

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»  
Физико-технологический институт  
Кафедра электрофизики

На правах рукописи

Жидков Иван Сергеевич

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ДЕФЕКТЫ В ГИБРИДНЫХ  
ПЕРОВСКИТАХ, ЗАРЯДОВО-ТРАНСПОРТНЫХ СЛОЯХ И НА ИХ  
ИНТЕРФЕЙСАХ

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени доктора  
физико-математических наук

Научный консультант  
доктор физико-математических наук,  
профессор  
Курмаев Эрнст Загидович

Екатеринбург – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВВЕДЕНИЕ.....                                                                                                            | 6  |
| ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И УСТРОЙСТВ                    | 22 |
| 1.1 Исторический аспект и современное состояние исследований .....                                                       | 22 |
| 1.2 Галогенидные перовскиты: свойства и стабильность .....                                                               | 24 |
| 1.2.1 Структура, химический состав и их влияние на свойства галогенидных перовскитов.....                                | 24 |
| 1.2.2 Особенности химической связи в гибридных перовскитах .....                                                         | 29 |
| 1.2.3 Процессы деградации и разрушения гибридных перовскитов .....                                                       | 35 |
| 1.2.4 Влияние дефектов на стабильность гибридных перовскитов .....                                                       | 48 |
| 1.2.5 Способы пассивации дефектов и повышения стабильности.....                                                          | 55 |
| 1.3 Структура перовскитных солнечных ячеек.....                                                                          | 58 |
| 1.3.1 Стабильность зарядово-транспортных слоёв.....                                                                      | 60 |
| 1.3.2 Буферные слои и интерфейсы с электродами .....                                                                     | 63 |
| 1.3.3 Влияние легирования и структурных дефектов в зарядово-транспортных слоёв на эффективность и стабильность ПСЭ ..... | 64 |
| 1.3.4 Особенности внедрения переходных металлов в полупроводниковые матрицы .....                                        | 65 |
| 1.4 Другие применения гибридных галогенидных перовскитов .....                                                           | 68 |
| 1.5 Выводы по главе 1 .....                                                                                              | 69 |
| ГЛАВА 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА .....                                                                           | 72 |
| 2.1 Процесс получения перовскитных плёнок и их аттестации.....                                                           | 72 |
| 2.1.1 Влияние раствора-прекурсора на кристаллизацию перовскитных материалов .....                                        | 74 |
| 2.1.2 Пассивация дефектов на границах перовскитных зёрен.....                                                            | 76 |
| 2.2 Получение и модификация зарядово-транспортных слоёв .....                                                            | 77 |
| 2.2.1 Ионная имплантация и химическое легирование широкозонных полупроводников.....                                      | 79 |
| 2.2.2 Модификация интерфейсов перовскит / зарядово-транспортные слои .                                                   | 81 |
| 2.3 Изготовление модифицированных перовскитных устройств .....                                                           | 83 |

|                                                                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия .....                                                                                                                                              | 84  |
| 2.5 Спектроскопические методы исследования.....                                                                                                                                                    | 87  |
| 2.6 Расчеты энергий образования структурных дефектов .....                                                                                                                                         | 90  |
| ГЛАВА 3. СОБСТВЕННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ПРИРОДА ДЕФЕКТОВ В ГИБРИДНЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТАХ .....                                                                                                    | 92  |
| 3.1 Исследование химической связи в гибридных перовскитах .....                                                                                                                                    | 92  |
| 3.2 РФЭС исследование метавалентной связи в халькогенидах Sn и Pb .....                                                                                                                            | 101 |
| 3.3 РФЭС спектры как инструмент исследования фото- и термодегградации гибридных перовскитов при анионном и катионном замещении.....                                                                | 103 |
| 3.4 Механизмы деградации бессвинцовых перовскитов .....                                                                                                                                            | 125 |
| 3.4.1 Термическая и фотохимическая деградация перовскита $\text{MA}\text{SnI}_3$ , $\text{CsGeI}_3$ и $\text{CsGeBr}_3$ .....                                                                      | 128 |
| 3.4.2 Деградация перовскитов $\text{A}_3\text{B}_2\text{I}_9$ ( $\text{A} - \text{MA}, \text{FA}, \text{Cs}$ ; $\text{B} - \text{Sb}, \text{Bi}$ ).....                                            | 133 |
| 3.5 Выводы по главе 3.....                                                                                                                                                                         | 144 |
| ГЛАВА 4 Дефектообразование в гибридных перовскитах при легировании и радиационном воздействии.....                                                                                                 | 147 |
| 4.1 Методика определения недокоординированного свинца и подавление вакансий йода в галогенидных перовскитах .....                                                                                  | 147 |
| 4.2 Дырочное легирование гибридных перовскитов.....                                                                                                                                                | 153 |
| 4.2.1 Самодопирование при введении германия.....                                                                                                                                                   | 153 |
| 4.2.2 РФЭС данные о $p$ -легировании на поверхности зерен перовскита $\text{MAPb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{I}_{3-x}$ .....                                                                            | 156 |
| 4.3 Анализ электронной структуры образцов $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )..                                                                 | 159 |
| 4.4. Структура пленок $\text{MAPb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{I}_3$ .....                                                                                                                               | 163 |
| 4.5 Использование легирования для повышения радиационной стойкости гибридных перовскитов.....                                                                                                      | 166 |
| 4.5.1 Влияние радиационного дефектообразования на электронное строение $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Ge}_{0,01}\text{I}_3$ .....                                          | 166 |
| 4.5.2 Поведение пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{Me}_x\text{I}_3$ ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) под действием высокоэнергетических электронов..... | 170 |

|                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.5.3. Использование редкоземельных металлов для повышения радиационной стойкости перовскитных пленок .....                    | 175 |
| 4.5.4 Повышение радиационной стойкости галогенидных перовскитных поглотителей за счет введения ионов $3d$ -металлов .....      | 182 |
| 4.6 Выводы по главе 4.....                                                                                                     | 185 |
| ГЛАВА 5. ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ ЗА СЧЁТ ПАССИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ ..... | 189 |
| 5.1 Уменьшение количества дефектов при кристаллизации .....                                                                    | 189 |
| 5.2 Модификация интерфейса ДТС / перовскит для повышения эффективности и стабильности устройств .....                          | 194 |
| 5.2.1 Влияние интерфейса на кристаллизацию перовскитов.....                                                                    | 194 |
| 5.2.2 Производительность крупноразмерных PeLED.....                                                                            | 200 |
| 5.2.3. Влияние инженерии интерфейса ДТС/перовскит на транспорт носителей зарядов.....                                          | 204 |
| 5.3 Модификация интерфейса ЭТС / $2D$ перовскит для повышения эффективности и стабильности устройств .....                     | 210 |
| 5.3.1 Модификация квази- $2D$ перовскитов постобработкой PPT/PPF .....                                                         | 210 |
| 5.3.2 Взаимодействие PPT/PPF и перовскита.....                                                                                 | 215 |
| 5.3.3 Влияние модификации PPT/PPF на производительность устройства..                                                           | 216 |
| 5.3.4 Исследование динамики рекомбинации методом измерения ТА .....                                                            | 219 |
| 5.3.5 Исследование динамики носителей зарядов на интерфейсах в устройстве PeLED .....                                          | 223 |
| 5.4 Стабильность перовскитов, модифицированных МОК.....                                                                        | 227 |
| 5.5 Поверхностная модификация металлических оксидов .....                                                                      | 235 |
| 5.6 Влияние миграции ионов из подложек на фотохимическую деградацию гибридных перовскитов.....                                 | 241 |
| 5.7 Стабильность интерфейса $\text{MAPbI}_3/\text{Si}$ .....                                                                   | 255 |
| 5.8 Выводы по главе 5.....                                                                                                     | 258 |
| ГЛАВА 6. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ЗАРЯДОВО-ТРАНСПОРТНЫХ СЛОЯХ ....                           | 261 |



|                                                                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.1 Исследование структурных дефектов в диоксиде олова .....                                                                                           | 262 |
| 6.1.1 Электронная и локальная атомная структура $3d$ допантов в $\text{SnO}_2$ .....                                                                   | 262 |
| 6.1.2 Кристаллические возбуждения в ион-имплантированном $\text{SnO}_2$ .....                                                                          | 267 |
| 6.1.3 Исследование электронной структуры квантовых точек $\text{SnO}_2:\text{Mn}$ ,<br>$\text{SnO}_2:\text{Mn,Co}$ и $\text{SnO}_2:\text{Zn,Co}$ ..... | 273 |
| 6.1.4 Влияние вакансий кислорода на электронную структуру $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ .....                                                               | 289 |
| 6.2 Электронная структура и дефекты в $3d$ допированном $\text{In}_2\text{O}_3$ .....                                                                  | 295 |
| 6.3 Влияние допирования на электронную структуру $\text{V}_2\text{O}_5$ .....                                                                          | 303 |
| 6.4 Объёмные и поверхностные дефекты в легированном $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .....                                                                     | 313 |
| 6.5 Структурные дефекты в ионно-имплантированных нитридах .....                                                                                        | 322 |
| 6.5.1 Состояние примесных $3d$ -металлов в $\text{GaN}$ .....                                                                                          | 322 |
| 6.5.2 Покрyтия $h\text{-BN}$ , имплантированные ионами $\text{Ni}$ .....                                                                               | 324 |
| 6.6 Выводы по главе 6.....                                                                                                                             | 326 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....                                                                                                                                       | 329 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....                                                                                                          | 336 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....                                                                                                                                 | 339 |

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы

Развитие устойчивых и высокоэффективных технологий преобразования солнечной энергии остаётся одной из ключевых задач современной науки. Эволюция фотовольтаических систем привела к формированию трёх поколений солнечных элементов, каждое из которых характеризуется своим уровнем технологического развития и эффективностью.

Солнечные ячейки первого поколения, основанные на монокристаллическом и поликристаллическом кремнии, до сих пор занимают лидирующие позиции на рынке благодаря высокой эффективности (до 27,3 % в лабораторных условиях, рисунок В.1) и надёжности [1]. Однако высокие затраты на производство стимулировали развитие альтернативных подходов.

