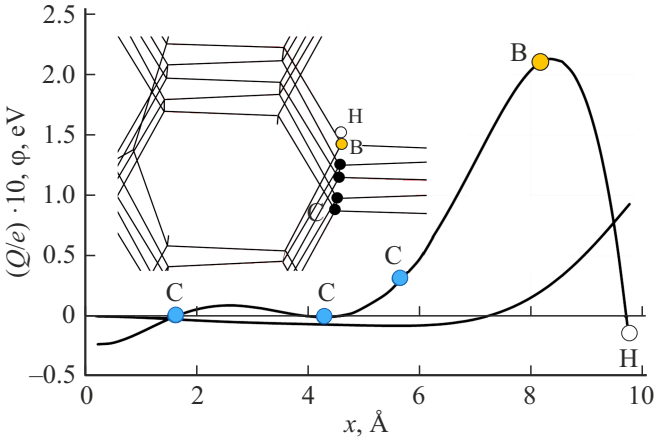


Рис. 5. То же, что и на рис. 4, с одним *p*-легирующим атомом (бор, выделенный желтым) непосредственно на луче зрения.

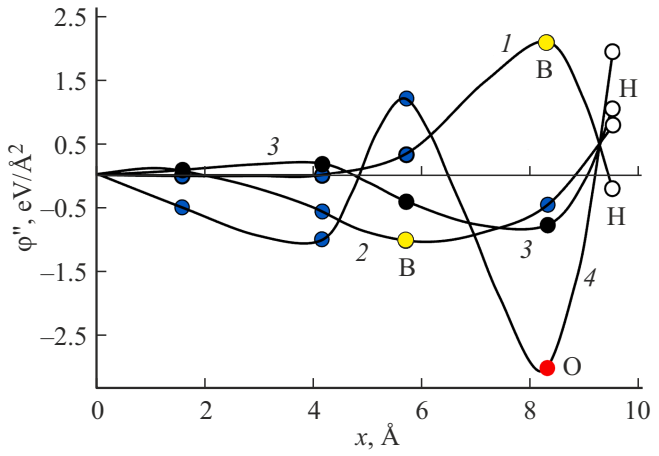


Рис. 6. Изменение второй производной потенциала, полученное интерполированием по зарядам на атомах алмаза (углеродных иил примесных) и атомах функциональных групп, даваемых HyperChem. Кривая *1* воспроизводит кривую *1* на рис. 3; на кривой *2* атом бора перемещен во второй ряд атомов алмаза; *3* — кривая через нормаль, параллельную нормали кривой *2* и не проходящую через атома бора B (желтые): *4* — гидроксильный радикал OH на нелегированном алмазе. Атом O выделен красным.

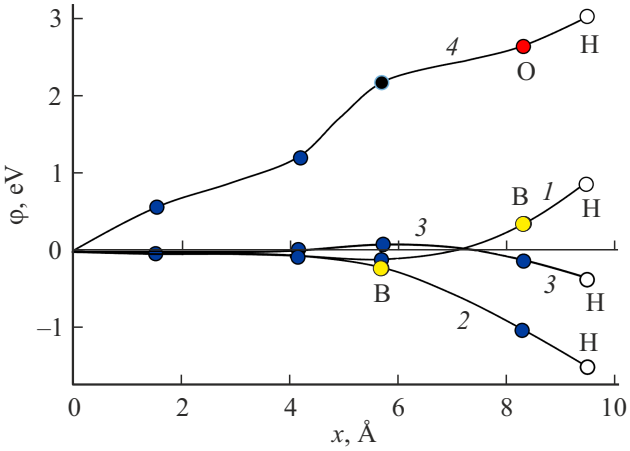


Рис. 7. Изменение потенциала, отвечающие второй его производной на рис. 4. Пояснения на кривых аналогичны рис. 5.

Атом кислорода, соседствующий с интерфейсным атомом углерода в виде фрагмента OH, всегда только пассивирует поверхность алмаза, что хорошо известно из эксперимента — кривая *4* на рис. 5, 6. Ничего не меняет и перемещение кислородного атома на внешнюю по отношению к алмазной наночастице позицию либо внедрение в алмаз донорной примеси — фосфора (соответствующие кривые не показаны).

