

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

Н.И. Алексеев, А.Н. Алёшин, Н.Н. Жогаль, Г.В. Ненашев,
Д. Хункай

Detonation nanodiamond (DND) \leftrightarrow ultradispersed diamond (UDD)

Applications

Lapping and Polyshing

Additive to engine oils (e.g. ADDO);

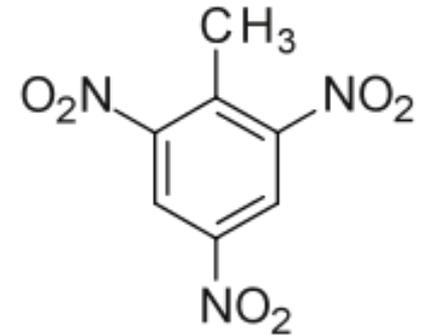
Dry lubricants for metal industry (Drawing of W-, Mo-, V-, Rh-wires)

Reinforcing fillers for plastic and rubber, to modify the mechanical and thermal properties

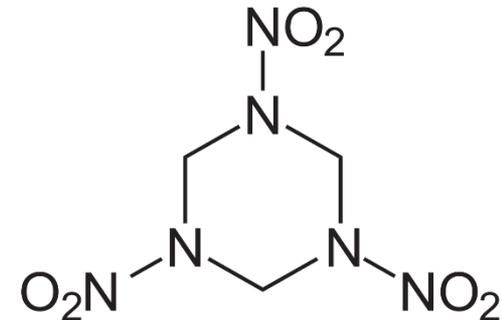
Thermal fillers for plastic and rubber, to create thermally conductive but electrically insulating materials for electronics);

Additives to electroplating electrolyte (e.g. DiamoSilb, DiamoChrom, Carbodeon uDiamond)

shuttle chemotherapy drugs to cells without producing the negative effects of today's delivery agents. Clusters of the nanodiamonds surround the drugs ensuring that they remain separated from healthy cells, preventing unnecessary damage; upon reaching the intended targets, the drugs are released into the cancer cells



Trinitrotoluene (TNT)



Cyclo-tri-methylene trinitra

Detonation nanodiamond (DND) What do they look like

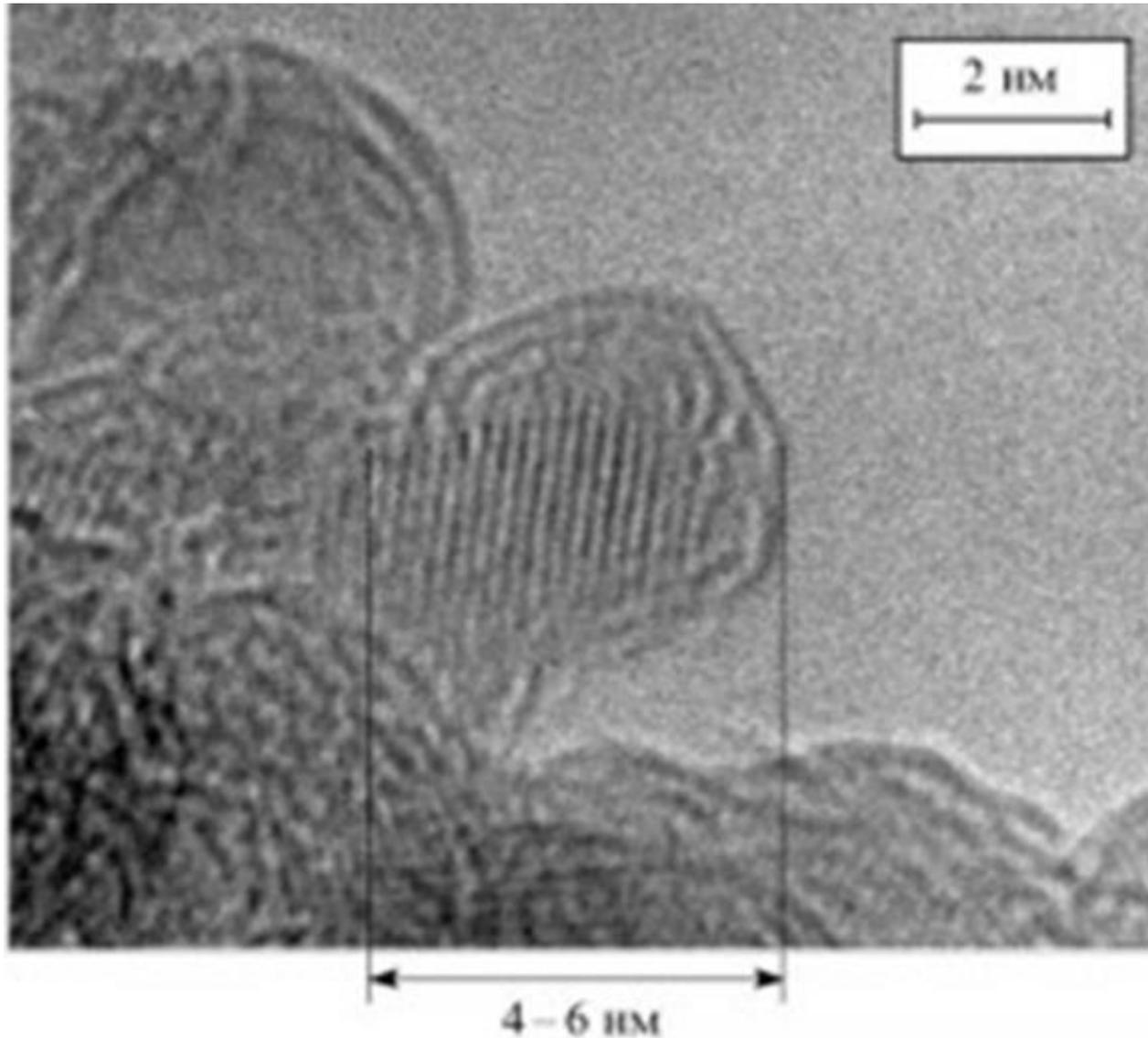


Схема групп на периферии детонационного наноалмаза

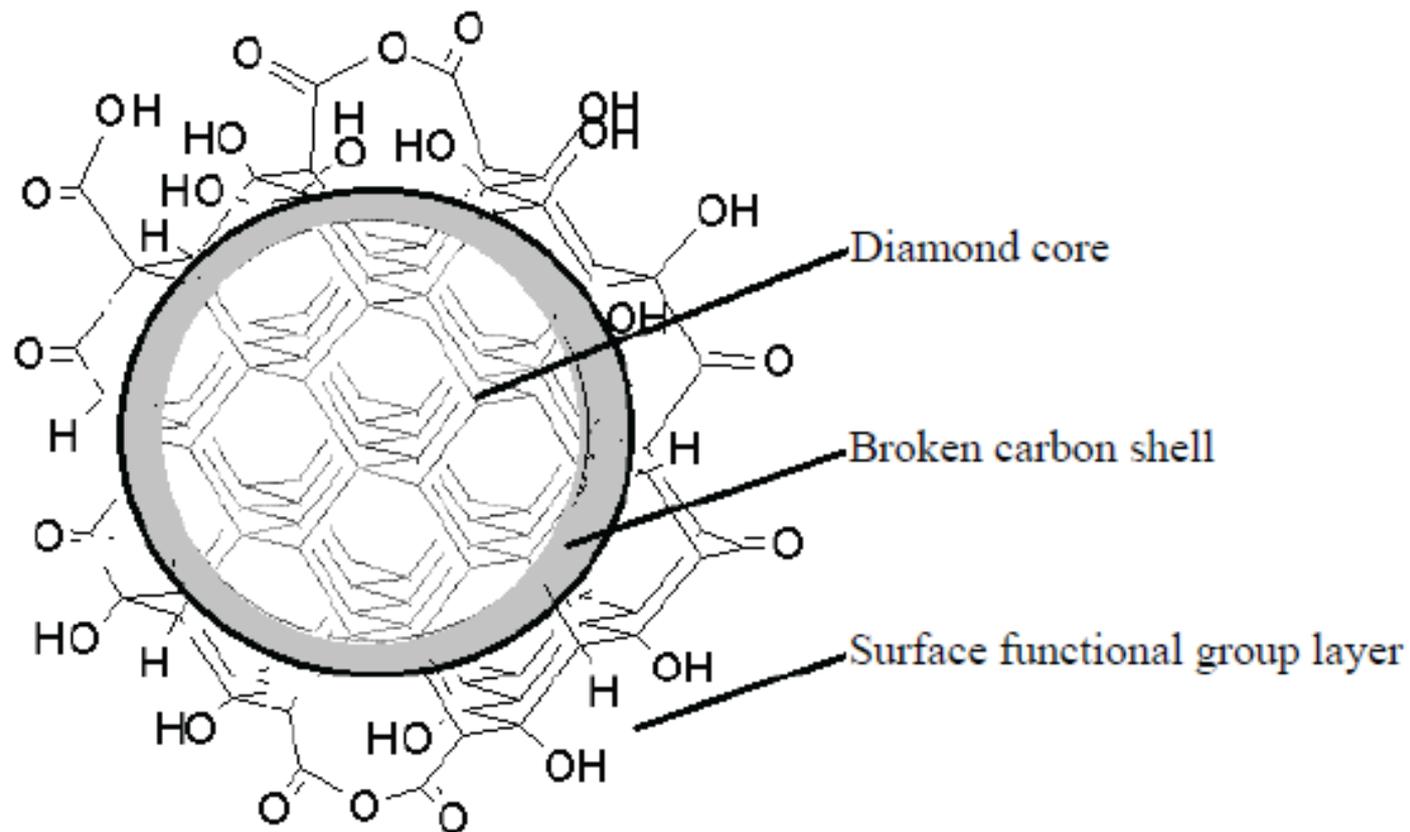


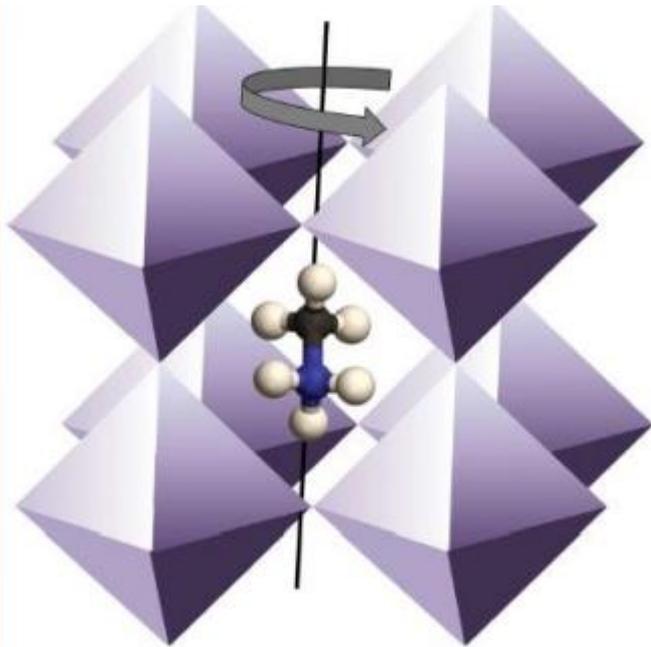
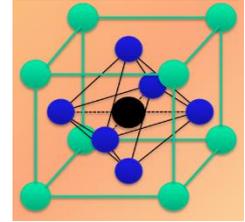
Fig. 5. Possible model of the structure of the primary particle of DND [5, 8]