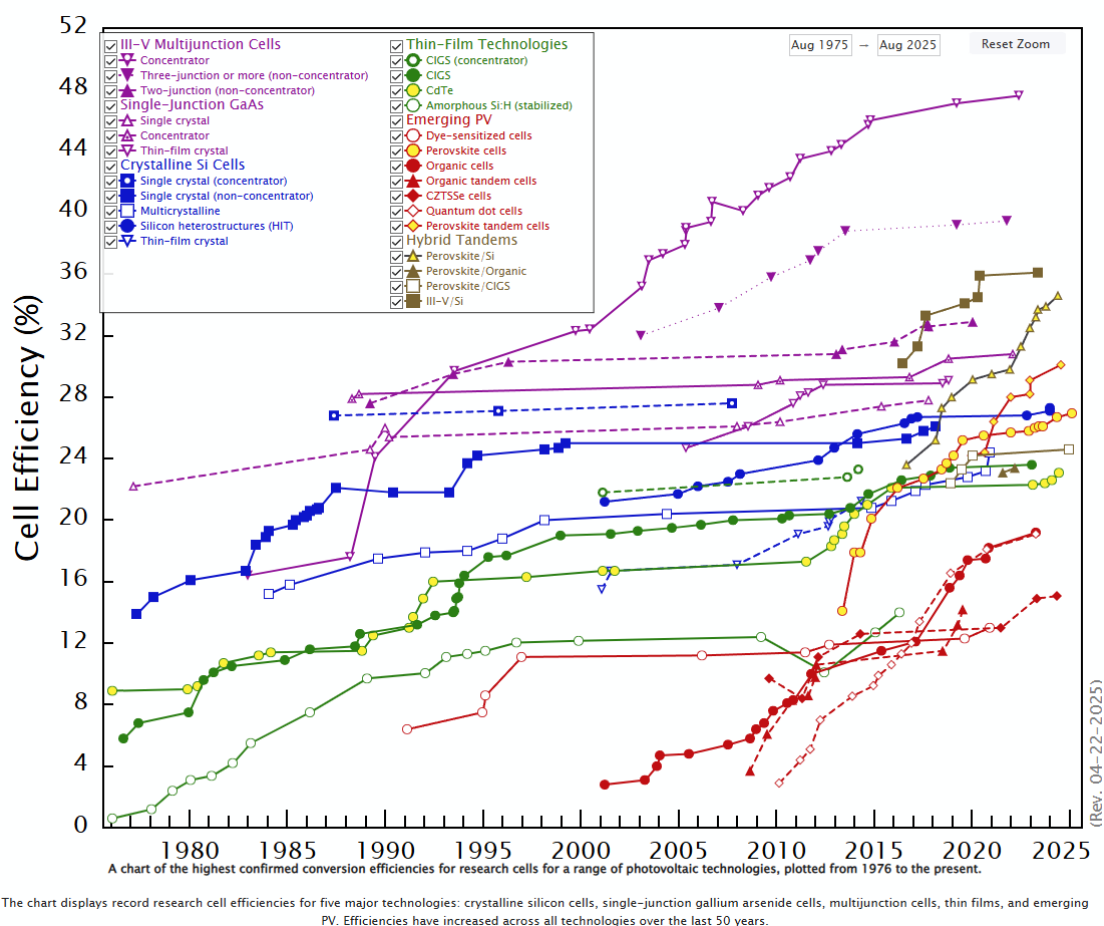


Рисунок В.1 – График повышения эффективности солнечных ячеек первого (синий), второго (зелёный) и третьего (оранжевый) поколений [1]

Второе поколение включает тонкоплёночные технологии, такие как CdTe и  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS), демонстрирующие меньшую стоимость производства, но ограниченные КПД (около 18–22%) и ухудшенную стабильность при длительной эксплуатации [2]. Кроме того, эти ячейки чувствительны к микроструктуре плёнок и межфазным дефектам, что требует оптимизации производственного процесса [3].

В ответ на ограничения первых двух поколений появилось направление солнечных ячеек третьего поколения. Оно объединяет инновационные материалы и архитектуры, способные достичь термодинамического предела Шокли–Квайссера [4], включая органические, красочно-сенситизированные, квантово-точечные и перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) [5].

Органические солнечные элементы (ОСЭ) представляют собой устройства на основе полимерных или низкомолекулярных органических полупроводников. Эти материалы обеспечивают гибкость, лёгкость и возможность печатной технологии, что делает их перспективными для носимой электроники и интеграции в окна или текстиль [6]. В последние годы КПД ОСЭ превысил 19% благодаря разработке новых донорно-акцепторных систем и улучшению морфологии активного слоя [7]. Тем не менее, их стабильность остаётся ключевой проблемой, особенно под воздействием кислорода, влаги и ультрафиолета [8].

Особую роль в развитии третьего поколения играют перовскитные солнечные элементы. С 2009 года, когда КПД впервые составил 3,8 % [9], они достигли более 26% в одиночных ячейках и свыше 33% в тандеме с кремнием (рисунок В.1) [1]. Гибридные перовскиты, такие как  $\text{MAPbI}_3$  и  $\text{FAPbI}_3$  (МА – метиламмоний,  $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ; FA – формамидиний,  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ ), сочетают отличное поглощение света, большую длину свободного пробега носителей заряда и простоту технологии, включая обработку при температуре ниже 150 °C [9, 10].

Тандемные солнечные элементы (например, перовскит/кремний) обеспечивают наиболее эффективное использование солнечного спектра. Перовскитный верхний слой с широкой запрещённой зоной поглощает

коротковолновое излучение, тогда как кремниевый нижний слой – длинноволновое. Такие структуры демонстрируют КПД выше 32%, а в 2023 году была достигнута рекордная эффективность 33,7% [11]. Полностью перовскитные тандемы также активно исследуются, предлагая более простую архитектуру и перспективы масштабируемости [12].

Несмотря на высокий потенциал, органические, перовскитные и тандемные структуры сталкиваются с проблемами стабильности. Ключевые факторы деградации включают ионную миграцию, фотоиндуцированные реакции и нестабильность интерфейсов [13]. Эти вопросы исследуются крайне активно, поскольку от их решения зависит коммерциализация технологий третьего поколения.

Суммируя выше сказанное можно заключить, что есть два важных ограничения для коммерциализации и дальнейшего промышленного применения солнечных ячеек на основе перовскитных материалов и/или органических соединений: высокая токсичность *B* катиона в перовските (как правило это свинец) и низкая эксплуатационная стабильность материалов из-за их фото- и термического разложения. Например, одним из способов улучшения химической стабильности перовскитных материалов является замещение *A*-катиона и *X*-аниона [14]. Катион *A* занимает центральное положение в трехмерной структуре перовскита и определяет его структуру и размерность. Он оказывает непосредственное влияние на стабильность и оптоэлектронные свойства материала. Целью замены катиона *A* является получение более стабильной кубической фазы и соответствующего динамического положения зоны проводимости, которая играет главную роль в улучшении стабильности.

С другой стороны повышения эффективности как правило добиваются инженерией зарядово-транспортных слоёв и их интерфейсов с перовскитной структурой. При этом стараются использовать функциональные материалы, которые сочетают в себе несколько уникальных свойств, а также позволяют плавно варьировать эти свойства путём изменения состава материала или в результате внешнего воздействия. В настоящее время среди основы таких

материалов рассматривается ряд полупроводниковых оксидов, из которых можно выделить  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  [15, 16, 17]. Кроме того, применение находят нитриды ( $\text{GaN}$ ,  $\text{BN}$ ) [18, 19] и теллуриды, в частности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [20].

Стоит отметить, что нестабильность материалов солнечных ячеек третьего поколения согласуется с глобальной тенденцией исследований, в частности для гибридных перовскитов. Среди исследовательских работ за последние 20 лет насчитывается более 60000 работ, связанных с перовскитами, в том числе более 3000 исследований стабильности (рисунок В2). В тоже время число работ, посвященных стабильности с учётом влияния дефектов, интерфейсов и внешних излучений существенно меньше. Таким образом лишь малая часть работ захватывает исследования стабильности гибридных перовскитов на основе глубоко понимания физики, в то время как основная доля работ сосредоточена на поиске новых подходов и составов без затрагивания причин такого поведения перовскитов.



Рисунок В.2 – Число работ, посвященных проблемам и причинам нестабильности гибридных галогенидных перовскитов

Результируя всё выше сказанное, широкое применения таких материалов в электронике и фотонике предъявляет особые требования как элементному составу и чистоте материала, так и к химическому состоянию, в котором эти элементы находятся, а также к присутствию дефектов и их природе. Эти требования становятся ещё более актуальны, если речь заходит о поверхности или границах раздела (межзёрненные границы нанокристаллов, интерфейсы в гетероструктурах, межфазные границы).

### **Степень разработанности темы**

Как видно из рисунка В3, ежегодно публикуется не только огромное количество статей по перовскитным солнечным ячейкам, но и можно утверждать, что рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) является одним из основных экспериментальных источников информации об этом классе материалов. С другой стороны, авторы работы [21] отмечают, что почти 30% работ с использованием РФЭС содержат ошибки в интерпретации данных или полностью неправильные выводы. Что касается непосредственно перовскитных материалов, то и тут имеются множественные ошибки в интерпретации данных [22]. Такие же выводы можно сделать и по многим другим методам исследований, касаемо интерпретации таких сложных систем, как гибридные перовскиты или смеси органических соединений. Тем не менее на сегодня в мире сформировалось несколько научных школ по гибридным перовскитам, солнечным ячейкам третьего поколения, их стабильности, а также по применению спектроскопических методов для исследования указанных объектов. Среди них можно выделить группы Е. Каца (Ben-Gurion University of the Negev), М. Гретцля (École Polytechnique Fédérale de Lausanne), К. Брабеца (Friedrich Alexander University Erlangen Nürnberg), М. Салиба (Technical University of Darmstadt), М.Х. Назируддина (École Polytechnique Fédérale de Lausanne), Н.-Г. Парка (Sungkyunkwan University), К. Домански (Fluxim AG) и др. Наибольшим успехом объединения многих научных групп международного стоит считать унификацию протоколов изучения стабильности перовскитных материалов [23]. С точки зрения применения спектроскопии, в том числе РФЭС можно выделить работы группы Х. Ренсмо [24], И. Ву [25], П. Гао [22], Йо. Гао [26] и др.

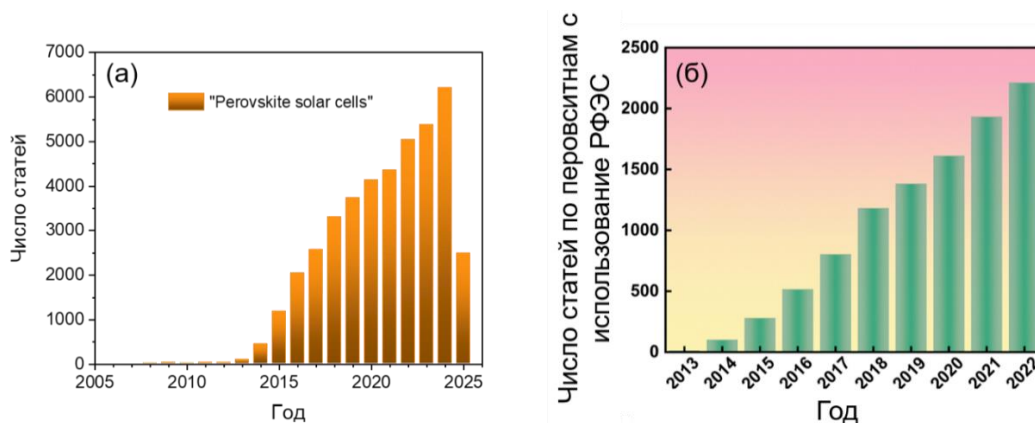


Рисунок В.3 – Число работ: (а) посвященных перовскитным солнечным ячейкам, (б) в том числе с использованием РФЭС [22]

В России также значительное внимание уделяется гибридным перовскитам, органическим полимерам, материалам зарядово-транспортных слоёв, их стабильности и динамике дефектов. Наиболее известными в мировом сообществе являются группы П.А. Трошина (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), А.Б. Тарасова (МГУ), Д.С. Саранина (МИСИС), С.В. Макарова (ИТМО), а в области исследования органических ячеек группы член-корреспондента РАН С.А. Пономаренко (ИСПМ РАН), Ю.Н. Лупоносова (ИСПМ РАН), С.А. Куклина (ИНЭОС РАН). Кроме того, можно отметить вклад группы А.Р. Тамеева (ИФХЭ РАН).