Изложенные результаты не являются новыми, однако позволяют оценить адекватность построения потенциала по дискретным зарядам, даваемым HyperChem, и процедуры обработки этих данных. Для задачи о перовските из этих результатов наиболее важны величина поля на внешнем по отношению к алмазу конце функциональной группы. Во всех показанных на рис. 6, 7 случаях это поле составляет (0.5–2) V/Å. Ниже оценивается характер изменения этой величины при нагрузке группы с обеих сторон.

3. Моделирование перовскитных наночастиц, структурированных вокруг легированной DND-частицы через функциональные группы на ее поверхности

Как сказано выше, моделирование ансамбля наночастиц гибридного перовскита затруднено из-за атомов тяжелого металла и громоздкости структуры органической составляющей HP-перовскита — метиламмония или формамидия. Но для интерпретации результатов по HP наиболее существен вопрос, насколько на поле поляризации внутри перовскита влияет несим-

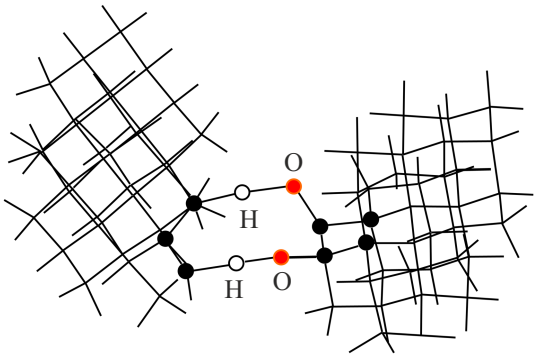


Рис. 8. Две нелегированных наноалмазных частицы, соединенные через функциональную группу OH.

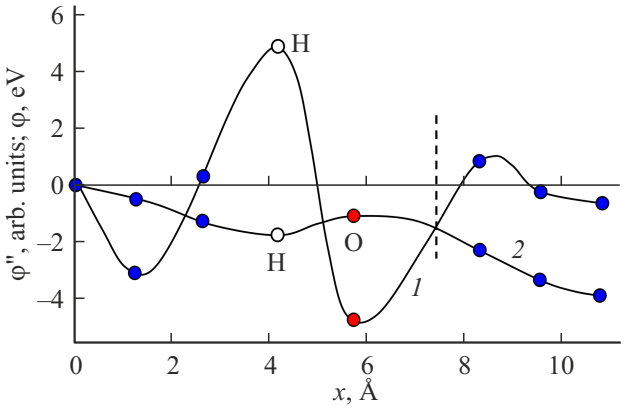


Рис. 9. Изменение второй производной потенциала φ'' (кривая *1*) и потенциала φ (кривая *2*) через функциональную группу и ее продолжения внутри DND-частиц. Пунктир — условная граница правой нелегированной DND-частица.

метричность структуры „DND-частица–функциональные группы–перовскит“ и насколько это поле меняется по сравнению со случаем „свободного конца“ функциональной группы. Поэтому, полагая вначале, что специфика перовскита для качественного рассмотрения может быть непринципиальной, мы заменяли его вначале нелегированным алмазом. Характерное изменение профиля потенциала для этого случая показано на рис. 8, 9. При этом поле между атомом кислорода и интерфейсным атомом правой DND-частицы почти не отличается от такового на внешней стороне функциональной группы цепочки OH, не соединенной ни с чем. Та же тенденция наблюдается и при легировании наноалмазной частицы различными допантами.

Для композитного материала, включающего наноалмазные частицы и структурируемые вокруг него зерна перовскита конфигурация функциональных групп формируется вокруг легированного алмаза при взаимодействии с электрическими полями на его поверхности (являющихся следствием легирования). При этом функциональная группа (например, OH-группа) оказаться обращенной положительным (или отрицательным) зарядом как к наночастице, так и от нее — это зависит от типа легирования. Например, кислород OH-группы может быть соединен с углеродным атомом левой DND-частицы и атомом водорода, относящимся к правой частицы.