Hybrid metal-organic perovskites(MA) PbX₃,

Cub lattice (MA)

Cub lattice of lead,

Tetr of halogens with tetrahedron centers on the lead ions.

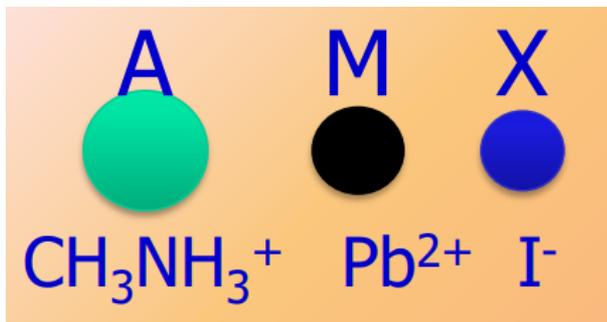


Interest in perovskites (Inorg or Hybrid) specific for their operation in SE:

- high absorption coefficient in Vis-
- relatively low cost,

- low exciton binding energy (important for e-h separation

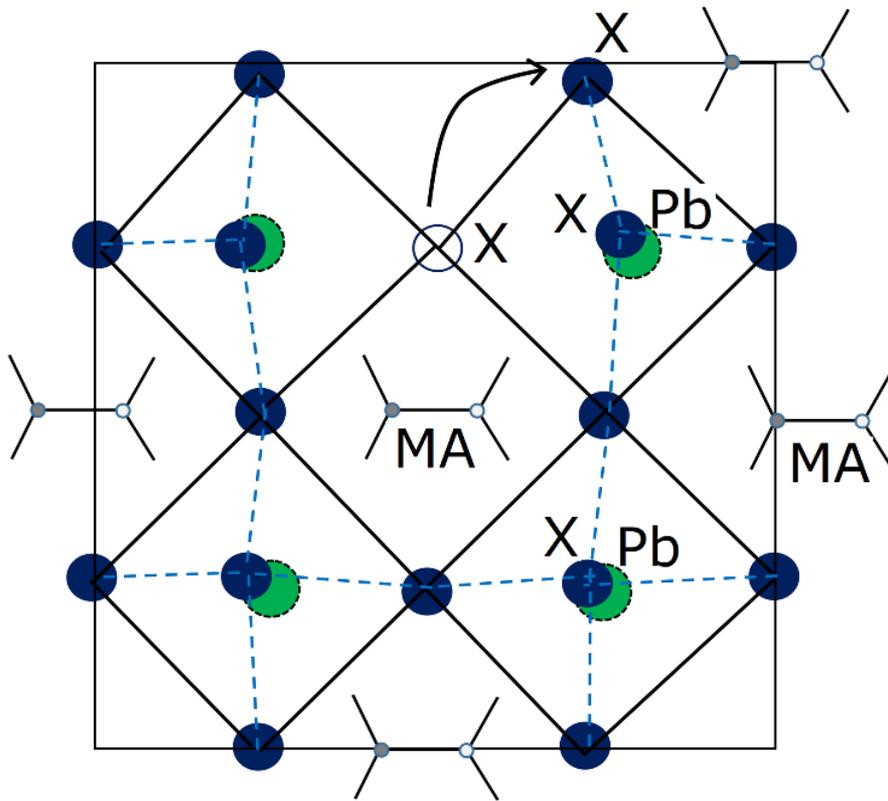
- long diffusion length of charge carriers



«Аномалии» гибридного перовскита

7

The main feature is extremely low concentrations of “ordinary” carriers - electrons and holes - at the level of $(10^9-10^{13}) \text{ cm}^{-3}$ and
- very low energies of formation of lattice defects (and equally extremely high concentrations of dominant ions $(10^{18}-10^{20}) \text{ cm}^{-3}$)



The dominating motive for the migration of lattice components in perovskites $(\text{MA})\text{PbX}_3$ is the movement of halogen X ions along the faces of the halogen tetrahedron.

Migration of halogen ions is the bane of halide perovskites
 With migration activation energy of (0.2 - 0.5) eV high concentrations of ions and vacancies are inevitable

Concentration of charged halide ions and charged vacancies

$$\frac{N_{\text{CeI}^+_{-1}(\text{vac}^-)} N_{\text{CeI}^-_{+1}}}{(N_{\text{CeI}^0_0})^2} \sim \frac{Q_{\text{trans}}}{Q_{\text{start}}} \exp\left(-\frac{E_{\text{trans}}}{T}\right), E_{\text{trans}} \sim (0.2 - 0.5) \text{ eV}, N_{\text{CeI}^-_{+1}} > 10^{18}$$

Halogen mobility

$$w \sim \frac{T Q^*}{h Q_0} \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right) \left(\exp\left(\frac{F\Delta}{T}\right) - \exp\left(-\frac{F\Delta}{T}\right) \right) \sim \frac{2F\Delta}{h} \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right)$$

$$v = w \frac{2F\Delta^2}{h} \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right); \mu_x = \frac{v}{F} \sim \frac{2\Delta^2}{h} \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right)$$

Halogen mobility μ_x - at the level of units $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$

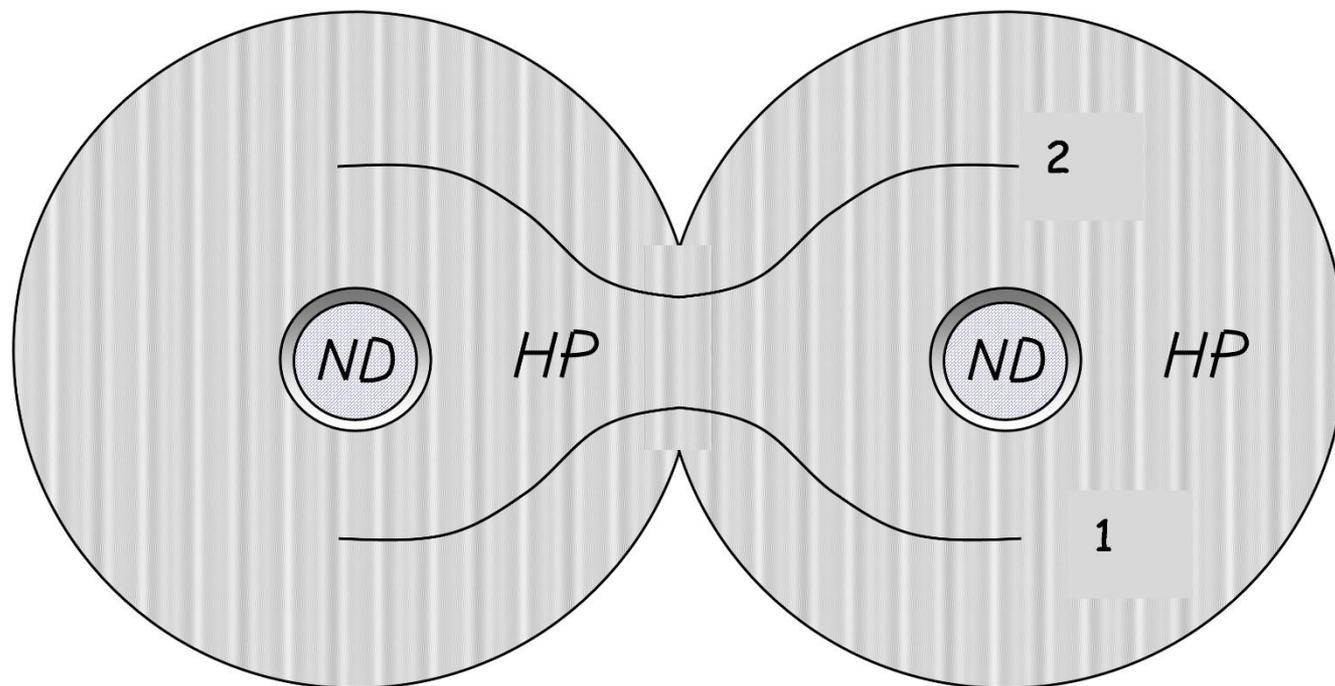
Current density with $\mu=1 \text{ cm}^2/\text{Vs}=10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$

Thickness of 200 nm; $U=1 \text{ V}$ ($F=5 \times 10^6 \text{ V/m}$)

$N=10^{24} \text{ m}^{-3}$

$J=10^{24} \times 1.6 \times 10^{-19} \times 5 \times 10^6 \times 10^{-4} = 8 \times 10^5 \text{ A/m}^2 = 80 \text{ A/cm}^2$

Стартовая идея - **встроенное поле внутри НР**, наведённое легированием алмазных наночастиц и функциональными группами на их поверхности