Однако абсолютное большинство работ, как уже отмечалось выше, сосредоточено на разработке новых подходов для повышения эффективности и стабильности и практически не затрагивают физических причин, механизмов и процессов разрушения таких материалов. Указанные исследования являются достаточно сложными, требуют глубоких пониманий не только структуры, свойств материалов, но и основ спектроскопических методов и не подходят для рутинного анализа.

### Цель работы

Целью работы является формирование научных основ роли структурных дефектов и особенностей локальной атомной и электронной структуры в механизмах фото-, термо- и радиационно-индуцированной деградации

гибридных перовскитов и зарядово-транспортных материалов, определяющих их стабильность и эффективность в солнечных ячейках третьего поколения.

### **Задачи**

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи, решение которых представлено в диссертационной работе.

1. Исследовать влияние химического состава и структурных особенностей гибридных галогенидных перовскитов ( $ABX_3$ ,  $A_3B_2X_9$ ) на их электронную структуру и стабильность, включая анализ характера химической связи и её роли в процессах деградации гибридных перовскитов.

2. Экспериментально изучить механизмы деградации перовскитов под комплексным воздействием света, тепла, влажности и ионизирующего излучения, выделив ключевые стадии фотохимического, термического и радиационно-стимулированного разрушения.

3. Разработать модели интерпретации РФЭС спектров, связывающие изменения валентных зон и основных уровней с локальными структурными изменениями, образованием дефектов и процессами пассивации.

4. Установить закономерности формирования электронной структуры легированных зарядово-транспортных слоёв на основе полупроводниковых оксидов ( $SnO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $In_2O_3$ ) при ионной имплантации, включая роль кислородных вакансий, кластеризации и антиструктурных дефектов.

5. Исследовать влияние интерфейсной инженерии (модификация зарядово-транспортных слоёв, введение буферных слоёв) на транспорт носителей заряда и повышение радиационной стойкости устройств на основе гибридных перовскитов.

6. Разработать стратегии пассивации поверхностных и объёмных дефектов в гибридных перовскитах, включая использование металлоорганических каркасов, молекул-модификаторов и бинарных йодидов металлов.

7. Проанализировать радиационно-индуцированные процессы в перовскитах и предложить методы повышения радиационной стойкости.



**Объекты исследования:** различные тонкоплёночные материалы, включающие в себя гибридные галогенидные перовскиты  $ABX_3$  на основе свинца, олова, германия, висмута, сурьмы с частичным замещением  $A$  и/или  $B$  катионов, анионным ( $X$ ) смешиванием, интерфейсы гибридных перовскитов или органических полупроводников с зарядово-транспортными слоями на основе широкозонных оксидных полупроводников ( $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ), легированные ионами переходных металлов наноразмерные полупроводники для зарядово-транспортных слоёв ( $SnO_2$ ,  $In_2O_3$  и др.), а также различные тонкие плёнки и гетероструктуры, применяемые в электронике. Объединяет эти классы объектов возможность их применения в солнечных ячейках как одновременно, так и независимо друг от друга.

### **Методология и методы исследования**

Основным применяемым в работе экспериментальным методом является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия высокого энергетического и пространственного разрешения. Особенностью является то, что с одной стороны он позволяет измерять энергии связи основных уровней селективно возбужденных атомов разного сорта. Это дает возможность путем сравнения со спектрами эталонов определить зарядовое состояние возбужденных атомов, а также отследить изменение локального окружения исследуемых атомов. С другой стороны, данный метод позволяет измерять валентные полосы и получить распределение полной плотности заполненных электронных состояний, которое можно будет непосредственно сопоставить с теоретическими расчетами. Кроме того, в работе используются методы рентгеновской эмиссионной и абсорбционной, люминесцентной, оптической спектроскопии. Для теоретического описания электронной структуры в работе применялись расчёты на основе теории функционалов плотности (DFT) с использованием различных приближений.

### **Научная новизна работы**

Совокупность полученных результатов, обобщений и выводов диссертационной работы можно квалифицировать как научное достижение в области физики конденсированного состояния вещества, связанное с

экспериментальным установления уникальной природы химической связи в галогенидных перовскитах, её влияния на образование дефектов типа недокоординированного свинца и механизмы фото-, термо- и радиационно-индуцированной деградации, а также разработки методов пассивации дефектов с использованием бинарных йодидов металлов и интерфейсной инженерии для повышения эксплуатационной стабильности гибридных перовскитных солнечных элементов третьего поколения.

1. Впервые экспериментально методом РФЭС подтверждено формирование связи с нетипичным распределением степени ионности и ковалентности (метавалентная или электрон-дефицитная связь) в гибридных галогенидных перовскитах и теллуриде свинца. Наблюдаемые изменения в спектрах РФЭС в процессе фото и термостимулированной деградации гибридных перовскитов, их химического легирования, радиационных воздействий объяснены с точки зрения изменений характера химических связей свинца с локальным окружением.

2. Впервые методом РФЭС подтверждено формирование структурных фрагментов  $[PbI_5]$  с участием недокоординированного свинца  $Pb^{2+}$  и галогидной вакансии в поликристаллических пленках  $MAPbI_3$ . Установлен набор параметров Pb 4f уровней структурных дефектов в пленках поликристаллического перовскита: диiodида свинца ( $PbI_2$ ), недокоординированного  $Pb^{2+}$  и металлического свинца ( $Pb^0$ ). Предложен механизм контроля таких дефектов методом РФЭС.

3. Впервые методом РФЭС показано, что недокоординированные дефекты  $Pb^{2+}$  в поликристаллических перовскитных пленках  $MAPbI_3$  могут быть пассивированы не только органическими молекулами посредством кислотно-основного взаимодействия Льюиса или же введением избытка  $PbI_2$ , но и введением бинарных йодидов металлов.

4. Впервые предложена и реализована методика применения полного набора параметров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, включая обзорные спектры, спектры основных уровней и валентных зон для

исследования процессов деградации гибридных органометаллических перовскитов. Показано, что стабильность перовскитов  $APbX_3$  связана с образованием продукта разложения  $PbX_2$ , который можно контролировать предложенным методом.

5. Впервые проведены детальные исследования механизмов радиационно-стимулированной деградации гибридных перовскитов под воздействием электронных пучков. Установлены независимые пути разрушения гибридных галогенидных перовскитов, связанные с изменениями в органическом катионе на межзёренных границах, образованием вакансий в ионной подрешетке и миграций анионов и  $A$ -катионов.

Результаты вошли в работу «Высокоэффективные гибкие перовскитные солнечные элементы для космоса», которая признана в 2024 г. наиболее значимой работой по Отделению химических наук и наук о материалах РАН.

6. Предложенные методы инженерии межзеренных границ и межслоевых интерфейсов позволили понизить дефектность, улучшить транспорт носителей заряда, предотвратить разрушение активного слоя, обусловленное миграцией ионов. Применение рациональной инженерии интерфейсов позволило создать эффективные и стабильные перовскитные светодиоды (PeLED) на основе  $CsPbBr_{3-x}Cl_x$ .

7. Исследована электронная структура зарядово-транспортных слоёв на основе тонкоплёночных полупроводниковых оксидов ( $In_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $V_2O_5$ ), нитридов ( $GaN$ ) и теллуридов ( $Bi_2Te_3$ ) после ионной имплантации переходными  $3d$  металлами. Использование комплекса рентгеноэлектронной спектроскопии и первопринципных расчётов позволило определить положение примесных атомов в решетке исходного материала, тип замещения или внедрения примеси, локальную симметрию ближайшего окружения примесного центра в зависимости от состава матрицы. Отмечено формирование антиструктурных дефектов, из которых формируются металлические кластеры. Также возможно формирование структурных дефектов в виде катионных замещений.

## Положения, выносимые на защиту

1. Разложение гибридных перовскитов  $\text{APbX}_3$  под действием тепла и света вызвано нарушением уникального характера химической связи и проявляется в образовании  $\text{PbX}_2$  и металлического свинца, в изменении соотношений  $\text{N:Pb}$ ,  $\text{I:Pb}$ , динамике связи  $\text{C-N}$  и уменьшении вклада  $5p$  состояний галогена в валентную зону. Для перовскитов  $\text{MA}\text{SnI}_3$ ,  $\text{CsGeI}_3$  и  $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  деградация приводит к дырочному самолегированию с образованием ионов  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  и  $\text{Sb}^{5+}$  соответственно. В перовскитах  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  состояния  $\text{Bi}^{3+}$  оказываются стабильными, и только конечный результат частичного разложения  $\text{Bi}^0$  фиксируется в РФЭС спектрах.

2. Воздействие потоков электронов  $8,5 \text{ МэВ}$  с флюенсами вплоть до  $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  приводит к радиационно-индуцированной сшивке органических катионов на границах перовскитных зёрен, образованию анионных вакансий по ударному механизму, а также радиационно-стимулированной диффузии  $\text{Cs}$ , ионов-модификаторов и анионов к поверхности. Тип преобладающего механизма зависит от состава перовскита и определяется присутствием в структуре дефектов типа недокоординированного свинца, эффектами локализации электронов на примесях и дефектах, а также электрохимическими процессами в системе.

3. Интерфейсы  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ /зарядово-транспортный слой с пониженной плотностью ловушек, созданные путем введения дополнительных  $2D$  слоёв оксидов фосфина и пассивации поверхностных анионных вакансий молекулярными модификаторами и металлоорганическими каркасами позволили создать высокоэффективные и стабильные зелёные (внешняя квантовая эффективность (EQE) до 12,6 %, яркость до  $73000 \text{ кд/м}^2$ ) и голубые (EQE до 9,2 %, яркость  $1775 \text{ кд/м}^2$ ) перовскитные светодиоды за счёт улучшенной инжекции электронов и предотвращения утечки дырок через интерфейс.

4. Диффузия ионов кислорода с полным или частичным окислением интерфейсов и нарушением однородной структуры материала случае в гибридного перовскита  $\text{MAPbI}_3$  наблюдается из зарядово-транспортных слоёв

на основе широкозонных оксидных полупроводников  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Модификация полупроводниковых матриц позволяет не только проводить тонкую настройку электронных уровней слоёв для лучшего транспорта заряда, но и оказывает влияние на скорость деградации активного материала, обусловленную диффузией кислорода.