При этом формальная валентность водорода нарушается и его связь с правой DND-схожа с донорно-акцепторной связью (далее для краткости — DA). Однако использовавшийся пакет HyperChem „видит“ подобную связь, даже если она не указана формально. Положение атома кислорода можно называть в этом случае внутренним. Напротив, при „внешнем“ положении атома кислорода для свободной частицы DND, не соединенной с другими DND, часть атомов кислорода оказывается соединена между собой DA-связями. При введении изучаемого комплекса „легированный DND-группы“ с нелегированной DND-частицей эти связи должны частично перейти на атомы этой DND-частицы. Таким образом, оптимизация отдельной легированной DND-частицы и двух ND-частиц, соединенных через группы, должны проводиться порознь.

Кроме того, моделирование системы „легированная DND-частица–группа–нелегированная DND-частица“ корректнее, если оно проводится для симметричной системы, включающей две нелегированные DND-частицы по обе стороны от центральной частицы (которая и сама может быть нелегированной) и функциональные группы, „включенные“ навстречу друг другу — рис. 10.

Все рассмотренные варианты представлены в табл. 1. Так как изображения, даваемые HyperChem — весьма блеклые, а перерисовка структуры как целого достаточно трудоемка, мы ограничились условными схемами. Ноль энергии связи для каждого из двух типов рассмотренных групп $-CO$ и NH_2 — отвечает центральной нелегированной DND-частице и данному направлению подключения групп к боковым нелегированным DND-частицам (строки 1, 7 в таблице, относящиеся к CO и NH_2-группам). Противоположные направления подключения групп для той же центральной нелегированной DND-частицы дают иную энергии связи конфигурации (строки 4 и 10 для CO и NH_2-групп, соответственно). Это относится как к ненагруженной центральной DND-частице (столбец 1 во всех строках, энергия $|E_{\text{doped}}^{\text{unloaded}}| - |E_{\text{undoped}}^{\text{unloaded,line1}}|$ для OH-группы или $|E_{\text{doped}}^{\text{unloaded}}| - |E_{\text{undoped}}^{\text{unloaded,line7}}|$ для NH_2-группы), так и к нагруженным — вторые столбцы с энергией $|E_{\text{doped}}^{\text{loaded}}| - |E_{\text{undoped}}^{\text{loaded,line1}}|$ или $|E_{\text{doped}}^{\text{loaded}}| - |E_{\text{undoped}}^{\text{loaded,line7}}|$. Третий



Рис. 10. Две нелегированные DND-частицы, соединенные с центральной, легированной DND-частицей.

Таблица 1. Различные конфигурации связанных DND-частиц

	$\lvert E_{\text{doped}}^{\text{unloaded}}\rvert - \lvert E_{\text{undoped}}^{\text{unloaded,line1}}\rvert$	$\lvert E_{\text{doped}}^{\text{unloaded}}\rvert - \lvert E_{\text{undoped}}^{\text{unloaded,line1}}\rvert$	$\lvert F_{\text{outer}}^{\text{unloaded}}\rvert$	$\lvert F_{\text{outer}}^{\text{loaded}}\rvert$
(C. . . −C) · ·HO−(C− . . . −C. . . −C)−OH· · · (C− . . . −C)	0	0	0.46	0.42
(C. . . −C) · ·HO−(C− . . . −B. . . −C)−OH· · · (C− . . . −C)	−0.4	−0.56	0.63	0.35
(C. . . −C) · ·**HO**−(C− . . . −**P**. . . −C)−**OH**· · · (C− . . . −C)	−1.2	−1.42	1.28	1.23
(C. . . −C)−OH· · ·(C− . . . −C. . . −C)· · ·HO−(C− . . . −C)	0.7	1.05	0.35	0.57
(C. . . −C)−OH· · ·(C− . . . −**B**. . . −C)· · ·HO−(C− . . . −C)	−1.45	−2.15	1.13	1.36
(C. . . −C)−OH· · ·(C− . . . −P. . . −C)· · ·HO−(C− . . . −C)	0.90	1.25	0.24	0.79
	$\lvert E_{\text{doped}}^{\text{unloaded}}\rvert - \lvert E_{\text{undoped}}^{\text{unloaded,line7}}\rvert$	$\lvert E_{\text{doped}}^{\text{unloaded}}\rvert - \lvert E_{\text{undoped}}^{\text{unloaded,line7}}\rvert$	$\lvert F_{\text{outer}}^{\text{unloaded}}\rvert$	$\lvert F_{\text{outer}}^{\text{loaded}}\rvert$
(C−C) · ·HNH_2−(C−. .C. . . −C)−NH_2H· · ·(C− . . . −C)	0	0	0.36	0.4
(C−C) · ·HNH_2−(C−. .B. . . −C)−NH_2H· · ·(C− . . . −C)	−0.33	−0.26	0.53	0.45
(C−C) · ·HNH_2−(C−. .P. . . −C)−NH_2H· · ·(C− . . . −C)	−1.44	−1.32	1.62	1.43
(C−C)−NH_2H· · ·(C− . . . −C. . . −C)· · ·HNH_2−(C−C)	0.56	1.25	0.15	0.5
(C−C)−NH_2H· · ·(C− . . . −B. . . −C)· · ·HNH_2−(C−C)	−1.45	−2.05	1.32	1.16
(C−C)−NH_2H· · ·(C− . . . −P. . . −C)· · ·HNH_2−(C−C)	0.83	1.37	0.24	0.59