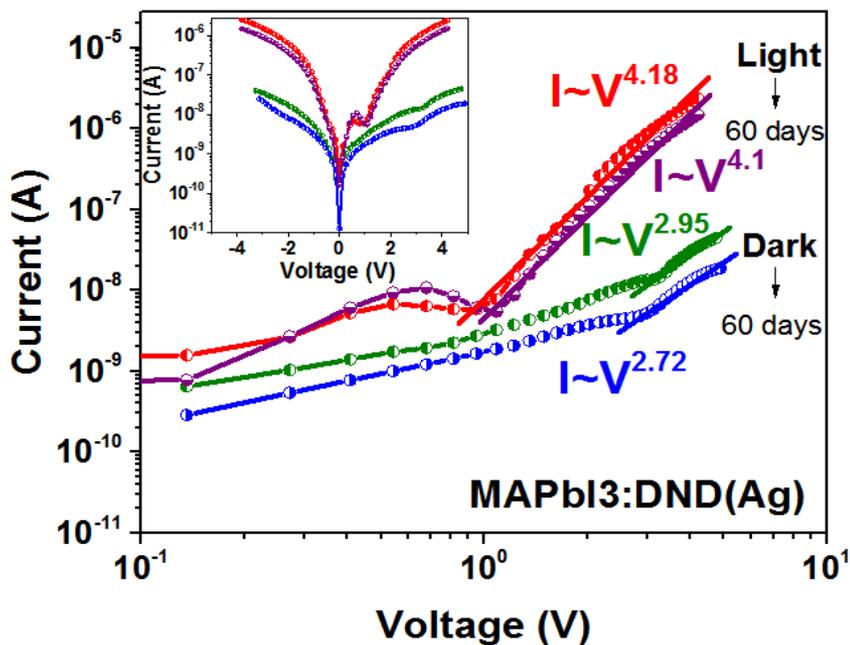
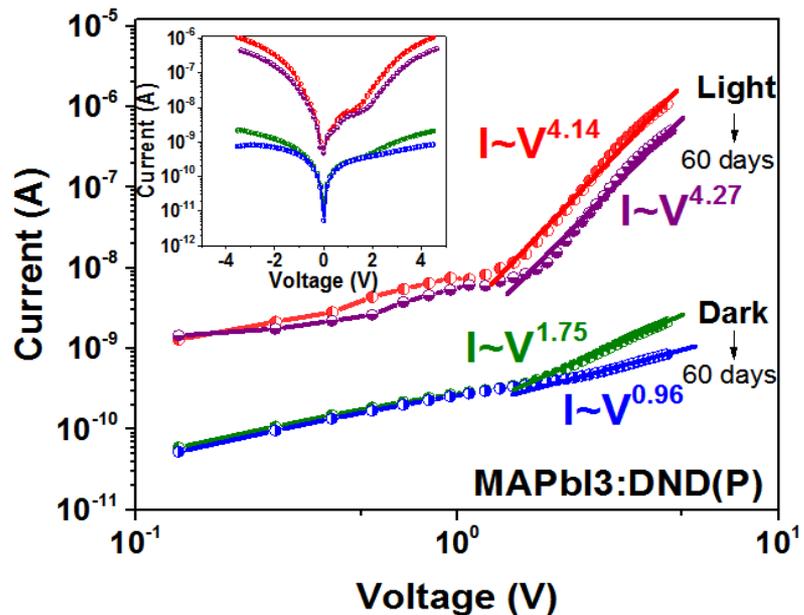
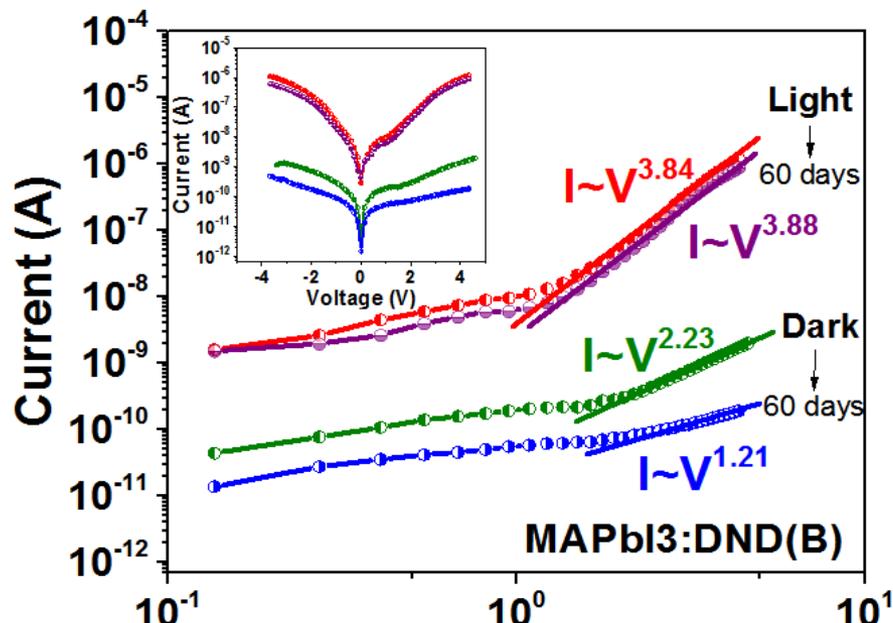
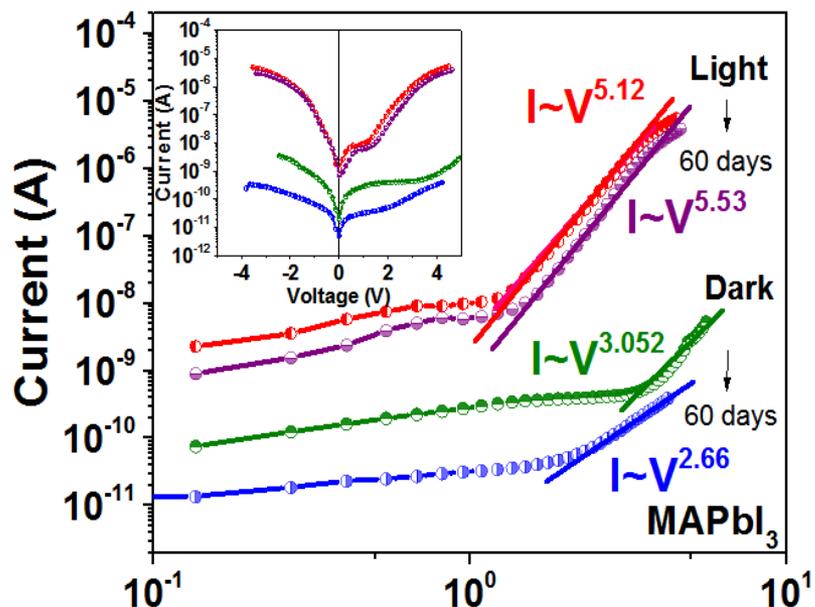


Но какова его величина?

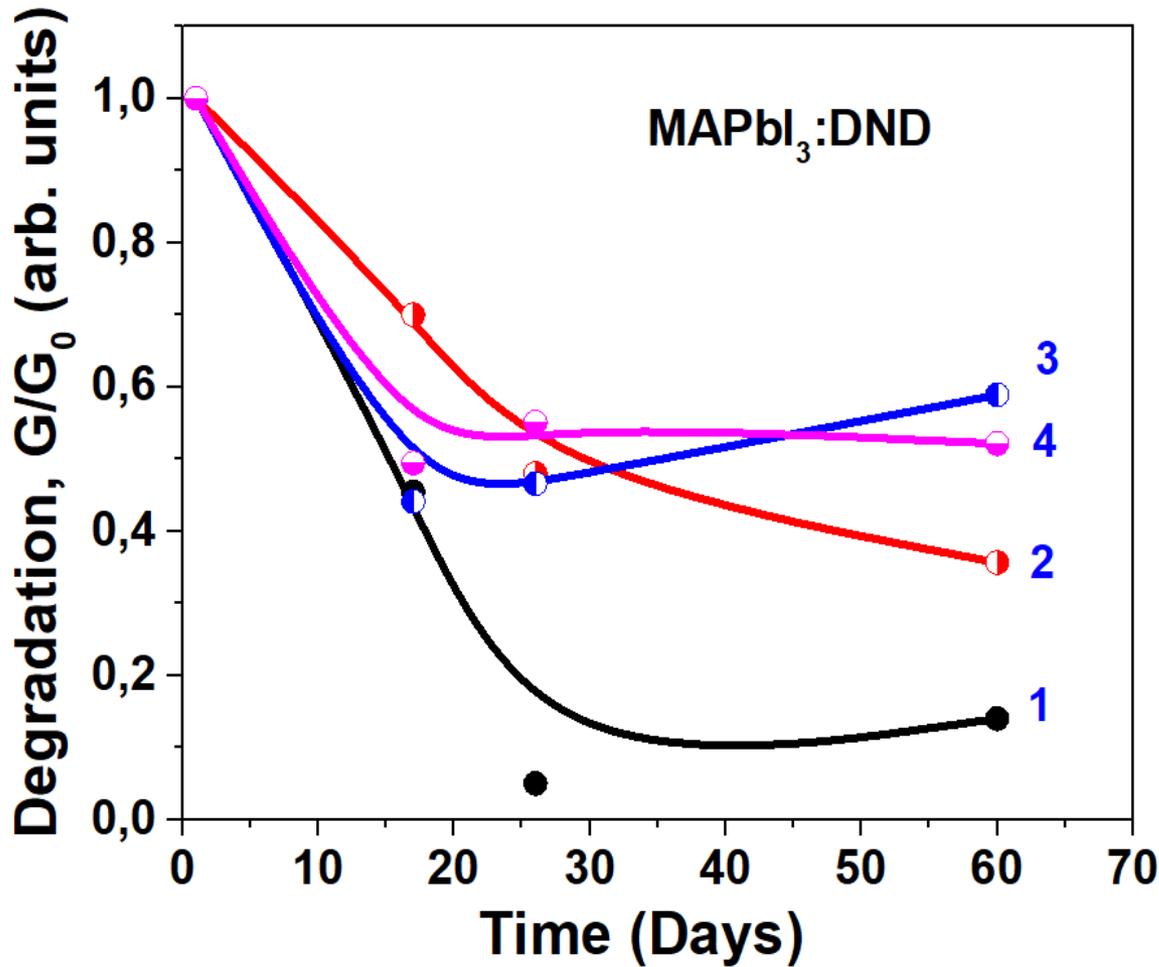
Пропись технологии получения плёнки HP, модифицированного DND

Порошок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ растворяли в DMF,
добавляли 1 wt.% DB DND (diamond blend)
раствор перемешивали 10 min на US $f \sim 20$ kHz.
полив раствора на гибкие PET (polyethylene
terephthalate) подложки с ITO контактами
расстояние между контактами 200 мкм.
сушка при 100°C 20 min в атмосфере инертного бокса.
Толщина плёнок — 1 μm .