5. Примесные атомы переходных  $3d$  металлов в результате ионной имплантации внедряются в кристаллическую решетку широкозонных полупроводников  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  с одновременным образованием изовалентных ( $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{In}^{3+}$ ) и/или гетеровалентных ( $\text{Mn}^{2+}(\text{Co}^{2+}) \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}(\text{Co}^{2+}) \rightarrow \text{V}^{5+}$ ) катионных замещений и междоузельных атомов (Ni, Fe, Co).

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Теоретическая значимость работы заключается в установлении природы связи в гибридных перовскитах. Подтверждена уникальная природа химической связи для галогенидных перовскитов с необычным распределением ионности и ковалентности, которая ответственна за уникальные электронно-оптические свойства, что открывает широкие перспективы для направленного поиска новых материалов.

Практическая значимость работы основана на вкладе в понимание процессов, происходящих при создании и эксплуатации современных функциональных материалов для солнечных ячеек третьего поколения, что создаёт основы для их последующего целенаправленного улучшения и изменения их свойств. Основная практическая значимость обусловлена следующими результатами:

1. Разработана методика обнаружения некоординированного свинца в результате влияния анионных вакансий в гибридных перовскитах. Предложены пути пассивации некоординированного свинца, что вносит существенный вклад в одну из центральных проблем солнечной энергетики третьего поколения — стабильность фотоактивных материалов при воздействии солнечного света, нагрева и кислорода.

2. Разработаны поглощающие материалы на основе инженерии В-катиона путем частичной замены  $\text{Pb}^{2+}$  в сложных галогенидах на переходные металлы *d*-группы, редкоземельные элементы и щелочноземельные металлы. Модификация  $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{PbI}_3$  приводит к улучшению радиационной стойкости по отношению к воздействию пучков электронов. Модификация позволила уменьшить радиационно-индуцированное образование  $\text{Pb}^0$ , а также сегрегацию фаз одновалентных катионов. Лучшие из разработанных поглотителей из перовскита могли успешно переносить высокие и флюенсы электронов ( $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ), значительно превосходя немодифицированный материал.

3. Предложены методы повышения стабильности и эффективности перовскитных светодиодов (PeLED) через управление дефектами и интерфейсами. Оптимизация очистки квантовых точек  $\text{CsPbI}_3$  смесями изопропанола и этилацетата минимизировала поверхностные дефекты, увеличив квантовый выход фотолюминесценции (PLQY) до 84%. Модификация интерфейса дырочно-транспортный слой / перовскит молекулами 2-амино-1,3-пропандиола (APDO) обеспечила формирование крупноразмерных (до  $400 \text{ мкм}^2$ ) однородных плёнок с повышенной стабильностью голубых PeLED ( $T_{50} \approx 740 \text{ с}$ ) и EQE до 9,2%. Введение проводящих оксидов фосфина на границе электрон-селективный слой / перовскит снизило спад эффективности при высоких напряжениях, увеличив яркость до  $73000 \text{ кд/м}^2$ . Результаты демонстрируют подходы для создания энергоэффективных устройств с улучшенными характеристиками, актуальными для дисплеев и оптоэлектроники.

4. На основе исследования межслойных реакций показана важность рациональной инженерии зарядово-транспортных слоёв в перовскитных солнечных батареях. Установлен ряд материалов, способствующих межслойной деградации в результате диффузии атомов кислорода. Предложены рекомендации по подбору зарядово-транспортных слоёв в зависимости от энергии образования кислородных вакансий.

5. Методом ионной имплантации сформированы нетипичные для определенных типов химических элементов структурными единицы. Исходя из сопоставлений с существующими технологическими приемами и методами создания функциональных материалов, предложен упрощенный и более эффективный подход для настройки электронной структуры легированных слоёв в объемах полупроводниковых матриц.

#### **Личный вклад автора**

Общая постановка задач исследований, выбор путей их решения, обобщение результатов, формулировка защищаемых положений и выводов диссертации принадлежат лично автору. В работах, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат результаты, на основе которых сформулированы защищаемые положения и выводы. Измерения рентгеновских эмиссионных и абсорбционных спектров выполнены группой профессор А. Мувеса (University of Saskatchewan), а интерпретация этой части результатов выполнена совместно научным консультантом Э.З. Курмаевым. Теоретические расчёты производились Д.В. Бухваловым, М.А. Коротиним, А.И. Потеряевым. Постановка задач для расчётов осуществлялась автором совместно с научным консультантом. Приготовление образцов гибридных перовскитов, их аттестация, фотохимическое и термостимулированное старение проведены группой П.А. Трошина в ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Исследования перовскитных светодиодов выполнены совместно с коллегами из Soochow University и National Taiwan University при не посредственном участии автора. Имплантация ионами производилась группой Н.В. Гаврилова в ИЭФ УрО РАН энергиями, ионами и флюенсами, определёнными автором.

Все остальные измерения и радиационные воздействия на образцы выполнены лично автором или при его непосредственном участии.

#### **Степень достоверности**

Достоверность полученных результатов и научных положений обеспечивается систематическим характером исследований, использованием широкого набора современных экспериментальных методов и расчётных методик, применением современного и надёжного оборудования,

непротиворечивостью известным физическим моделям, воспроизводимостью результатов экспериментов и их согласованностью с данными других авторов.

### **Апробация результатов**

Результаты исследований, представленные в диссертации и сформулированные в защищаемых положениях, докладывались и обсуждались в ходе выступлений с устными и стендовыми докладами на всероссийских и международных научных конференциях: I-XII Международной молодежной научной конференции Физика. Технологии. Инновации ФТИ (Екатеринбург, 2014-2025); International Fall School on Organic Electronics (Черноголовка, 2014); APS March Meeting 2017 (Нью-Орлеан, США, 2017); XVII<sup>th</sup> International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions (Екатеринбург, 2018); 21<sup>st</sup> International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams (Томск, 2019); Online Meetup: Methods to Analyze Stability of Perovskite-Type Absorbers and Solar Cells (StabPero) (Испания, 2020), 2-6<sup>th</sup> School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics HOPE-PV (Москва, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025), IV Международной конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (Екатеринбург, 2020), 15<sup>th</sup> International Conference Gas Discharge Plasmas and Their Applications GDP 2021 (Екатеринбург, 2021), 6-7<sup>th</sup> International Conference on Advanced Electromaterials (Чеджу, Корея, 2021, 2023), 8<sup>th</sup> Asian Symposium on Advanced Materials (Новосибирск, 2023), EcoMat Conference 2023, 2025 (Гонконг, 2023, Стамбул, 2025), 3<sup>rd</sup> Sino-Russia Forum on Science and Technology (Харбин, Китай, 2023), 9<sup>th</sup> International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Томск, 2024), 2<sup>nd</sup> SPbU Summer School and Conference on Halide Perovskites (Санкт-Петербург, 2024), 17<sup>th</sup> International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics HOPV-2025 (Рим, Италия, 2025), XX Международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике LLPh-2025 (Иркутск, 2025), XVII International Russian-Chinese Symposium «Advanced Materials and Processes» (Екатеринбург, 2025). Кроме того, материалы диссертации были доложены на семинарах



Европейского источника синхротронного излучения (Гренобль, Франция, 2015), Силезского технологического университета (Гливице, Польша, 2016), ИФМ УрО РАН (2019, 2024, 2025), Университета Лотарингии (Мец, Франция, 2021).

Исследования проводились при поддержке грантов РФФИ 13-08-96007, 17-02-00005; Министерства образования и науки РФ 3.7270.2017/8.9, FEUZ-2020-0060, FEUZ-2023-0013. Под руководством автора по теме работы выполнялись исследования в рамках грантов РФФИ 14-08-31088, 17-08-00395, 20-42-660003; РНФ 17-72-10044, 19-72-00001, 22-61-00047; грантов Президента РФ для молодых кандидатов наук МК-1145.2017, МК-989.2020.2, стипендии Президента РФ для молодых учёных СП-1200.2020.1 и стипендии им. Мечникова посольства Франции в России (2021), Программы ПРИОРИТЕТ-2030 в УрФУ (проекты 4.64 и Ц5.9). Разделы 4.1 и 6.1.4 выполнены в рамках крупного научного проекта Министерства науки и высшего образования РФ «Разработка перспективных систем генерации и хранения энергии для применения в космосе» (проект № 075-15-2024-532).

### **Публикация результатов работы**

Основное содержание диссертации отражено в 51 статье в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, в том числе 50 статей в изданиях, индексируемых международными базами данных Web of Science (WoS) и Scopus. Получено свидетельство о регистрации программы для ЭВМ. Результаты доложены и обсуждены на многочисленных российских и международных конференциях, симпозиумах, конгрессах и совещаниях, отражены в тезисах и материалах международных конференций.

### **Структура и объём диссертации**

Диссертация содержит введение, пять глав, заключение, список сокращений и список литературы. Общий объём диссертации составляет 381 страницу, в том числе 145 рисунков, 39 таблиц. Список литературы содержит 426 наименований.

# **ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И УСТРОЙСТВ**

Солнечная энергетика, несомненно, является одним из самых передовых направлений альтернативной энергетики. В условиях постоянного роста стоимости энергии, полученной традиционными методами, неисчерпаемая солнечная энергия открывает огромные перспективы для развития и использования солнечных технологий. Несмотря на доступность самого источника энергии, производство наиболее распространенных кремниевых солнечных ячеек обходится на сегодняшний день достаточно дорого, что существенно тормозит их внедрение в энергетические системы и сети.

В настоящий момент наиболее перспективным аналогом кремниевых солнечных ячеек являются ячейки на основе гибридных перовскитов. Их производство оказывается значительно дешевле, а достигнутые на сегодняшний день показатели эффективности преобразования энергии практически достигают значений, которые имеет большинство современных коммерческих кремниевых ячеек. Однако, стабильность перовскитных материалов всё еще является ключевой проблемой на пути их выхода на мировой рынок. На фоне множества исследуемых материалов для создания гибридных перовскитных солнечных элементов больше всего выделяются перовскиты на основе галогенидов свинца [27, 28]. Лишь за последние несколько лет, для них удалось достигнуть уровня эффективности преобразования энергии более 26 % [1].

## **1.1 Исторический аспект и современное состояние исследований**

Первые сообщения о фотоответе металлогалогенидных перовскитов появились ещё в 1970-1980 гг., когда была зарегистрирована фотолюминесценция  $\text{CsPbX}_3$  [29] и  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$  [30]. Но отсутствие беспористых плёнок и понимания динамики носителей заряда в них не позволило тогда сформулировать пригодную концепцию для их применения. Перелом наступил в 2009 г., когда группа проф. Миясака включили  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  в

ячейку Гретцеля и получили КПД 3,8 % [9]. Уже через два года были продемонстрированы устройства с КПД 6,5 % [31]. Столь резкая динамика подсказала сообществу, что гибридные перовскиты имеют существенные перспективы благодаря своим уникальным свойствам – уникальной комбинации прямой запрещенной зоны (ширина 1,55 эВ для  $\text{MAPbI}_3$ ), высокого коэффициента поглощения ( $> 10^5 \text{ см}^{-1}$ ) и аномально большой длины диффузии носителей (до 175 мкм в монокристаллах) при толщине активного слоя 300-600 нм [32] что делает рекомбинационные потери ничтожными и позволяет захватывать 90 % падающего света за несколько сотен нанометров. Кроме того, кристаллохимия  $\text{ABX}_3$  решётки, где структурные фрагменты соединены практически полностью ионными связями, обусловила феномен «дефектной толерантности»: большинство точечных дефектов формируют неглубокие уровни, а значит не выступают эффективными центрами рекомбинации [33]. Наконец растворно-печатная технология формирования слоя при низких температурах совместима как с жёстким стеклом, так и с тонкими полиимидными подложками, открывая путь к рулонному производству.