и четвертый столбцы указывают на абсолютную величину напряженности электрического поля $|F_{\text{outer}}|$ либо на внешней границе группы, не нагруженной нелегированной DND-частицей ($|F_{\text{outer}}^{\text{unloaded}}|$), либо на границе с этой DND-частицей ($|F_{\text{outer}}^{\text{loaded}}|$ — пунктир на рис. 10). Строки (2-3), (5-6) для OH-группы и аналогичные для NH_2-группы показывают изменения энергии связи для ненагруженных — столбец 1, и нагруженных групп при легировании центральной DND-частицы — столбец 2. Столбцы 3, 4 дают напряженности поля на границах групп.

Общий результат таблицы можно сформулировать так. Максимальную величину энергии связи обеспечивает такое направление присоединения групп, при котором комбинация с загибом потенциала внутри DND-частицы дает чередование положительного и отрицательного зарядов. Например, при *n*-легировании (фосфор), создающим в среднем вогнутость кривой потенциала внутри правого интерфейса центральной легированной DND-частицы вниз (минус), максимум $|E_{\text{bond}}|$ обеспечивается при обращении атома H в OH-группе к DND-частице и кислородом — наружу. При *p*-легировании все происходит наоборот. Этот результат можно считать ожидаемым. Менее очевидно — то, что в этом случае обеспечивается и максимальное приращение в величине электрического поля на границе с нелегированной DND-частицей. На интуитивном уровне это связано, по-видимому, с тем, что две области отрицательного заряда, „включенные“ одна за другой, взаимно ослабляются. Нежелательное же чередование знаков заряда дает результат, мало отличающийся от случая нелегированной центральной DND-частицы. Это относится как к энергии связи системы, так и к величине электрического поля во внешней нелегированной DND-частице — имитаторе перовскита.

В отсутствие легирования DND-частиц центральная частица контактирует как с различными полюсами функциональных групп, так и с группами разного типа. При этом знак электрического поля на границе внешней функциональной группы оказывается не определенным, а его величина — минимальной.

Для понимания специфики перовскита с точки зрения полей, наводимых функциональными группами, был построен минимальный фрагмент решетки, позволяющий присоединить эти группы к центрам перовскитного интерфейса (100). В качестве модельного перовскита был выбран энстатит $MgSiO_3$ — материал, известный в геологии. Перовскит не является для $MgSiO_3$ единственным вариантом кристаллической решетки, но параметры перовскитного варианта известны: $a = 4.780$ Å, $c = 6.902$ Å. Средства HyperChem позволяют тогда ввести координаты приемлемого числа атомов вручную по точкам и использовать их в качестве первого приближения.