ВАХ плёнки HP, модифицированного DND

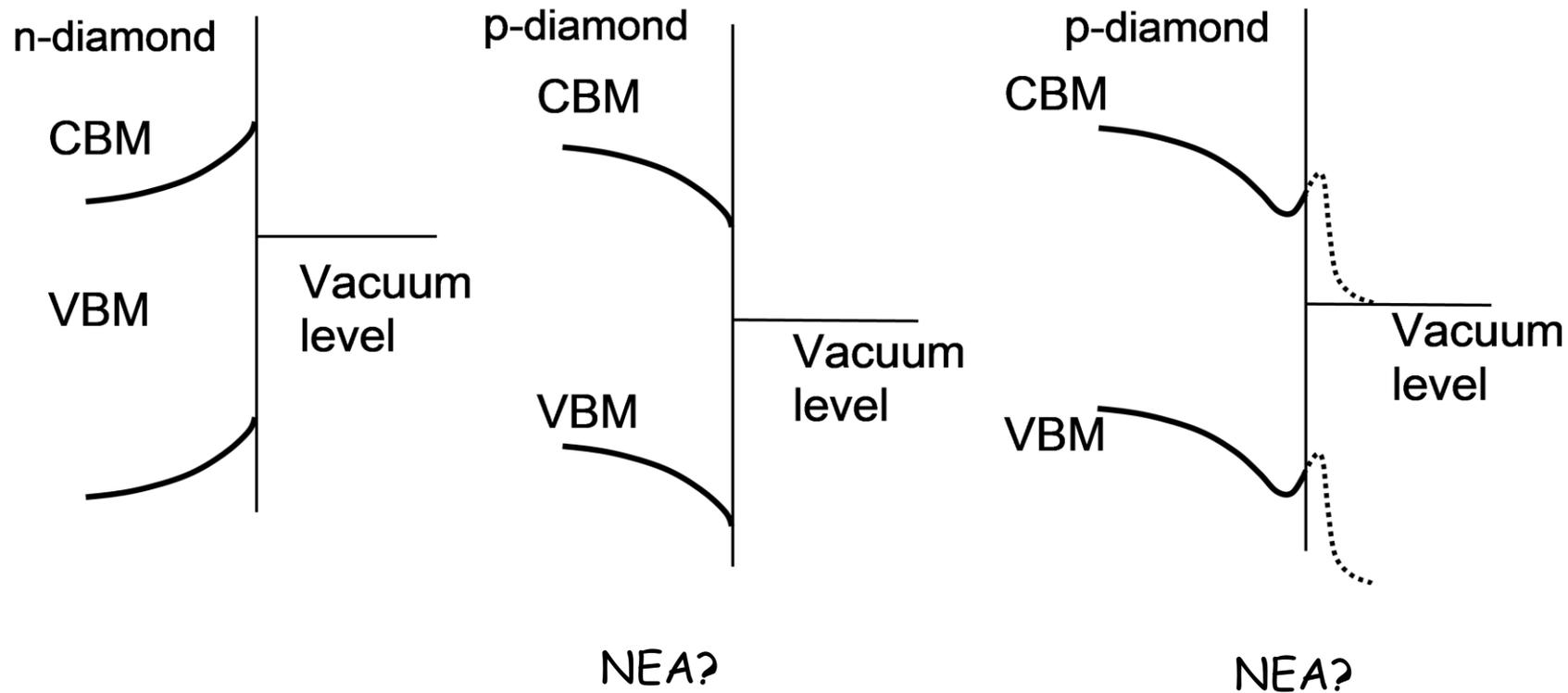


Дифференциальная проводимость плёнки HP, модифицированного DND

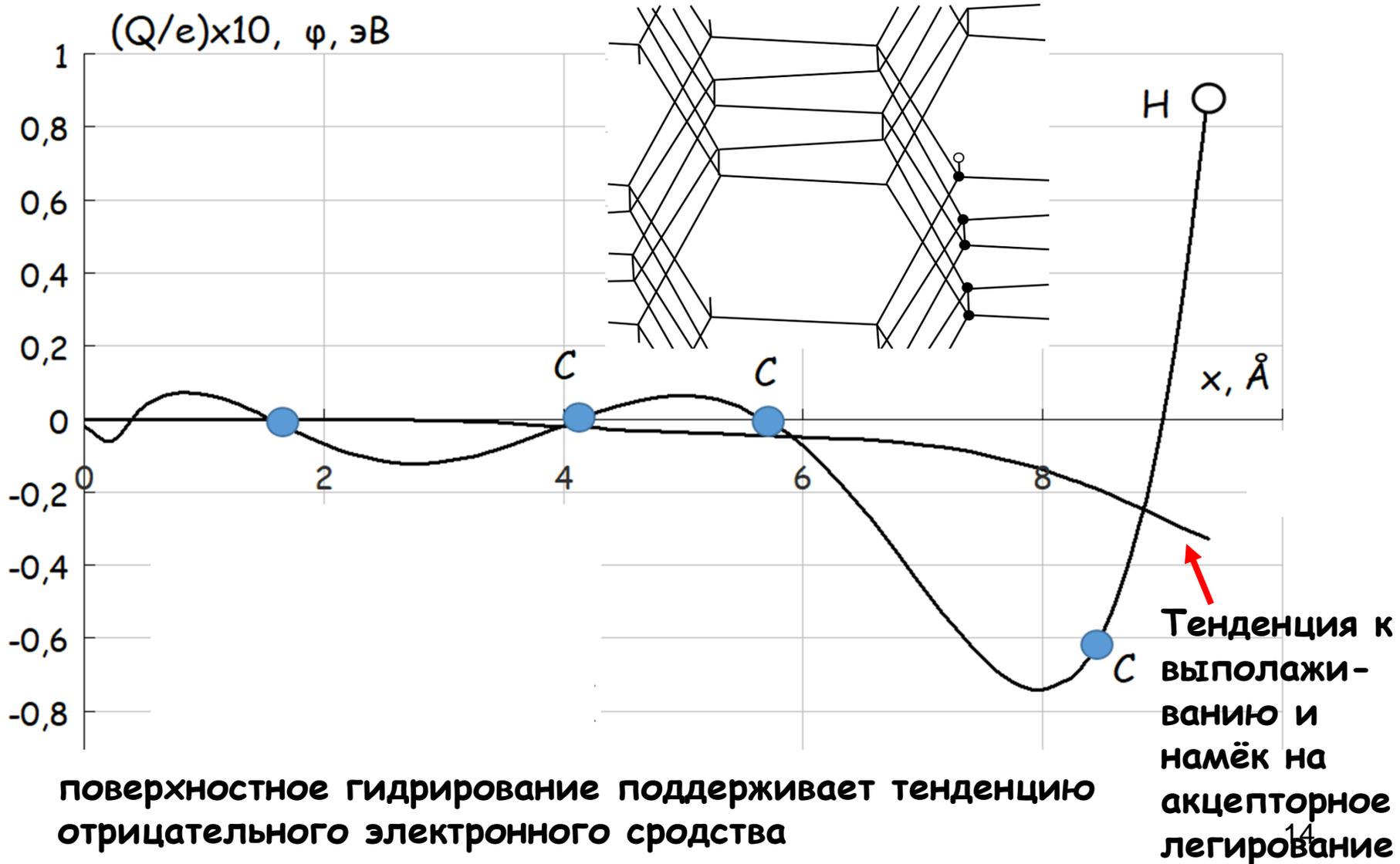


1—MAPbI₃, 2 - MAPbI₃:DND(B), 3 - MAPbI₃:DND(P), 4 - MAPbI₃:DND(Ag)