Появление гибридных металлогалогенидных перовскитов стало, пожалуй, самым знаковым событием современной фотогоальваники. Если до 2010 г доминировали кристаллический кремний, CdTe и многослойный CIGS, то последующее десятилетие ознаменовалось беспрецедентным ростом параметров перовскитных фотоэлементов: с 3,8 % в 2009 г. до 26,1 % в 2024 г. При этом скорость увеличения эффективности  $\sim 1,5 \text{ %/год}$  в шесть раз превышает «историческую» кривую улучшения кристаллического кремния и в три раза опережает прогресс CdTe (рисунок В.1).

Значимость перовскитного направления подчёркивается и макроэкономическими расчётами. Согласно аналитическому отчёту ITRPV-2024 [34], при капитальных затратах 0,15 €/Вт и ресурсе 25 лет уровень приведённых затрат на электроэнергию для ячеек «кремний/перовскит» может снизиться до 18 €/МВт·ч к концу текущего десятилетия. То есть стандартизированная стоимость производства солнечного киловатт-часа

окажется ниже стоимости энергии традиционного угля при значительно меньшем углеродном следе.

Сегодня фронт исследований сместился к трем стратегическим векторам:

1. монолитные кремний-перовскитные tandemные модули с КПД  $> 34 \%$  (Oxford PV, Longi);
2. полностью перовскитные tandemы (ячейка с узкой запрещенной зоной около 1,25 эВ и широкой около 1,8 эВ) уже превысили КПД 30 % [35];
3. наконец появляется множество перекрёстных приложений, таких как гамма-детекторы [36], PeLED дисплеи [37], мемристоры [38].

С другой стороны, ускоренное развитие выявило и ряд критических проблем. Во-первых, нормативы требуют строго лимитированного выщелачивания токсичного свинца при разрушении модуля. Во-вторых, неустойчивость органического катиона делает материал чувствительным к влаге, кислороду, ультрафиолету (УФ) и тепловым нагрузкам. В-третьих, масштабирование лабораторных методов спин-коутинга к полноразмерным форматам требует новых методов онлайн контроля морфологии и стехиометрии. В-четвёртых, отсутствие устоявшихся цепочек переработки вызывает вопросы «конца жизненного цикла» продукта.

Все эти факторы, объединяясь с дополнительными сложностями, возникающими развитии tandemных технологий, способов рулонной печати и дополнительных перекрестных приложений, формируют актуальность интенсивного исследования причин и механизмов деградации солнечных ячеек под внешними воздействиями, разработки способов повышения их стабильности и эффективности.

## **1.2 Галогенидные перовскиты: свойства и стабильность**

### **1.2.1 Структура, химический состав и их влияние на свойства галогенидных перовскитов**

Часто, в литературе термины «перовскит» и «перовскитная структура» используются равнозначно. Однако, следует понимать, что сам перовскит

представляет собой минерал  $\text{CaTiO}_3$ , тогда как перовскитная структура представляет собой соединение, кристаллической структура которого совпадает со структурой минерала перовскита. Таким образом, под термином «перовскит» здесь и далее подразумевается кристаллическое твердое тело с общей формулой  $\text{ABX}_3$ , где  $A$  и  $B$  являются катионами, а  $X$  – анионом (в нашем случае галоген). В случае, когда один катион является органическим, а другой неорганическим перовскит называется гибридным.

Кристаллическая решетка большинства перовскитных соединений близка к идеальной кубической, где более тяжелый катион  $A$  оказывается в центре элементарной ячейки, более легкие катионы  $B$  располагаются в её углах, а анионы  $X$  занимают положения на её гранях.

Однако, зачастую под воздействием различных внешних и внутренних факторов может происходить искривление структуры перовскитного материала. В результате чего можно наблюдать перовскиты с менее симметричными кристаллическими решетками: орторомбической, тетрагональной [39]. Так, например, гибридный перовскит  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  при комнатной температуре имеет тетрагональную кристаллическую структуру, которая представлена на рисунке 1.1. Здесь органический катион  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  располагается в центре кубооктаэдра в каркасе октаэдров  $\text{PbI}_3$ , которые повернуты друг относительно друга.

Кристаллическая ячейка  $\text{ABX}_3$  образуется системой связанных общими углами октаэдров  $[\text{BX}_6]^{4-}$  – едва ли не самой «податливой» неорганической сеткой. Параметрическая гибкость перовскитов обусловлена тем, что их кристаллическая структура допускает независимую модификацию трёх подрешёток:  $A$ -катионной с возможностью вариации органических и неорганических катионов,  $B$ -катионной, составленной как правило атомами металлов, и галогенидной  $X$ . Фактор Гольдшмидта  $t = (r_A + r_X)/\sqrt{2}(r_B + r_X)$  служит эмпирическим индикатором стабильности кубической  $\alpha$ -фазы, для  $0,8 < t < 1,0$  она энергетически предпочтительна. Однако, хотя  $t$  и продолжает служить практическим указателем, он оказывается слишком грубым для гибридных неоктаэдрических полей: например, в системе со смешанным  $A$ -

катионом  $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$  может наблюдаться сразу три конкурентные модификации ( $\alpha$  – кубическая,  $\beta$  – тетрагональная и нефотоактивная  $\delta$  – гексагональная). Для корректного предсказания октаэдра вокруг  $B$ -катиона был введён комплексный параметр ( $t, \mu$ ), где  $\mu$  – октаэдрический фактор,  $\mu = r_B/r_X$  количественно описывает степень деформации  $[\text{BX}_6]$  блоков; только область  $0,8 < t < 1,0$  и  $0,41 < \mu < 0,7$  допускает изотропную  $\alpha$ -фазу [40].

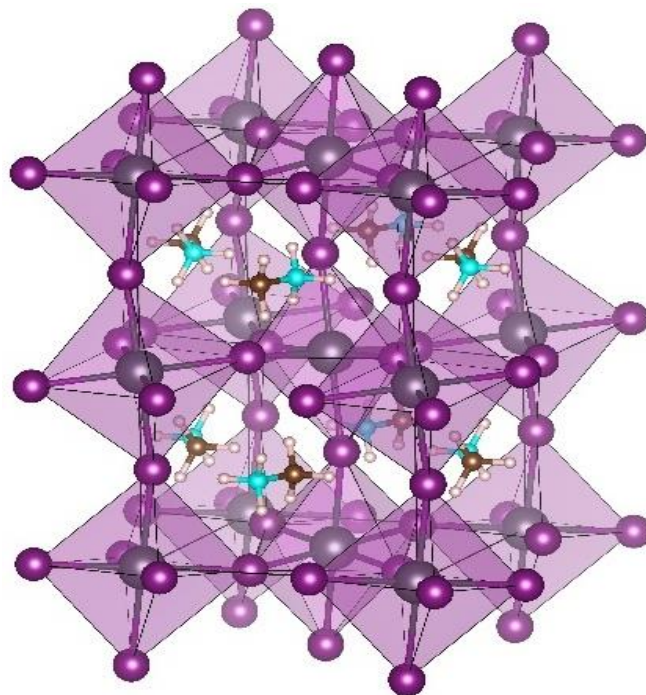


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура тетрагонального  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [41]. Октаэдры анионов  $\text{I}$  выделены фиолетовым цветом. Черным цветом показан катион  $\text{Pb}$ , а органический катион  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  – коричневым, розовым и голубым цветом для атомов  $\text{C}$ ,  $\text{H}$  и  $\text{N}$  соответственно. Пространственная группа  $I4/mcs$ ,  $a=9,043 \text{ \AA}$ ,  $b=8,354 \text{ \AA}$  и  $c=12,661 \text{ \AA}$  при комнатной температуре

Частичное замещение больших органических катионов ( $\text{FA}^+$ , радиус  $0,253 \text{ нм}$ ) со средним ( $\text{MA}^+$ ,  $0,216 \text{ нм}$ ) или меньшим ( $\text{Cs}^+$ ,  $0,167 \text{ нм}$ ) [42] ионными радиусами позволяет целенаправленно подгонять  $t$  к оптимальной величине, тем самым стабилизируя при комнатной температуре наиболее эффективную прямозонную кубическую  $\alpha$ -фазу [43]. Например введение  $\text{Cs}^+$

корректирует одновременно  $t$  и  $\mu$ , расширяя область кубической  $\alpha$ -фазы до комнатной температуры и подавляя образование гексагональной желтой фазы перовскита на основе FA [44].

Валентная зона формируется гибридизованными антисвязывающими  $I\ 5p$  и  $Pb\ 6s$  состояниями. Зона проводимости – уровнями  $Pb\ 6p$ . Отсюда следует линейный сдвиг  $E_g$  при замене галогена. С точки зрения электронной структуры  $I$  на  $Br$  смещает валентную зону вниз на  $\sim 0,10$  эВ на каждые  $\sim 20$  % бромида [45, 46], что увеличивает максимальное напряжение холостого хода. При этом  $Br$ , обладая меньшим ионным радиусом, уменьшает объём элементарной ячейки, повышая энергию активации миграции ионов с 0,52 эВ до 0,66 эВ для составов с 20 %  $Br$  [47]. С другой стороны, галогенидное смешивание представляет собой тонкий баланс между зонной инженерией и структурной подгонкой: при содержании брома в атомном соотношении больше 0,6 наблюдается переход падением коэффициента поглощения почти на порядок. Классическим компромиссом стали составы с малым количеством  $Br$ . Примером может служить один из последних чемпионов  $FA_{0,98}Cs_{0,02}Pb(I_{0,98}Br_{0,02})_3$  с КПД 25,2 % [48], где 2%  $Br$  достаточно, чтобы углубить положения края валентной полосы, но недостаточно для перехода в ортогональную «жёлтую» фазу. При этом рекорд эффективности первой половины 2024 г. составлял 26,1 %, и также был достигнут благодаря составу всего с 4%  $Br$ , что увеличило напряжение холостого хода до 1,26 В, а смешивание FA и Cs в положении A-катиона улучшило фазовую стабильность и кристалличность. Конечно, только инженерией состава перовскита не удалось бы достичь таких высоких КПД, поэтому в ПСЭ применяются дополнительные модификаторы и инженерия слоёв, включая пассивацию поверхностных дефектов, что будет описано ниже.

Атомы или молекулы, которые формируют кристаллическую структуру перовскита, существенным образом влияют на его свойства, в частности на оптические и электрические показатели. Наибольшую эффективность в составе солнечных ячеек показывают перовскиты на основе галогенидов металлов четвертой группы в положении B-катиона, однако полный набор

потенциально возможных комбинаций элементов в перовскитных структурах остается крайне большим.