Исследуемый кубический фрагмент решетки перовскита $MgSiO_3$ включал восемь (23) элементарных ячеек, т. е. 27 атомов магния, восемь атомов кремния, и 36 атомов кислорода в восьми октантах. Атомы на интерфейсах фрагмента „засчитывались“ за один атом. Таким образом, учитывался 71 атом. Так как все атомы перовскита характеризуются высокой металличностью связей, мы прибегли к опции „Arbitrary valence“, позволяющей сшить фрагмент хотя бы минимальным набором связей — внутри галогеновых октаэдров и между атомами магния, формирующими кубическую ячейку вокруг каждого октаэдра. Примечательно, что атомы кремния, оказавшиеся внутри октаэдров, находили свой положение сами. Идеальная схема ячейки и результат оптимизации полуэмпирическим методом PM3 показаны на рис. 11, *a*, слева.

Таблица 2. Варианты конфигураций связанных DND-частиц с учетом влияния гибридного перовскита

	$\lvert E^{\text{unloaded}}_{\text{doped}}\rvert - \lvert E^{\text{unloaded,line1}}_{\text{undoped}}\rvert$	$\lvert E^{\text{unloaded}}_{\text{doped}}\rvert - \lvert E^{\text{unloaded,line1}}_{\text{undoped}}\rvert$	$\lvert F^{\text{unloaded}}_{\text{outer}}\rvert$	$\lvert F^{\text{loaded}}_{\text{outer}}\rvert$
(C. . . −C) ··HO−(C− . . . −C. . . −C)−OH· · · HP	0	0	0.36	0.40
(C. . . −C) ··HO−(C− . . . −B. . . −C)−OH· · · HP	−0.66	−0.79	0.60	0.31
(C. . . −C)−OH· · ·(C− . . . −C. . . −C)· · ·HO−HP	0.93	1.25	0.54	0.59
(C. . . −C)−OH· · ·(C− . . . −B. . . −C)· · ·HO−HP	−1.25	−1.59	1.10	1.06

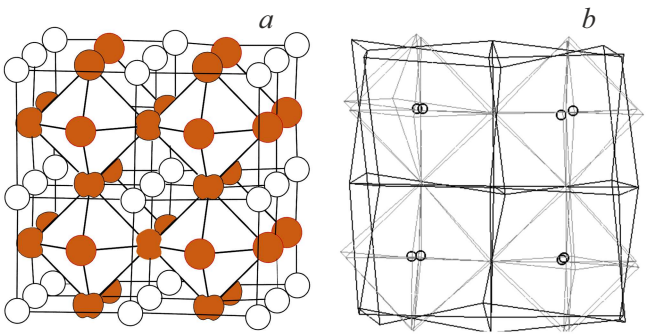


Рис. 11. Идеальный фрагмент решетки энстатита $MgSiO_3$, нарисованный по точкам (слева) и результат оптимизации его геометрии методом PM3 в пакете HyperChem.

Искажение идеальной решетки на рис. 10, *b* весьма невелико и позволяет присоединить к молекуле HP и функциональную группу, и наноалмазную частицу. В большинстве случаев структуру можно было оптимизировать методом PM3.

Ниже приведены данные табл. 2, аналогичной табл. 1, в тех геометриях, которые позволили получить результат.

Видно, что проследить усиление встроенного поля при правильном чередовании знаков зарядов удалось лишь в одном случае (строка 4), который близок к строке 5 предыдущей таблицы. Влияние этого поля на миграцию ионов галогена и положительных вакансий, возникающих в HP, было оценено в п. 2.

4. Вольт-амперные характеристики HP-пленок, структурированных наноалмазами

ВАХ пленок композитного материала, описанные в [1], в основном аналогичны ВАХ, полученным без введения наноалмазного структуратора. Их анализ требует детального рассмотрения стационарного токопереноса в пленках HP, учитывающего такую специфику HP, как легкость выхода галоген-ионов Hal^- из решетки (т. е. малость их энергии активации) и образования при этом пары „вакансия–галоген-анион“ („Vac^+–Hal^-“). Концентрация пар при этом на много порядков превышает концентрацию „обычных“ полупроводниковых носителей — электронов и дырок, достигая величины порядка 10^{18} см$^{-3}$ [8,9]. Детальному изложению токопрохождения в HP, развивающему нашу более раннюю работу [10], будет посвящена отдельная статья. Здесь ограничимся некоторым конспективным изложением полученных результатов.