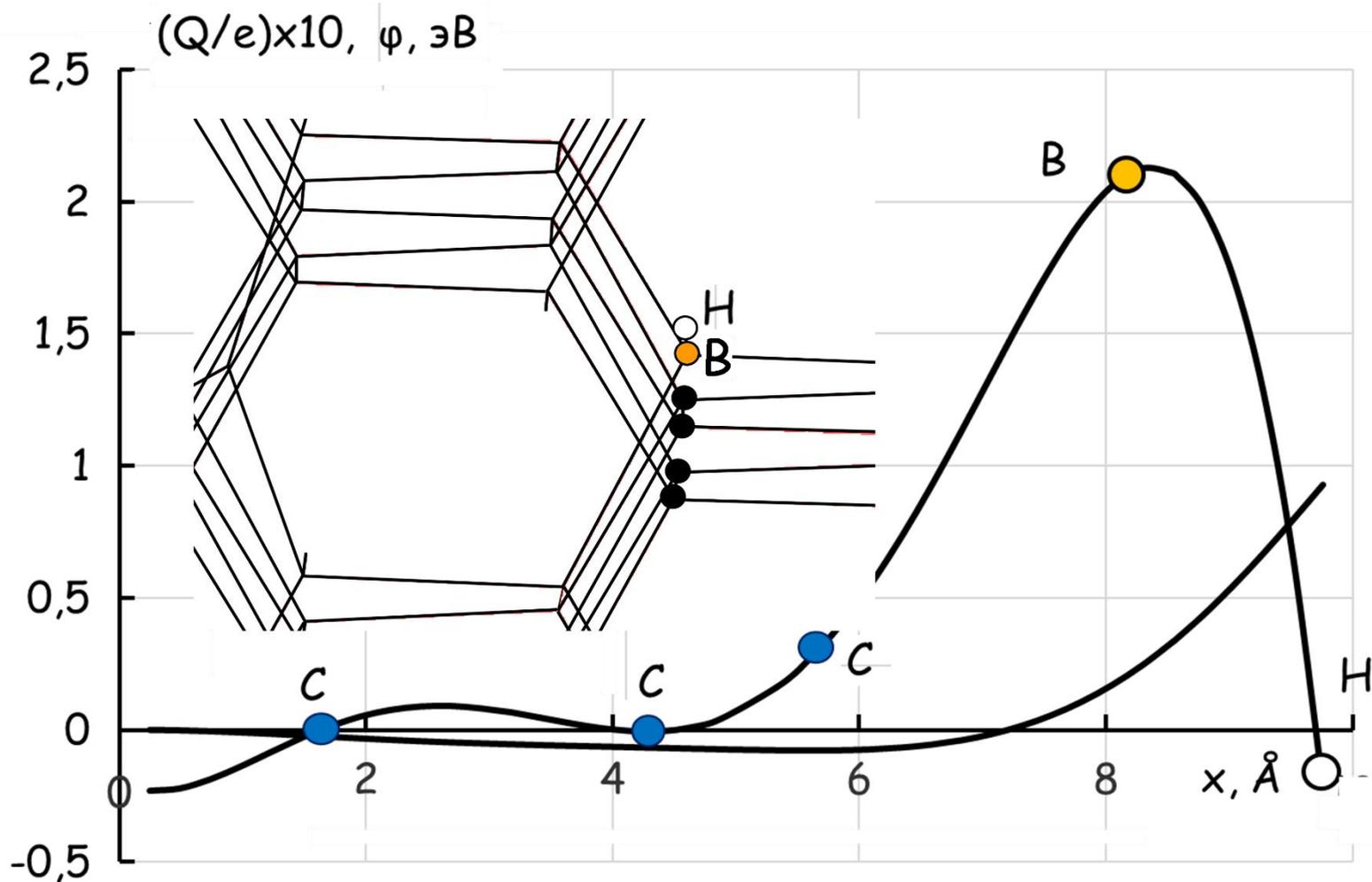
Поле вблизи алмазного интерфейса в зависимости от его легирования и привитых функциональных групп



Только поверхностное легирование водородом

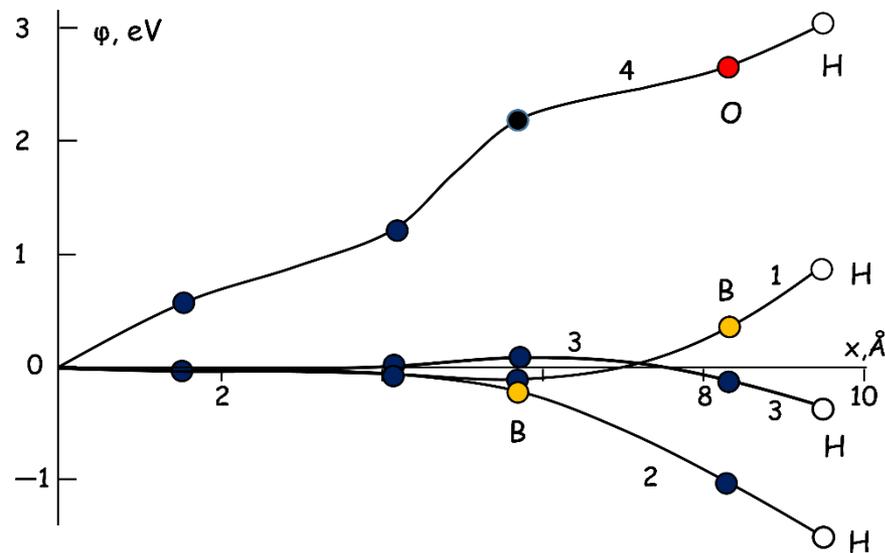
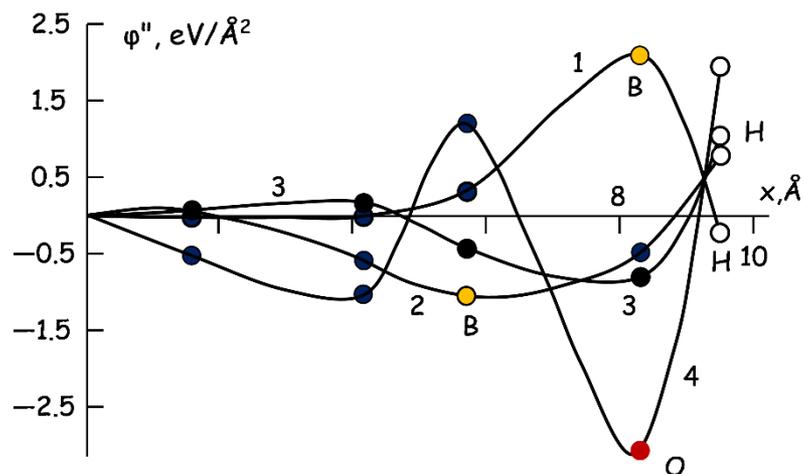


Один р-легирующий атом (бор) непосредственно вдоль луча зрения (она же - линия изменения потенциала)



Введение р- примесного атома (бора) непосредственно на интерфейсе ликвидирует NEA

Разные группы и разные варианты объёмного легирования



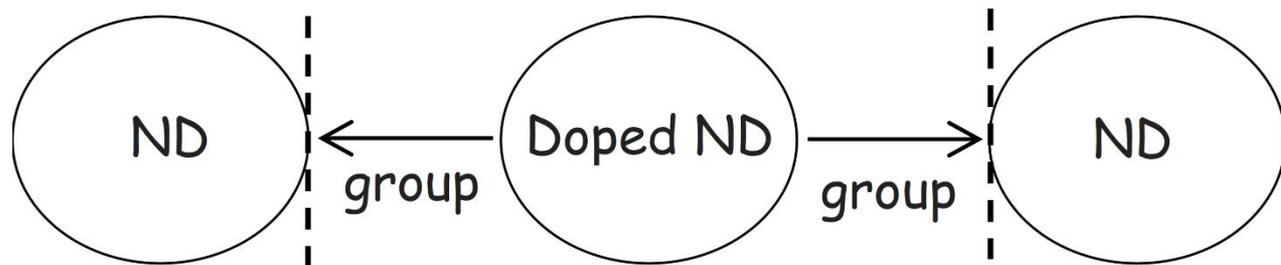
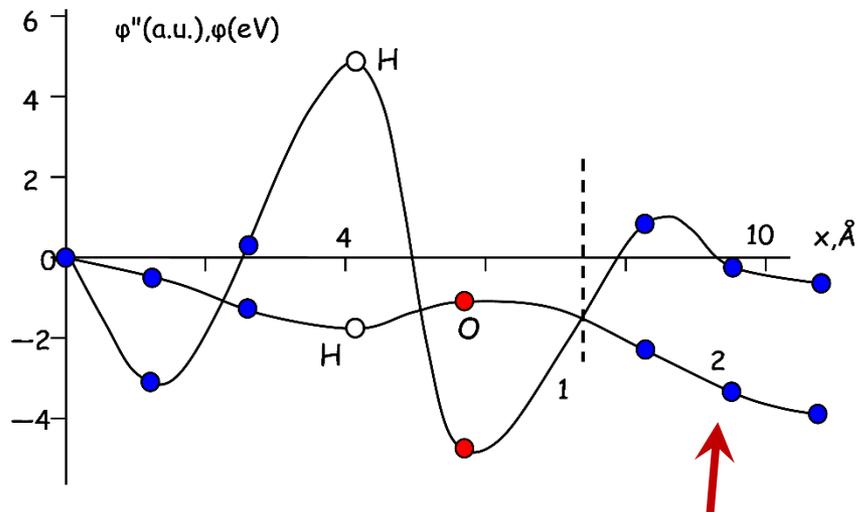
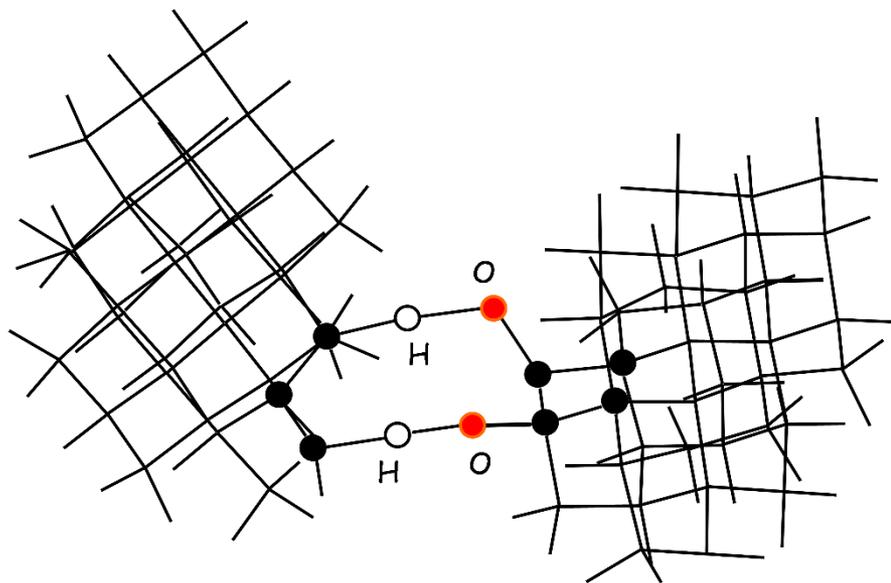
1 воспроизводит предыдущий рисунок— нет NEA ;

2—атом бора перемещён во второй ряд атомов алмаза— может быть NEA

3- кривая через нормаль, параллельную нормали 2, но не проходящую через атома бора В (желтые)

4- гидроксильный радикал ОН на нелегированном алмазе. Атом О выделен красным— нет и намёка на отрицательное сродство

Оба алмаза не легированы. Есть только функциональная группа ОН.
 Далее варьировали легирование левого алмаза и направление
 разворота функциональной группы