Токсичность соединений свинца [49] и их относительно быстрая деградация под воздействием света накладывают существенные ограничения на их коммерческое использование. Поэтому в последнее время в качестве аналога свинцу рассматриваются менее токсичные и менее чувствительные к факторам окружающей среды элементы, такие как олово, германий, сурьма и висмут [50, 51]. За последнее время большинство исследуемых перовскитов без использования свинца показывают существенно меньшие показатели эффективности преобразования энергии, которые варьируются в пределах от 2 до 10 % [52, 53]. Тем не менее, относительно успешных показателей эффективности преобразования энергии (около 15 %) удалось достигнуть при использовании перовскитов на основе галогенидов олова [54].

Как уже было отмечено, тип, симметрия и состав кристаллической решетки формируемого перовскитного соединения во многом определяют его физико-химические свойства. Рассматривая возможные аналоги перовскитов на основе свинца, необходимо отметить, что с точки зрения кристаллической структуры галогениды на основе олова и германия могут формировать трехмерные кристаллические решетки с изотропными свойствами, проявляя схожие с галогенидами свинца характеристики транспорта зарядов [55].

Наиболее распространенные оловянные перовскиты ( $\text{MASnI}_3$ ,  $\text{FASnI}_3$  и др.) обладают подходящей шириной запрещенной зоны  $\sim 1,3$  эВ, однако подвержены самопроизвольному окислению  $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$  [56], являющемуся первой ступенью деградации.

В то же время комплексные галогениды трехвалентных висмута и сурьмы не могут принимать ту же перовскитную структуру и имеют тенденцию к формированию 0, 1 и 2-мерных перовскитоподобных структур со значительными анизотропными свойствами.

Также альтернативную стратегию представляют двойные перовскиты [57], например,  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ , в котором токсичный Pb заменён биосовместимым Bi и Ag. Непрямая запрещенная зона ( $E_g = 1,95$  эВ) и низкая



подвижность лимитируют КПД в ПСЭ на основе  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  [58]. Однако такие перовскиты оказываются достаточно стабильными, в частности устройства на основе таких перовскитов сохраняют свои характеристики после работы в реальных условиях в течение более 25 дней.

Помимо полной замены свинца распространенным подходом к модификации свойств гибридных перовскитов является и его частичное замещение атомами других металлов. Инженерия *B*-катиона развивается по двум направлениям. Во-первых, это изовалентное легирование ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и т.д.) менее чем 1 ат. % с целью пассивировать собственные дефекты и настроить зонную структуру для лучшего транспорта заряда. Сюда же можно отнести и некоторые гетеровалентные типы замещения (например  $\text{Eu}^{3+}$ ), преследующие ту же цель [59]. Например, введение 10 ат. %  $\text{Eu}^{3+}$  увеличивает ширину запрещенной зоны на 0,5 эВ, подавляет образование ловушек и улучшает транспорт заряда за счёт увеличения плотности состояний дна вблизи зоны проводимости [60]. Однако при высоких уровнях допирования может наблюдаться фазовая сегрегация, а также появление глубоких ловушек.

Во-вторых, это частичное замещение олова, германия и т.п., например ионами  $\text{Zn}^{2+}$ , подавляющее самодопирование *p*-типа, характерную таких перовскитах при недостаточности галогенов [61]. Схожие эффекты могут наблюдаться и в свинцовых перовскитах [62].

Существенное улучшение стабильности обеспечили квази-двухмерные перовскиты с фазами Раддлсдена-Поппера  $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ . Создаваемые 2D/3D-гибриды при оптимальных  $n = 3-4$  для 2D фазы позволили подавить миграцию ионов через интерфейс. Высокая устойчивость объясняется уменьшением плотности вакансий и ростом энергии активации для ионной диффузии [63].

### 1.2.2 Особенности химической связи в гибридных перовскитах

Оптоэлектронные свойства галогенидных перовскитов определяются связью *B–X*, ответственной за выраженное оптическое поглощение и малые эффективные массы носителей заряда [64]. Эти свойства часто приписывают

$ns^2$ -конфигурации атома  $B$ , т.е. состояниям  $Pb\ 6s^2$  или  $Sn\ 5s^2$  («неподелённая пара») [65]. Анализ свойств фотоэлектрических материалов в сочетании с анализом квантово-химических связей показывает другой сценарий [66]. Связь  $B-X$  существенно отличается от ионных, металлических или обычных ковалентных связей  $2s-2e$ . Вместо этого группа М. Вуттига предлагает рассматривать эту связь как метавалентную, в которой один  $p$ -электрон разделен между соседними атомами [64]. Образующаяся  $\sigma$ -связь, формально  $2s-1e$ , с наполовину заполненными  $p$ -орбиталями с достаточным перекрытием, что приводит к выраженному оптическому поглощению [67]. Считается, что существует два механизма, при помощи которых объясняется формирование запрещенной зоны, необходимой для фотоэлектрических материалов [64]. Это либо отклонения от линейной формы цепи  $B-X-B$  (переход Пайерлса) и/или перенос заряда. В частности, в галогенидных перовскитах по мнению авторов перенос электронов между атомами  $B$  и  $X$  и искажения решетки приводит к формированию умеренной по величине запрещенной зоны, в результате чего носители заряда имеют малые эффективные массы (рисунок 1.2).

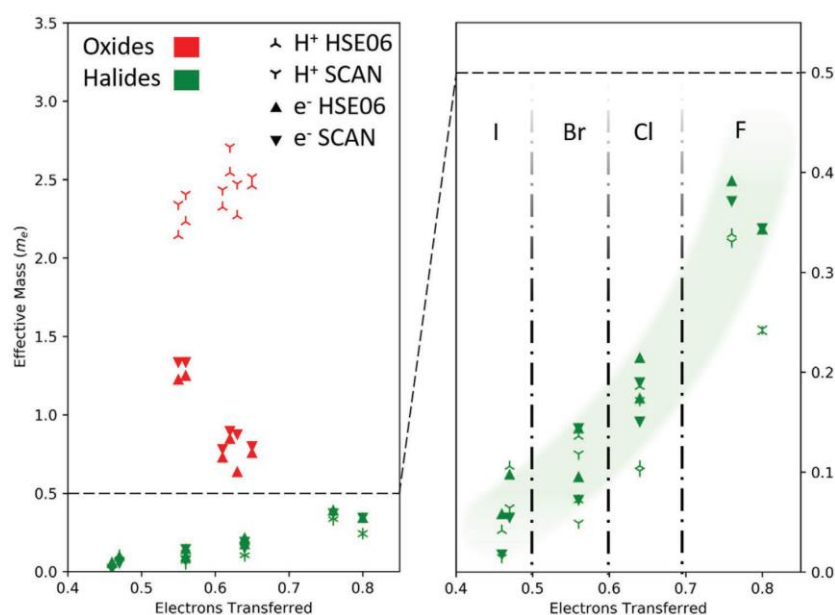


Рисунок 1.2 – Эффективные массы электронов (треугольники) и дырок (звезды) для оксидных (красный) и галогенидных (зелёный) перовскитов [64]

Для гибридных перовскитов транспорт определяется перекрытием  $p$ -орбиталей соседних атомов. Это перекрытие зависит от переноса заряда между

обоими атомами и степени искажения от идеального октаэдрического расположения, что приводит к увеличению числа обобществленных электронов. Следовательно, перенос заряда и обобществление электронов можно рассматривать как естественные переменные для описания многих важных свойств, таких как эффективная масса, оптическое поглощение, эффективный заряд. Для переноса заряда эффективные массы играют важную роль. Рассмотрим как формируется такая связь по мнению авторов работы [64].  $p$ -орбитали Pb и I, ответственные за образование связей, изображены в левой части рисунка 1.3 (одномерное представление). Атомная структура характеризуется слабым переносом электронов и формированием  $\sigma$ -связей между соседними атомами. Эти  $\sigma$ -связи заняты примерно половиной электронной пары, что приводит к образованию металлической зоны (пунктирная синяя полоса). Однако перенос электронов создаёт запрещённую зону в точке  $R$  (зелёная/серая полоса). В точке  $\Gamma$   $p$ - $\sigma$ -состояния являются полностью связывающими (валентная зона) или разрыхляющими (зона проводимости) и в равной степени включают  $p$ -орбитали Pb и I (левая панель). В точке  $R$  верх валентной зоны состоит на 86% из  $p$ -орбиталей I и лишь на 14% из  $s$ -орбиталей Pb (правая панель). Симметрия системы такова, что все взаимодействия являются слабо связывающими. Однако важны и другие свойства. Галогенидные перовскиты образуют мягкие и достаточно ангармоничные решетки, что, в принципе, приводит к электрон-фононному взаимодействию.

Кроме того следствием метавалентности химической связи является большое значению статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{static}$  [68], что обеспечивает эффективное экранирование заряженных дефектов. В результате уменьшается рассеяние носителей заряда на дефектах и увеличивает время жизни неравновесных носителей заряда. Кроме того, ослабляется связь между электронным движением и искажениями кристаллической решётки, а также сопутствующая перенормировка массы. Как следствие, время жизни носителей возрастает [69], что обеспечивает большие значения произведения

подвижности на время жизни носителей (ключевой параметр эффективности фотоэлектрических материалов) [70].

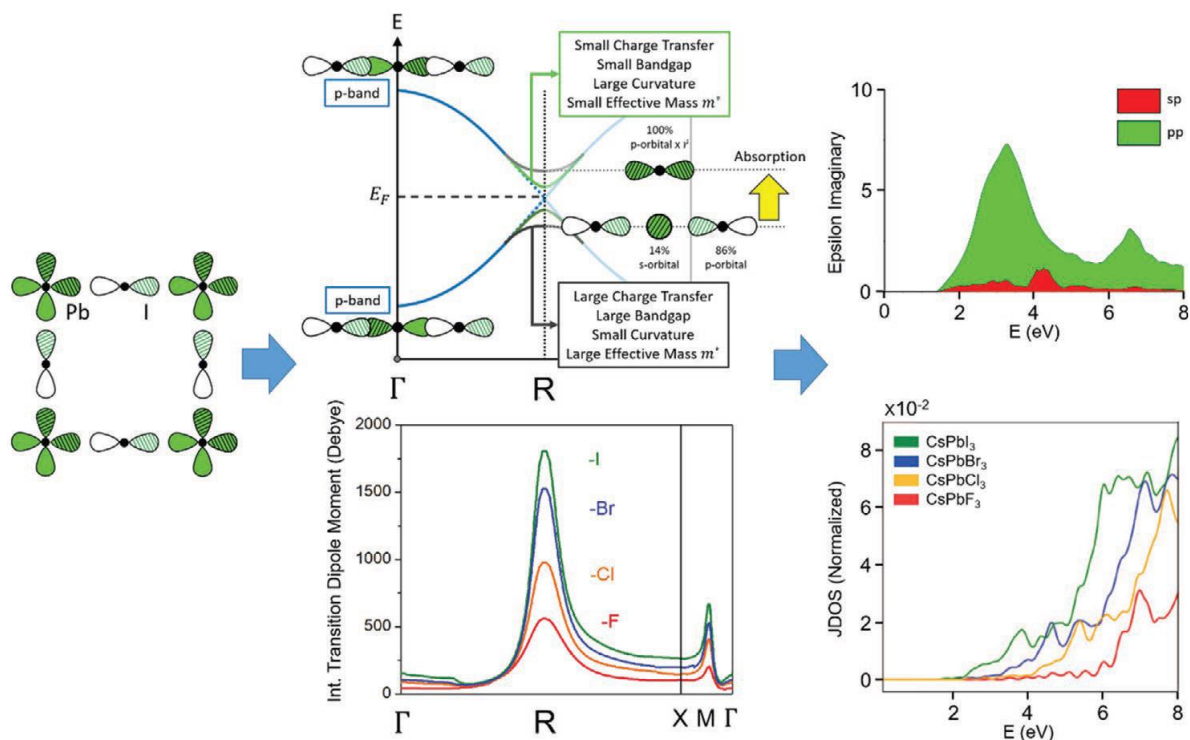


Рисунок 1.3 – Формирование химических связей, соответствующая зонная структура и оптические свойства CsPbI<sub>3</sub> [64]