Существование миграции и анион-вакансионной (далее для краткости — a-v-) проводимости сильно влияет на зонную структуру HP как полупроводника. На рис. 12 золотой электрод (условно — катод) в контакте с HP-пленкой формирует контакт с другим металлом с несколько большей работой выхода. При короткозамкнутых электродах и в отсутствие миграции уровень CBM внутри легированных полупроводников должен приводить к образованию двух барьеров Шоттки с потенциальной ямой между ними (рис. 12, *b*). Однако для этого необходимы свободные электроны или дырки, т. е. легированные HP (концентрация собственных носителей в HP как достаточно широкозонном полупроводнике мала). Можно предположить, что миграция галоген-иона по диагонали октаэдра галогенов (рис. 2), приводящая к образованию пар „вакансия–галоген-ион“ („Vac^+–Hal^-“) [8,9], ведет также и к появлению именно таких „обычных“ носителей — электронов и дырок. Система зон этих носителей, частично попадающих в запрещенную зону HP, зависит от концентрации пар „Vac^+–Hal^-“, т. е. от температуры.

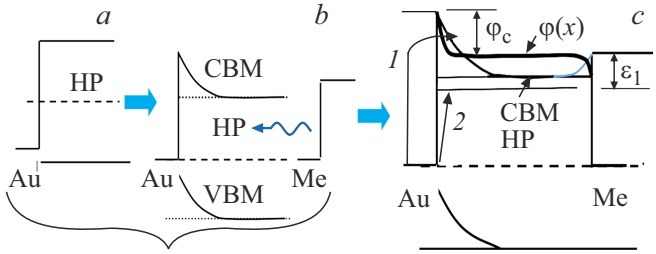


Рис. 12. Схема формирования равновесного уровня CBM при возникновении контактов электродов с галогенидным перовскитом HP. *a* — левого электрода (катода) из Au с HP при их условном сближении; *b* — совокупной структуры HP-Au-Me с правым электродом (Me — металл); *c* — уровни CBM и профиль потенциала $\varphi(x)$, формируемого анион-галогенами и вакансиями.

В то же время при наличии миграции и большого количества пар формируется кривая изменения потенциала (жирная кривая на рис. 12, *c*), аналогичная профилю потенциала в некоторых видах газового разряда (например, термоэмиссионном высокого давления). Однако при малом напряжении на пленке HP эта кривая почти не имеет отношения к переносу тока, так как уровень Ферми металлического катода находится намного ниже профиля потенциала и электроны металла не могут рекомбинировать с положительными вакансиями, подходящими к левой кромке пленки. Действительно, при разности уровней Ферми между металлом и перовскитом $\Delta\varepsilon = 5.1-3.36 = 1.74$ eV (цифры взяты из [15,16] и отвечают галогенидному перовскиту $MAPbI_3$) и комнатной температуре RT термоэмиссия из металла через барьер $\Delta\varepsilon$ ничтожно мала. Легко оценить также и прямое туннелирование сквозь узкий почти прозрачный прикатодный барьер (стрелка 1, рис. 12, *c*) в комбинации с предварительным термическим набором энергии электрона. Если напряжение поперек пленки U делится между прикатодным φ_c и прианодным φ_a поровну (на рис. 12 $U = 0$), каждое из них составляет $\varphi_c = \varphi_a = (U/2 + (A_c - A_a)/2)$, где A_c, A_a — работы выхода катода и анода, соответственно. Тогда ток туннелирования на уровень CBM оценивается сверху величиной $1.1 \cdot 10^7 \cdot \exp(-(\Delta\varepsilon - U/2)/T)$ (если пренебречь разностью работ выхода) и может составить хотя бы 1 nA/см^2 лишь при достаточно большом напряжении на пленке $U = 1.6$ eV. При таком только напряжении и может проявляться a-v ток, какую бы потенциально большую величину он не имел при данной температуре. Профиль потенциала является при этом почти совершенно равновесным.