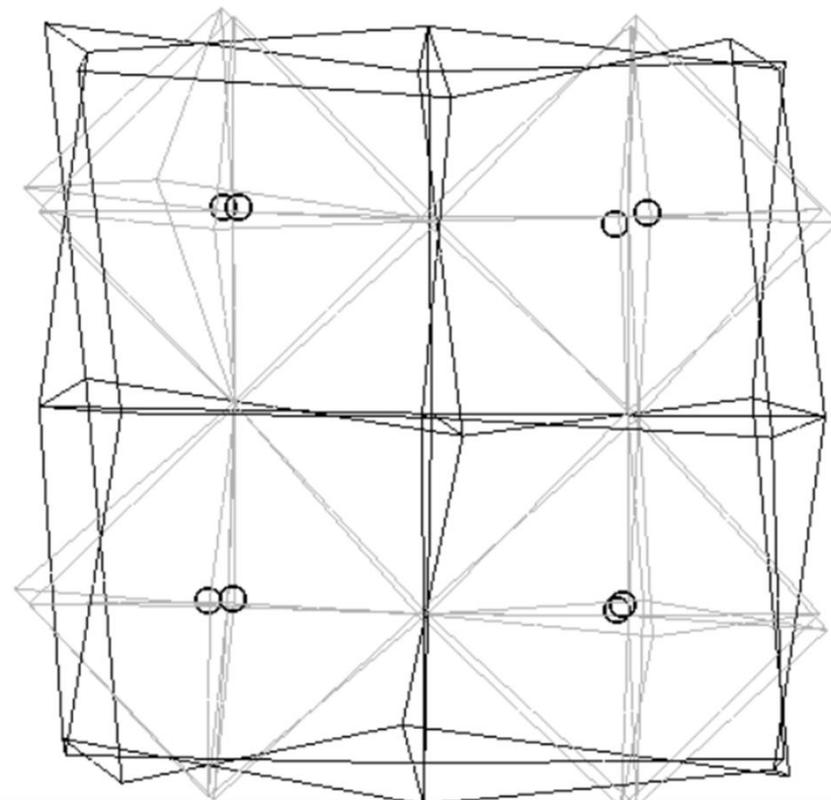
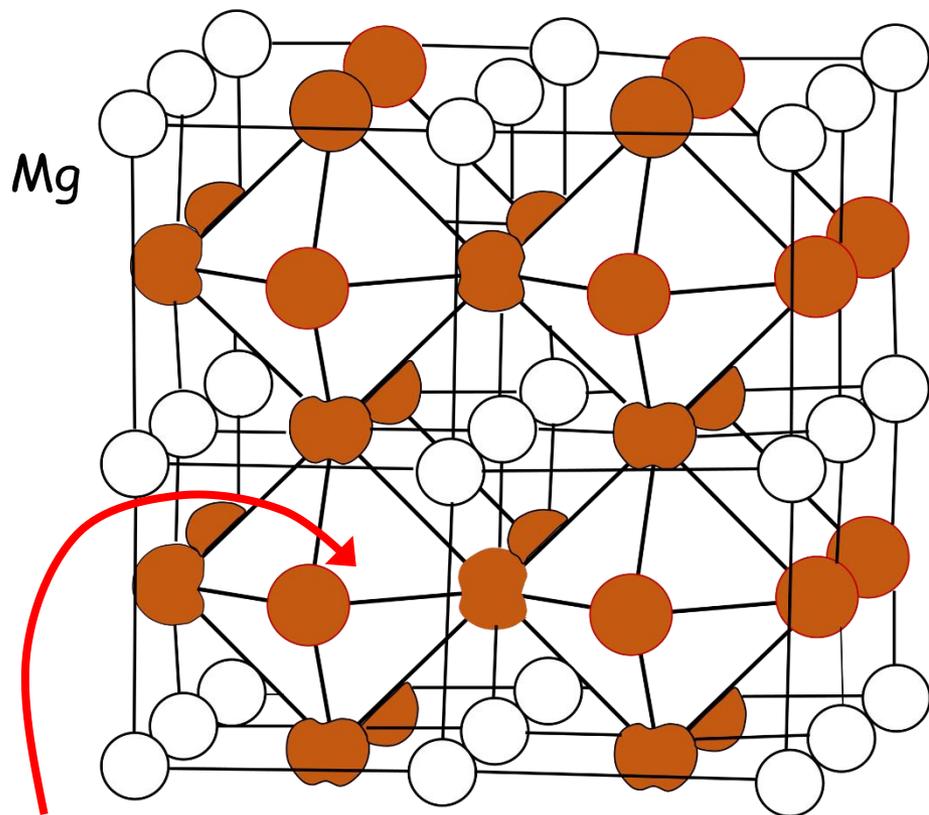


Внутри правого
 алмаза,
 моделирующего НР,
 есть потенциальная
 яма

Энергии связи и поля' на кромках нелегированного алмаза, имитирующего HP

Нагруженные группы	$ E_{\text{doped}}^{\text{unloaded}} - E_{\text{undoped}}^{\text{unloaded, line1}} $	$ E_{\text{doped}}^{\text{unloaded}} - E_{\text{undoped}}^{\text{unloaded, line1}} $	$ F_{\text{outer}}^{\text{unloaded}} $ V/Å	$ F_{\text{outer}}^{\text{loaded}} $ V/Å
(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
	$ E_{\text{doped}}^{\text{unloaded}} - E_{\text{undoped}}^{\text{unloaded, line7}} $	$ E_{\text{doped}}^{\text{unloaded}} - E_{\text{undoped}}^{\text{unloaded, line7}} $	$ F_{\text{outer}}^{\text{unloaded}} $	$ F_{\text{outer}}^{\text{loaded}} $
(C—C)··HNH ₂ —(C—..C...—C)—NH ₂ H··(C—...—C)	0	0	0.36	0.4
(C—C)··HNH ₂ —(C—..B...—C)—NH ₂ H··(C—...—C)	—0.33	—0.26	0.53	0.45
(C—C)··HNH ₂ —(C—..P...—C)—NH ₂ H··(C—...—C)	—1.44	—1.32	1.62	1.43
(C—C)—NH ₂ H··(C—...—C...—C)··HNH ₂ —(C—C)	0.56	1.25	0.15	0.5
(C—C)—NH ₂ H··(C—...—B...—C)··HNH ₂ —(C—C)	—1.45	—2.05	1.32	1.16
(C—C)—NH ₂ H··(C—...—P...—C)··HNH ₂ —(C—C)	0.83	1.37	0.24	0.59

Наибольший прирост в величине поля на границе HP даёт случай чередования отрицательного (электронного) допанта алмаза и электроотрицательного атома через один (либо наоборот)



Si — внутри тетраэдров кислорода

	$ E_{\text{doped}}^{\text{unloaded}} -$ $- E_{\text{undoped}}^{\text{unloaded,line1}} $	$ E_{\text{doped}}^{\text{unloaded}} -$ $- E_{\text{undoped}}^{\text{unloaded,line1}} $	$ F_{\text{outer}}^{\text{unloaded}} $	$ F_{\text{outer}}^{\text{loaded}} $
(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

Насколько велико это поле по сравнению с насыщающим полем НР как сегнетоэлектрика.

Полярности в μC (микрокулон)/ cm^2 [$\text{Q}/(\text{площадь } A)$]
эффективное поле $\sim 4\pi\text{Q}/(\epsilon A)$ в CGS или $\text{Q}/(\epsilon\epsilon_0 A)$ в СИ.

При $\text{Q}/A=1$ это $1.1 \times 10^7/\epsilon$ V/cm

Для LaPbI_3 $\epsilon=50$, $\text{Q}/A \sim 0.3$ (для ряда НР Q/A —несколько единиц [7]).

внутренние поля на границах функциональных групп отвечают предельной поляризации перовскита как сегнетоэлектрика.

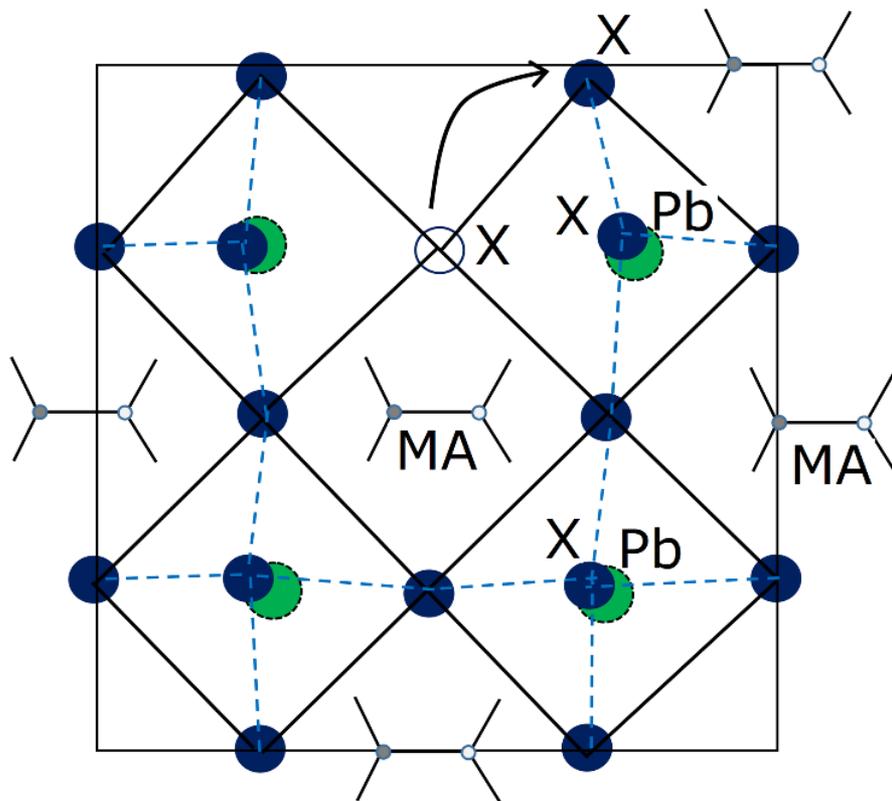
При работе НР в режиме мемристивной ячейки внешние поля гораздо меньше: $F_{\text{mean}} \sim 6 \cdot 10^4$ V/cm (если $\mu_{\text{Hal,vac}} \sim (1-10) \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $n \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)