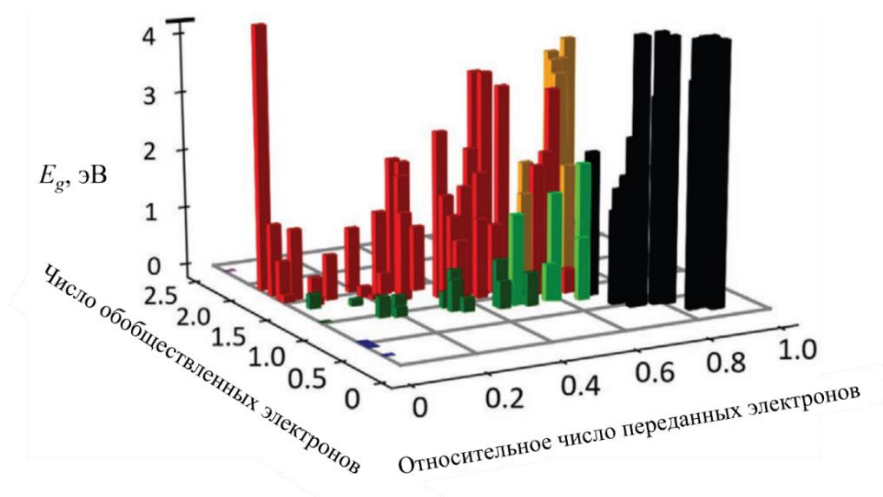


Рисунок 1.4 – Зависимость величины запрещенной зоны от числа переданных и обобществленных электронов. Типы химических связей: ионные (черные), ковалентные (красные), металлические (синие), метавалентные (зеленые), галогенидные перовскиты (светло-зеленые) и оксидные перовскиты (оранжевые) [64]

Двумя наиболее важными дескрипторами химической связи для галогенидных перовскитов являются количество общих и переданных электронов в связи  $B-X$ . Оба влияют на оптическое поглощение. Увеличение числа электронов, общих между соседними атомами, увеличивает искажение Пайерлса и, следовательно, уменьшает перекрытие орбиталей. Как следствие уменьшается оптическое поглощение и увеличивается ширину запрещенной зоны [71]. Точно так же увеличение передачи электронов уменьшает оптическое поглощение и увеличивает ширину запрещенной зоны [72]. Следовательно, как передачу электронов, так и обобществление электронов можно использовать для настройки оптического поглощения и ширины запрещенной зоны. На рисунке 1.4 показано [64], например, как изменяется ширина запрещенной зоны в зависимости от количества обобществленных и переданных электронов. Среди всех соединений галогенидные перовскиты занимают четко выраженную область метавалентной области карты. Системы с метавалентной связью, такие как  $PbTe$  или  $CsSnI_3$ , характеризуются обобществлением примерно одного электрона между соседними атомами и умеренным переносом заряда, что приводит к небольшой запрещенной зоне, сильному оптическому поглощению и малой эффективной массе.

Стоит отметить, что все эти соединения характеризуются октаэдрическим расположением атома  $B$ . Все галогенидные перовскиты расположены вблизи пунктирной линии на рисунке 1.5 [64]. Как видно из сравнения  $CsSnI_3$ ,  $CsSnBr_3$  и  $CsSnCl_3$ , их запрещенная зона во многом определяется передачей электрона. Увеличение переноса электронов или количества общих электронов при сохранении метавалентной связи увеличивает запрещенную зону, но сохраняет достаточно малые эффективные массы и сильное оптическое поглощение. Таким образом, количество электронов, общих и переданных между соседними атомами, является дескриптором связи, который позволяет создать карту, разделяющую различные механизмы связи в твердых телах.

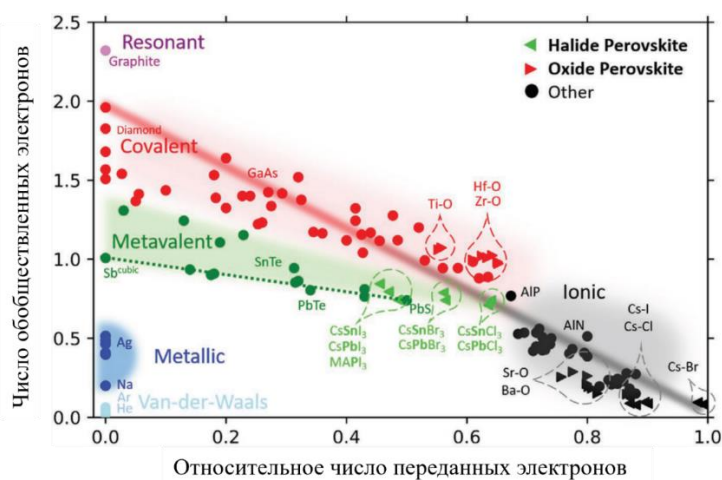


Рисунок 1.5 –Карта, описывающая связь в твердых телах, показывает количество электронов, общих между соседними атомами, и перенос электронов, перенормированный в зависимости от степени окисления. Разные цвета характеризуют разные свойства материала и связаны с разными типами связей. Пунктирная зеленая линия указывает на метавалентно связанные твердые тела с идеальным октаэдрическим расположением [64]

Другой вариант точной настройки оптических свойств – адаптация межатомного расстояния. Как для щелей, созданных переносом заряда (галогенидные перовскиты и халькогениды свинца), так и для щелей, созданных искажениями Пайерлса, расширение метавалентной  $\sigma$ -связи увеличивает щель. Поэтому можно, например, модифицировать атом  $A$  в галогенидных перовскитах  $ABX_3$ , чтобы растянуть связь  $B-X$ .

Стоит отметить, что несмотря на то, что концепция метавалентной связи в последние годы пользуется широкой популярностью для описания свойств гибридных перовскитов, халькогенидов и т.п., она не нашла прямого экспериментального подтверждения, ограничиваясь косвенными доказательствами. Более того, начиная с 2023 г. ряд авторов высказывает критические замечания по поводу существования такой связи [73]. Авторы считают, что идентификация механизмов образования связи требует анализа электронных волновых функций или орбиталей в расчетах функционала плотности (DFT). Так, указывается, что существование «полусвязей» или «частичных связей» является установленной особенностью как связей  $3s-4e$  в

«электронно-богатых» молекулах, так и связей  $3s-2e$  в «электронно-дефицитных» молекулах. Предполагается, что в таких соединениях образуются «ковалентные» связи выраженные либо конструктивной орбитальной интерференцией, либо обусловленные снижением кинетической энергии как в металлах, хотя и с большим числом электронов.

Такая концепция была предложена авторами [73] в первую очередь для халькогенидов металлов. Однако в случае галогенидных перовскитов связи  $B-X$ , например  $Pb-I$ , имеют выраженный ионный характер, что неоднократно подтверждалось экспериментально и расчётно [74]. Таким образом концепция электрон-дефицитной ковалентной связи в случае гибридных перовскитов кажется неоправданной. Впрочем, и к концепции метавалентной связи стоит относиться с осторожностью.

В заключение данного параграфа стоит отметить, что имеются работы, демонстрирующие [74], что при определенных условиях концепция электрон-дефицитной связи плавно перетекает в метавалентную и это лишь два разных подхода к описанию одного типа связи. С точки зрения гибридных перовскитов важным является, в первую очередь, именно уникальность связи, которая будет оказывать существенное влияние на электронно-оптические свойства.

### **1.2.3 Процессы деградации и разрушения гибридных перовскитов**

Наиболее значительным препятствием на пути развития перовскитных материалов, несомненно, являются процессы их деградации, быстро ухудшающие их свойства и приводящие со временем к полной непригодности использования этих материалов. Протекают эти процессы под действием множества факторов: влажности, температуры, воздействия излучения, взаимодействия с окружающей атмосферой и т.д.

Тогда как продолжительность работы современных солнечных ячеек на основе кремния составляет порядка 25 лет [75], максимально достигнутый показатель эффективной работоспособности перовскитной солнечной ячейки составляет приблизительно один год [76]. Таким образом несмотря на то, что

по эффективности перовскитные солнечные элементы почти приблизились к кремниевым, проблема их стабильности является ключевым фактором их неконкурентоспособности.

### **Влажность и кислород**

Влажность окружающей среды может привести к быстрой деградации перовскитных пленок, особенно в сочетании с другими сопутствующими факторами, такими как высокая температура и воздействие излучения [77].

Разумеется, оказывается возможным использование специальных защитных покрытий и методов упаковки перовскитных солнечных элементов, которые способны в значительной степени предотвратить проникание влаги и кислорода в объем и на поверхность материала. Однако, создание таких защитных условий неизбежно влечет за собой увеличение стоимости конечного продукта. Более того, при производстве солнечных элементов, перовскитный материал наиболее вероятно будет подвержен атмосферному воздействию по технологическим причинам. Поэтому, перспективные перовскитные материалы должны обладать достаточным собственным сопротивлением окислению и гидратации.

Наиболее часто использующиеся в перовскитах органические катионы могут формировать сильные связи с молекулами воды [78], ослабляя при этом связи между ними и металлическими галогенидами, что может приводить к формированию гидратированной перовскитной фазы  $(MA)_4PbI_6 \cdot 2H_2O$ , тем самым нарушая стабильность кристаллической структуры (увеличение объема). Кроме того, гидратированные промежуточные фазы далее распадаются до  $PbI_2$ . Эта деградация способствует потере структурной целостности и фотофизических свойств слоя перовскита.

Не превышая некоторый порог уровня влажности и времени нахождения во влажной среде, эти преобразования оказываются обратимыми и сформированные гидратированные перовскитные структуры могут через промежуток времени порядка 48 часов вернуться к исходному перовскитному состоянию [79]. Однако, при высоком уровне влажности и достаточной



глубине проникновения молекул воды в объем перовскита деградация может происходить вплоть до необратимого разрушения всей структуры [80].