При большем напряжении электроны начинают проходить сквозь прикатодный барьер, понемногу активируя a-v ток. Переход к такому режиму и смене доминирующего механизма переноса тока проявляется в форме излома ВАХ, но не должен сопровождается скачком, так как при увеличения напряжения на пленке прикатодный барьер (с падением напряжения φ_c на рис. 12, *c*) расширяется и длина туннелирования растет.

Другой механизм, ограничивающий рост a-v тока как доминирующего тока в пленке — резкое снижение подвижности ионов и вакансий в приэлектродных слоях. Механизм такого ограничения сводится к тому, что концентрация вакансий (т. е. отсутствующих галогенионов) в прикатодном слое возрастает в направлении от пленки к левому электроду (катоду) так быстро, что вакансии более не могут возникать.

Интересно проанализировать с этой точки зрения ВАХ пленки HP, структурированной графеновыми наночастицами [17,18], при различных температурах. На кривых на рис. 13, *a*, отвечающих RT, наблюдается слабо выраженное резистивное переключение, и именно при напряжении на пленке $U \sim 2$ V, начиная с которого электроны из металлического катода могут начать туннелировать в тело пленки. При температуре, меньшей на

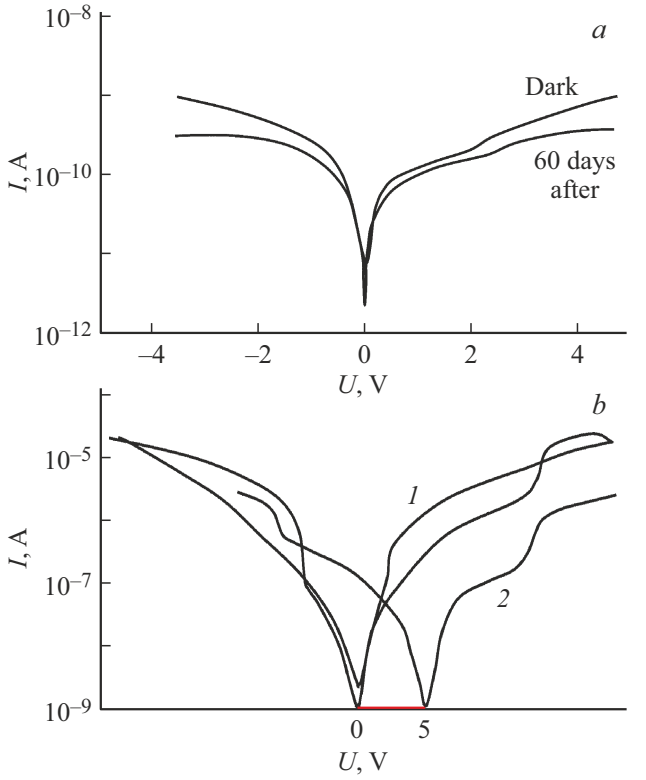


Рис. 13. ВАХ HP, структурированных вокруг *p*-легированных наноалмазов (бор) (*a*), и вокруг композита HP-графен (*b*) при различных температурах: кривая *1* на (*b*) — при RT, кривая *2* — при 220 °C.

80 K (рис. 13, *b*, кривая *2*), это переключение выражено гораздо слабее. Это может означать, что a-v ток не может теперь рассматриваться как неограниченно большой, т. е. его энергия активации галогенов и вакансий много больше T.

Второе резистивное переключение, наблюдающееся при напряжении около 10 V (на рис. 13, *b*), по нашему мнению, не имеет отношения к a-v току и может указывать либо на начало конвективного разбиения движения галогенов и вакансий на ячейки типа ячеек Бенара либо на возникновение проволочек.

Отметим, что поликристалличность структуры HP почти ничего не меняет в приведенных рассуждениях, как будет показано в более детальном рассмотрении.

Заключение

Было проведено моделирование гибридной перовскитной пленки, модифицированной наноалмазами детонационного синтеза для улучшения стабильности перовскита. Оно ставило целью объяснить ряд экспериментальных особенностей по сравнению с немодифицированной пленкой.