«Аномалии» гибридного перовскита

21

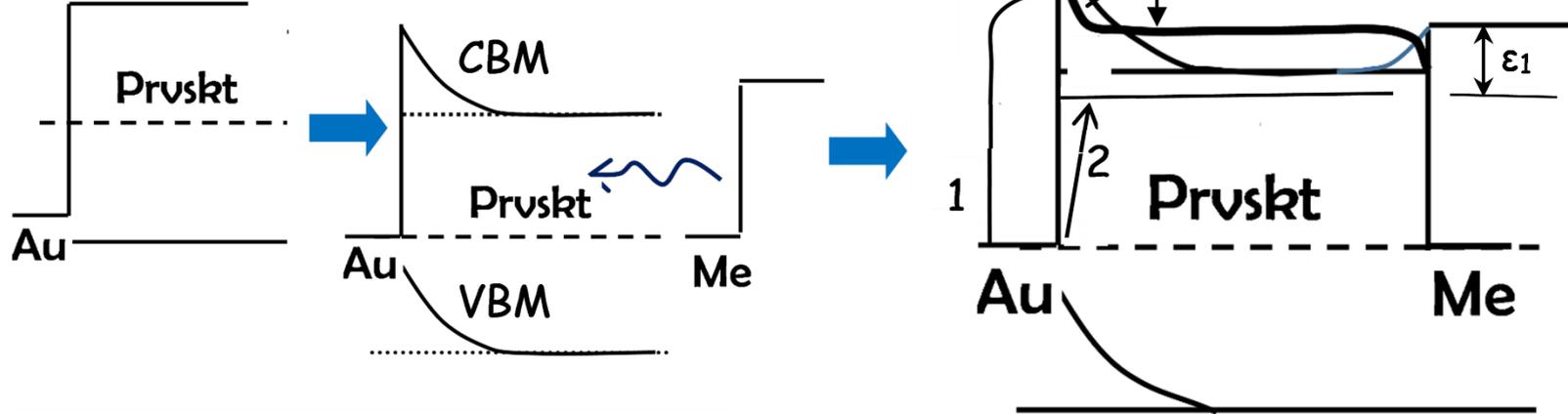
The main feature is extremely low concentrations of “ordinary” carriers - electrons and holes - at the level of $(10^9-10^{13}) \text{ cm}^{-3}$ and

- very low energies of formation of lattice defects (and equally extremely high concentrations of dominant ions $(10^{18}-10^{20}) \text{ cm}^{-3}$)



The dominating motive for the migration of lattice components in perovskites $(\text{MA})\text{PbX}_3$ is the movement of halogen X ions along the faces of the halogen tetrahedron.

Миграция ионов Hal и вакансий существенно меняет профиль СВМ



При миграции к переносу тока заряженными галогенами и вакансиями + перенос вещества и реакции, в которых участвуют:

нейтральные ячейки НР с правильным числом галогенов Cell_0^0 ,
 положительно и отрицательно заряженные ячейки Cell_1^- с лишним галогеном, положительные и нейтральные ячейки с недостающим галогеном — вакансии Vac^+ (Cell_{-1}^-) и нейтральные Vac^0 (Cell_{-1}^0).

На катоде Vac^+ : $\text{Vac}^+ + e \rightarrow \text{Vac}^0$ и она дрейфует к аноду.

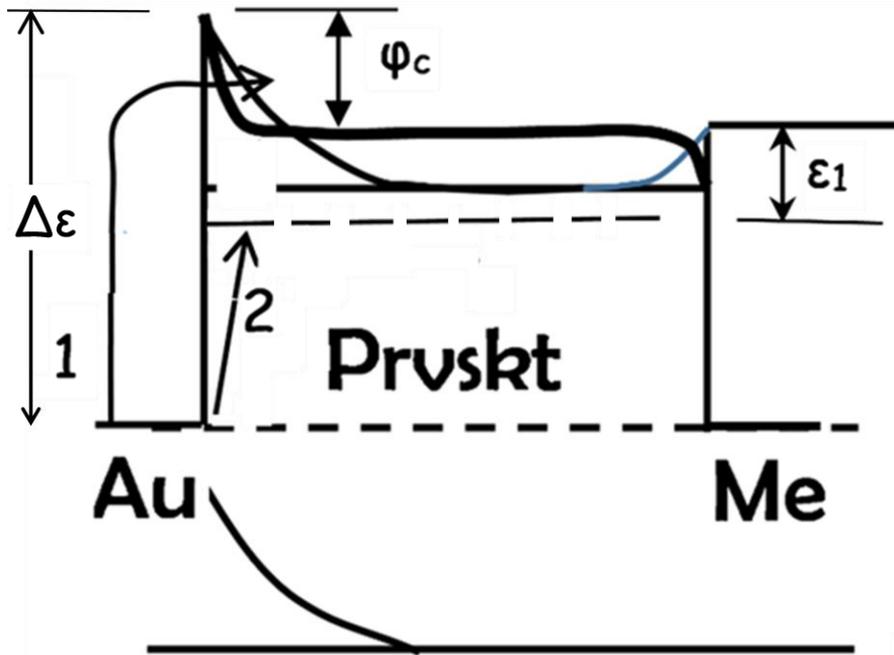
В объёме $\text{Cell}_{-1}^0 + \text{Hal}_2^0 \rightarrow \text{Cell}_1^0$; $\text{Cell}_{-1}^0 + \text{Cell}_{+1}^0 \rightarrow 2\text{Cell}_0^0$

На аноде восстановление галогена $2\text{Cell}_{-1}^- - 2e \rightarrow \text{Hal}_2^0$

Дрейф Hal_2^0 к катоду и реакции с Vac^+ : $\text{Hal}_2^0 + \text{Vac}^+ \rightarrow \text{Cell}_1^+$;

В объёме $\text{Cell}_{-1}^- + \text{Cell}_1^+ \rightarrow 2\text{Cell}_0^0$.

$\text{Cell}_{-1}^0 + \text{Cell}_{+1}^0 \rightarrow 2\text{Cell}_0^0$



Входной барьер

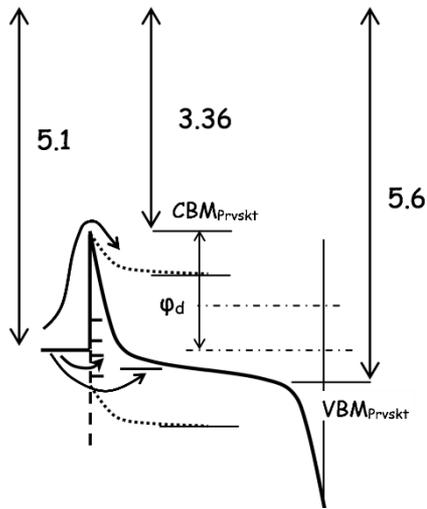
$$\Delta\varepsilon = E_{CBM}(\text{prvskt}) - \varepsilon_{\text{met}}^F = 5.1 - 3.36 = 1.74 \text{ eV}$$

очень велик по сравнению с T

Но возможно прямое туннелирование сквозь туннельно-прозрачный барьер (стрелка 1) высотой φ_c в комбинации с предварительным термическим набором энергии электрона.

$$U = \varphi_c + \varphi_a = 2\varphi_c \rightarrow \varphi_c = \varphi_a = U/2 + (A_c - A_a)/2,$$

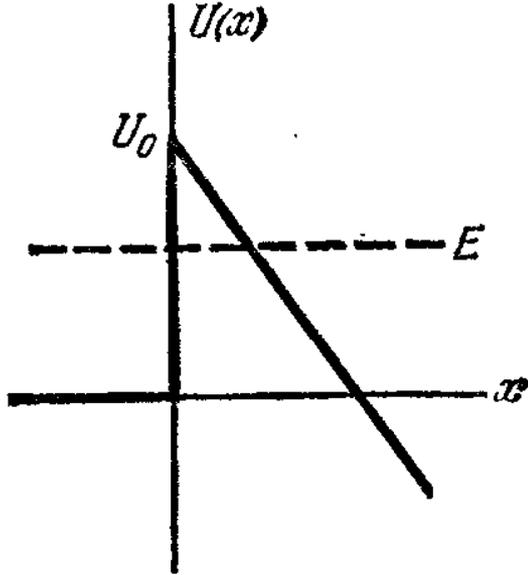
A_c, A_a — работы выхода катода и анода,



Тогда $j_{\text{tunnel}} < 1.1 \times 10^7 \times \exp(-(\Delta\varepsilon - U/2)/T) = 1 \text{ nA/cm}^2$ лишь при $U = 1.56 \text{ eV}$.

Лишь при достаточно большом напряжении и может проявляться i-v ток, какую бы потенциально большую величину он не имел.

Насколько поле в приэлектродном слое «стачивает» входной барьер электронного тока



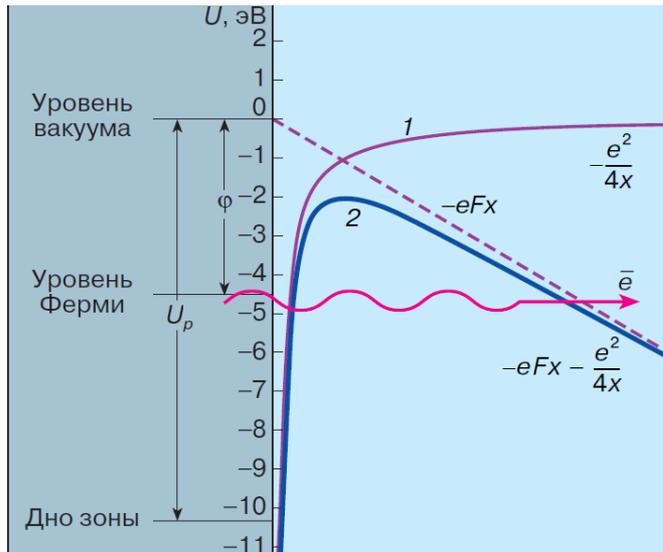
Уменьшение барьера — величина $\Delta\Phi = (eF_c x + e^2/4x)_{x=x_0}$ в её точке минимума $x_0 = (e/4F_c)^{1/2}$,

При $x=x_0$ оба слагаемых в сумме равны $eF_c x_0$, так что $\Delta\Phi = (e^3 F_c)^{1/2}$.

$F_c \sim \varphi_c / \text{толщине слоя} \sim r_D (\varphi_c / T)^q$ ($q < 1$)
 $\rightarrow \Delta\Phi = (r_0 / r_D)^{1/2} (E_1 (T^q \varphi_c^{1-q})^{1/2})^{1/2}$

При $\varphi_c = 1 \text{ eV}$ и RT получаем $\Delta\Phi = 0.5 \text{ eV}$

Уменьшение барьера значительно, но становится заметным лишь при достаточно большом напряжении на ИР-плёнке



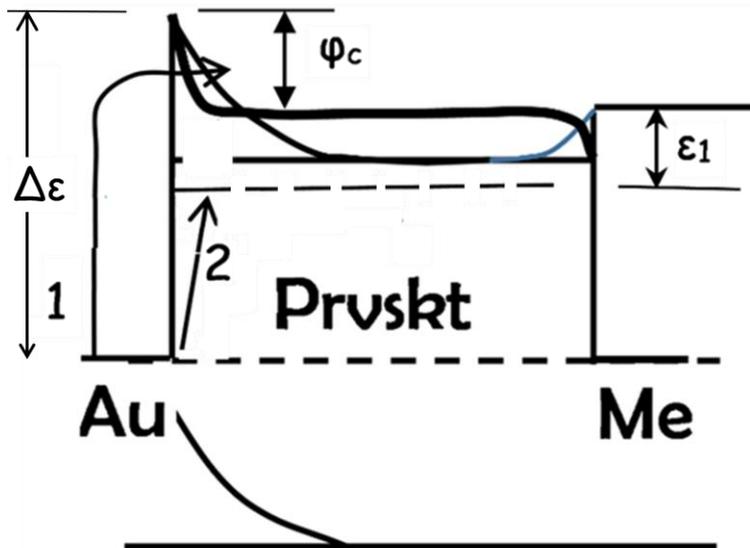
Электронное сопротивление определяется последовательным соединением входного сопротивления и сопротивления туннелирования между ловушками

$$R^{(e)} = R_{\text{enter}}^{(e)} + R_{\text{drift}}^{(e)} = \left(G_{\text{enter}}^{(e)} \right)^{-1} + \left(G_{\text{drift}}^{(e)} \right)^{-1}$$

$$G_{\text{enter}}^{(e)} = G_{\text{enter}}^{(e,0)} \left[\exp\left(-(\Delta\epsilon - \epsilon_1 - U/2 - \Delta\Phi)/T\right) \theta(\epsilon_1 + \Delta\Phi + U/2 - \Delta\epsilon) + \theta(\Delta\epsilon - \epsilon_1 - U/2 - \Delta\Phi) \right]$$

$$G_{\text{drift}}^{(e)} = G_{\text{drift}}^{(e,0)} \exp\left(\left(T_0/T\right)^{1/m}\right)$$

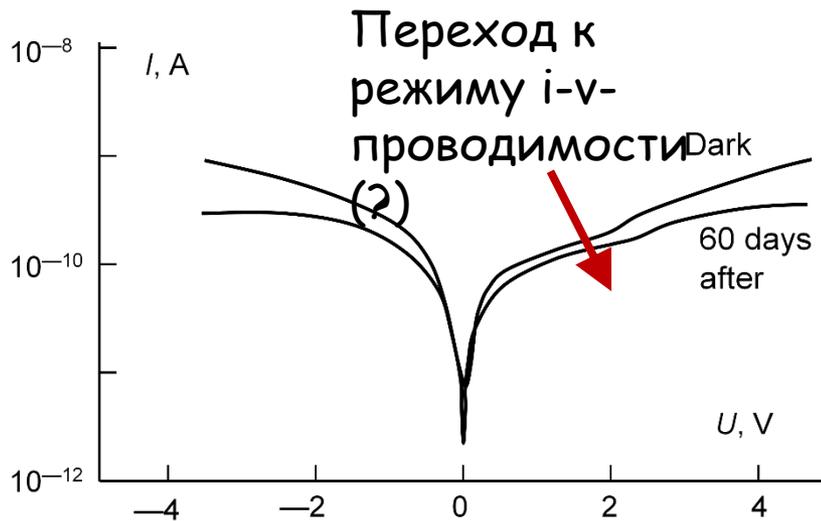
$$j_{\text{enter}}^{(i-v)} = j_{\text{Rich}} \left[\exp\left(-(\Delta\epsilon - U/2)/T\right) \theta(U/2 - \Delta\epsilon) + \theta(\Delta\epsilon - U/2) \right]$$



Совокупное сопротивление туннелирования между ловушками может быть настолько велико, что сопротивление на входе в объём не является лимитирующей стадией и его не заметно
Поэтому большая задерживающая экспонента может быть не заметна

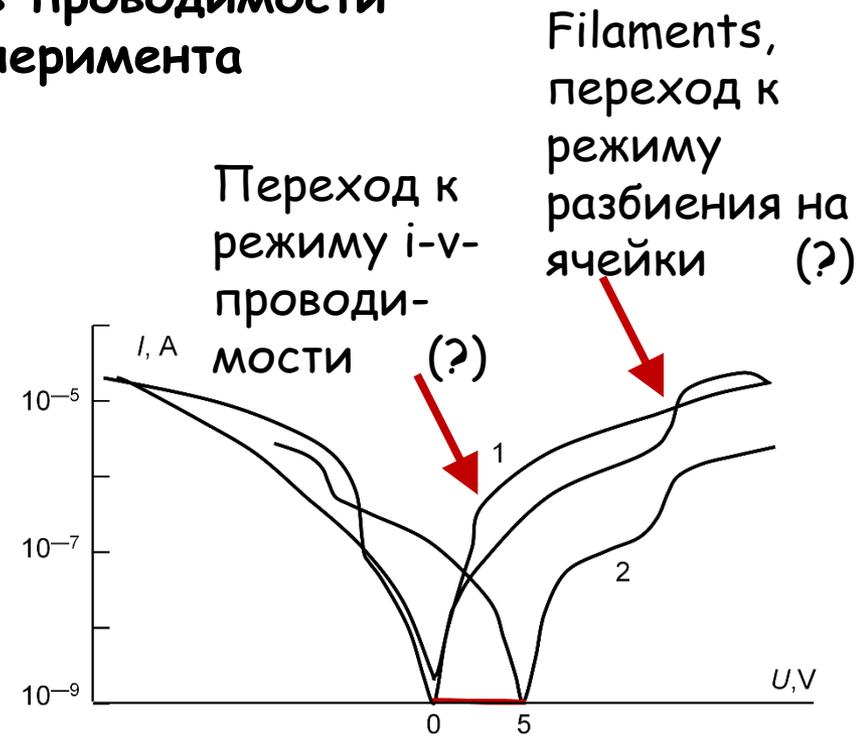
Для $i-v$ тока эта экспонента обязана быть лимитирующей

Как рассуждения и оценки механизмов проводимости соотносятся с данными реального эксперимента

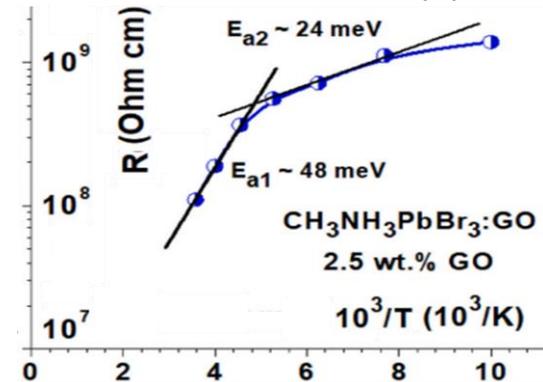


Один из вариантов модификации с наноалмазами

Происходит RS и его естественно связывать именно со включением $i-v$ проводимости при достаточно большом напряжении



Ненашев, Алешин et al. 2022
подложка Si-SiO₂ с Au и Al электродами +
2.5% RGO, T=RT (1), 220K (2)



Есть ли неоднородная по площади ионная проводимость. 27

Да, и обязана быть. Разбиение на ячейки Бенара

В зазоре, однородном вдоль плоскости

-полевое движение V_{ac}^+ , -встречная диффузия V_{ac}^+
диффузия V_{ac}^0 , нейтрализованных на катоде - всё внутри
одного коридора. Но:

- 1) резонансная перезарядка $V_{ac}^+ + V_{ac}^0$
- 2) нерезонансная перезарядка $X^- + X_2 \leftrightarrow X + X_2^-$.

При частичном разделении движения заряжен-
ных компонент вблизи катода и анода потери сокращают
порог разбивки на ячейки и их масштаб

Скорость диссипации при резонансной перезарядке V_{ac}

$$Q_{\text{rescharge}} = \sigma_{\text{res}} N_{\text{vac}}^+ N_{\text{vac}}^0 (v_{\text{vac}}^+ + v_{\text{vac}}^0) \Delta E \times A_{\text{vort}}$$

Джоулево тепло, выделяемое вихревым током:

$$Q_{\text{vort}}^{(1)} \sim \frac{U^2}{R} \sim \frac{\mu e}{L} A \left(U - T \frac{\delta N}{N} \right)^2,$$

в реалиях данной задачи

$$Q_{\text{vort}}^{(1)} = \frac{e N_{\text{vac}}^+}{\mu_X^+} \int_0^{\delta} (v_{\text{vac}}^+)^2 (r) 2\pi r dr \approx (e N_{\text{vac}}^+ / \mu_X^+) \left(\pi (v_{\text{vac}}^+)^2 G^2 / 2 \right),$$

$$Q_{\text{vort}}^{(2)} = \frac{\eta}{2} \int_0^{\delta} \left(\frac{\partial v_{\text{vac}}^+}{\partial r} \right)^2 (r) 2\pi r dr \approx \pi \eta (v_{\text{vac}}^+)^2 / 2$$