В поисках механизма восстановления дифференциальной проводимости гибридной пленки мы проана-

лизировали структуру электрических полей кластеров, формирующихся вокруг наноалмазов. Пути миграции анион-галогенов в потенциальном рельефе кластеров выявили наличие иерархии характерных времен — малые времена обеднения путей анион-галогенами и времена пополнения этих путей, причем последние оказываются очень большими, превращая ямы в резервуар длительного хранения галогенов и обеспечивая частичное восстановление структуры перовскита на больших временных интервалах. Существенно, что достаточно регулярная картина ям и холмов, обеспечивающая хорошо разделенные во времени спад и восстановление проводимости, явно выражена лишь в условиях *n*- или *p*-легирования DND-частиц традиционными допантами алмаза — бором и фосфором. В этом случае моделирование, учитывающее взаимовлияние полей допантов внутри наноалмазов и характерных функциональных группа на периферии наноалмазов, указывает на наибольшее увеличение величины энергии связи именно при определенном типе легирования.

Предложена, далее, интерпретация небольшого скачка тока в форме резистивного переключения на ВАХ модифицированного перовскита при напряжении около 1.5−2 V. Скачок связан с переходом от электронного токопереноса по разрешенным состояниям внутри запрещенной зоны перовскита к туннелированию электронов с катода через узкий прикатодный барьер, создаваемый плотной плазмой галоген-ионов и положительных вакансий на катодном интерфейсе

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] G.V. Nenashev, A.N. Aleshin, N.I. Alekseev, M.S. Dunaevskiy, V.Yu. Dolmatov. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **36**, 1498 (2025).
[2] D.N. Jeong, J.M. Yang, N.G. Park. Nanotechnology **31**, *15*, 152001 (2020).
[3] S. Liu, J. Zeng, Q. Chen, G. Liu. Front. Phys. **19**, *2*, 23501 (2024).
[4] P. Wang, X. Bai, C. Sun, X. Zhang, T. Zhang, Y. Zhang. Appl. Phys. Lett. **109**, *6*, 063106 (2016).
[5] Г.А. Смоленский. УФН **62**, *1*, 41 (1957).
[6] S. Yoon, Y. Kim, T. Dang, H.J. Choi, B. Park, J. Eom, H. Song, D. Seol, Y. Kim, S. Shin, J. Nah. J. Mater. Chem. A **4**, *3*, 756 (2016).
[7] R.S. Muddam, L.K. Jagadamma. J. Mater. Chem. C **13**, *21*, 10488 (2025).
[8] A. Walsh, D.O. Scanlon, S. Chen, X.G. Gong, Su-H. Wei. Angew. Chem. **54**, *6*, 1791 (2015).
[9] T. Leijtens, S.D. Stranks, G.E. Eperon, R. Lindblad, E.M. Johansson, I.J. McPherson, H. Rensmo, J.M. Ball, M.M. Lee, H.J. Snaith. ACS Nano **8**, *7*, 7147 (2014).
[10] Н.И. Алексеев, А.Н. Алешин. ФТТ **66**, *3*, 377 (2024).
[11] Н.И. Алексеев, В.В. Лучинин. Электроника алмаза. Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург (2019). 144 с.
[12] HyperChem. Computational Chemistry, Hypercube Inc. Publication HC50-00-03-00 (1996).
[13] I.L. Kraisky, V.M. Asnin. Appl. Phys. Lett. **72**, *20*, 2574 (1998).
[14] D. Takeuchi, M. Riedel, J. Ristein, L. Ley. Phys. Rev. B **68**, *4*, 041304 (2003).
[15] М. Насируддин, М. Василопулу. Глобальная энергия **29**, *1*, 21 (2023).
[16] Э.И. Батталова, С.С. Харинцев. Оптика и спектроскопия **131**, *11*, 1495 (2023).
[17] Д.В. Амасев. Фотоэлектрические явления в тонких пленках гибридных металлорганических перовскитов на основе $CH_3NH_3PbI_{33}$. Дисс. к.ф.-м.н. Москва, 2023.
[18] G.V. Nenashev, A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, V.N. Petrov. Solid State Commun. **348**, 114768 (2022).

Редактор В.В. Емцев