Тем не менее влага остаётся одним из наиболее агрессивных факторов для органо-неорганических перовскитов. Абсорбция даже одной молекулы воды на 1000 формульных единиц резко понижает энергию активации миграции ионов и способна инициировать реакцию гидролиза [81].

Исследования перовскитов на основе FA продемонстрировали, что стабильность этих материалов в окружающей среде может быть продлена от нескольких часов до нескольких месяцев путем управления такими факторами, как концентрация водяного пара, размер частиц и воздействие света [82]. Установлено, что границы зерен и субзерен демонстрируют различные скорости для преобразования из кубической  $\alpha$ -фазы в гексагональную  $\delta$ -фазу в  $\text{FAPbI}_3$ . Это преобразование, по-видимому, обусловлено локальным процессом растворения кубической фазы, вызванным водой на поверхностях кристаллов, с последующим осаждением гексагональной фазы.

Взаимодействие перовскитных материалов с кислородом в условиях присутствия любого из ранее упомянутых факторов может привести к существенной деградации материала со значительным снижением коэффициента преобразования энергии. Как уже было сказано ранее, несмотря на возможность упаковки перовскитных структур, препятствующую проникновению кислорода в объем и на поверхность материала, собственная устойчивость к окислению является ключевым фактором для производства и использования перовскитных солнечных ячеек.

Исследования показывают, что в отсутствие света, перовскиты оказываются относительно стабильными, находясь на открытом воздухе [83]. Однако, при одновременном присутствии света и кислорода, происходит быстрая деградация перовскитного материала, эффективность которого падает за время порядка нескольких часов [84].

Такое резкое ухудшение характеристик может быть объяснено тем, что под действием излучения происходит создание дефектов (вакансий) на

поверхности и в объеме материала, которые в последствие занимает молекулярный кислород. Далее генерируемые электроны в перовските могут восстанавливать молекулярный кислород ( $O_2$ ) до супероксида ( $O_2^-$ ). Этот крайне активный вид кислорода депротонирует перовскит, что приводит к образованию продуктов деградации следующим образом [85]:



Совместное воздействие влаги и кислорода значительно ускоряет деградацию перовскитных материалов. Молекулы воды сначала растворяют МАИ на поверхности перовскита, что приводит к улетучиванию иодида и органических катионов [86]. Затем поверхность оставшегося  $PbI_2$  реагирует с кислородом, образуя иодат свинца (II) ( $Pb(IO_3)_2$ ). Эта реакция дестабилизирует слой перовскита, создавая вакансии и способствуя дальнейшему проникновению воды в кристаллическую структуру. Этот процесс деградации ускоряется как при наличии света, так и влаги. Взаимодействие между этими факторами приводит к быстрому преобразованию перовскита в нефотоактивные фазы.

Для повышения устойчивости материалов перовскита к факторам окружающей среды необходим разносторонний подход. Такие стратегии, как эффективная инкапсуляция, пассивация поверхности и проектирование состава, имеют решающее значение для повышения коммерческой жизнеспособности ПСЭ [87]. Дальнейшие исследования, направленные на понимание и смягчение этих механизмов деградации, будут иметь решающее значение для широкомасштабного развертывания фотоэлектрической технологии на основе перовскита.

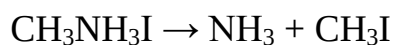
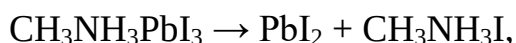
### **Температура**

Солнечные элементы, работающие под прямым солнечным светом, могут нагреваться на 45 °C выше температуры окружающей среды. Согласно международным стандартам (испытания в климатической камере IEC 61646), достижение долговременной стабильности при 85 °C является критически важным условием для сохранения конкурентоспособности солнечных элементов на рынке [88].

Воздействие высоких температур может быстро ухудшать производительность перовскитных материалов. Это может происходить как напрямую, так и косвенно, усиливая воздействие таких факторов как повышенная влажность, взаимодействие с атмосферными газами и т.д.

Проблема температурной нестабильности перовскитов имеет особую актуальность по нескольким причинам. Во-первых, формирование большинства перовскитных пленок требует температурного отжига. Во-вторых, в процессе инкапсуляции ячейки может возникать кратковременное возрастание температуры до 140 °С и более. И, в-третьих, большая часть солнечного излучения, попадающего на солнечный элемент, рассеивается в виде тепла, сильно нагревая материал. Известно, например, что, нагрев большинства перовскитов до температуры приблизительно 100 °С, которая соответствует температуре, достигаемой при пиковой работе солнечной ячейки, приводит к сильному снижению производительности ячейки.

Термическое воздействие может вызывать химическое разложение и фазовые переходы в перовскитах. Было показано, что  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  разлагается на  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{HI}$  и  $\text{PbI}_2$  [89]. Разложение гибридных перовскитных пленок при воздействии высоких температур происходит в несколько этапов. В общем случае сначала происходит процесс разделения на органические и металлические галогениды, что может быть проиллюстрировано на примере следующей реакции для перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ :

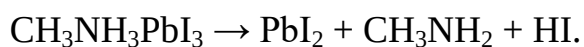


Основными газообразными продуктами разложения являлись йодистый метил (метилюидид, иодметан,  $\text{CH}_3\text{I}$ ) и аммиак ( $\text{NH}_3$ ), что свидетельствует о возможности деградации даже в отсутствие кислорода и воды.

Температура активации этого процесса при этом может существенно варьироваться для различных соединений. Длительность такого преобразования, в свою очередь, существенно зависит от температуры и факторов внешней среды. Так, при нахождении  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  в вакууме или в воздухе с отсутствием влаги при температуре 120-140 °С приводит к

формированию  $\text{PbI}_2$  фазы в течение 30 минут [90]. При температуре 85 °С деградация перовскитных пленок  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  и образование  $\text{PbI}_2$  фазы происходит за 24 часа в атмосфере воздуха, кислорода и азота [91]. Деградация при такой относительно невысокой температуре вероятно обусловлена дефектными поверхностными слоями и промежуточными фазами, для которых энергетический барьер разложения оказывается значительно меньше, чем для основной объемной части материала. Так, при рассмотрении послойного разложения  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  при 85 °С формирование ромбоэдрической фазы  $\text{PbI}_2$  на поверхности наблюдается за время порядка нескольких минут [92]. Отдельно стоит отметить, что этому процессу во многом будет способствовать присутствие исходных дефектов, в частности вакансий галогена, в структуре перовскита.

С другой стороны, в работе [93] показано, что разложение происходит через образование МА и соответствующего галогеноводорода (НХ), а не за счёт фазового разделения галогенидов метиламмония и галогенидов свинца (II):



Периоды полураспада для  $\text{MAPbCl}_3$ ,  $\text{MAPbBr}_3$  и  $\text{MAPbI}_3$  предварительно оценены приблизительно в 9, 12 и 170 дней соответственно.

В исследованиях структурного перехода  $\text{MAPbI}_3$  при 85 °С [92] было установлено, что  $\text{MAPbI}_3$  претерпевает прямой послойный структурный переход из тетрагональной фазы в тригональную фазу  $\text{PbI}_2$  как в вакууме, так и в сухой воздушной среде (рисунок 1.6). При нагревании кристаллическая структура постепенно трансформировалась в тригональную фазу  $\text{PbI}_2$ . Процесс деградации протекал стадийно, с заметным перекрытием тетрагональной и тригональной фаз на отметке ~220 с. Переход характеризуется разрывом связи  $\text{Pb-I-Pb}$  вдоль направления  $[001]$ , инициирующим структурную трансформацию.

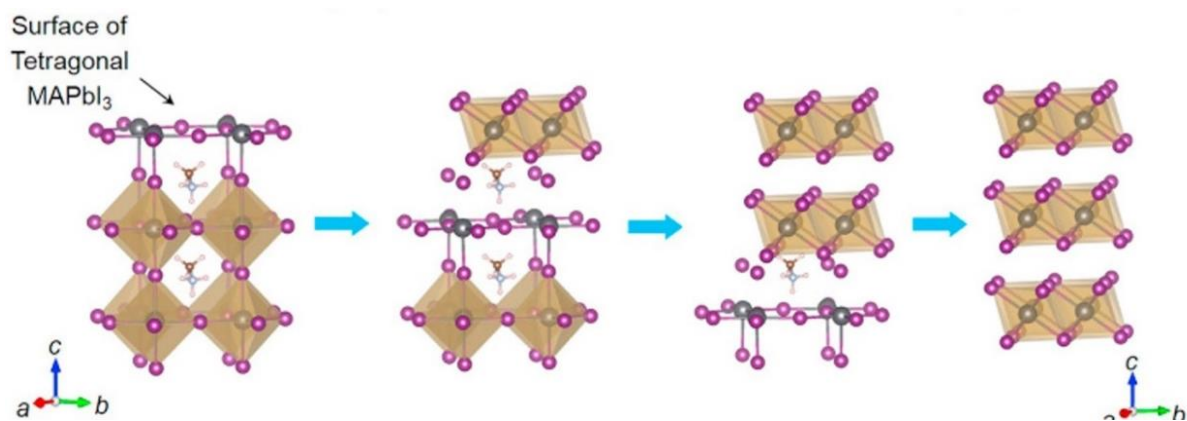


Рисунок 1.6 – Послойные структурные изменения  $\text{MAPbI}_3$  при воздействии температуры. Схема воспроизведена из работы [92]

Структурная эволюция  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  в изотермических временных условиях показала, что в воздушной среде эволюция ускоряется по сравнению с контролируемой азотной атмосферой [94].

Результаты свидетельствуют, что термически обусловленная структурная эволюция перовскита зависит не только от его внутренних свойств, но и от внешних условий (температура, время, среда). Наличие воздуха ускоряет как формирование, так и деградацию материала, подчеркивая ключевую роль окружающей среды в фазовых переходах и стабильности.

Химическая деградация  $\text{MAPbX}_3$  начинается при  $\sim 60^\circ\text{C}$ , что соответствует рабочему температурному диапазону, создавая ограничения для надежности ПСЭ. Замена катиона  $\text{MA}^+$  на  $\text{FA}^+$  улучшает термическую стабильность благодаря большему ионному радиусу  $\text{FA}^+$  ( $2,53 \text{ \AA}$  против  $2,17 \text{ \AA}$  у  $\text{MA}^+$ ) и меньшему дипольному моменту ( $0,21 \text{ Д}$  против  $2,29 \text{ Д}$ ). Кроме того,  $\text{FA}^+$  формирует более прочные взаимодействия с  $[\text{PbI}_6]^{4-}$  октаэдрами, а продукты его разложения обладают большей энтальпией и энергией активации по сравнению с  $\text{MA}^+$  [95]. Эти факторы замедляют миграцию ионов в  $\text{FA}$ -перовскитах, повышая термическую стабильность [96].

В отличие от гибридных аналогов, полностью неорганические цезиевые перовскиты  $\text{CsPbX}_3$  демонстрируют превосходную термическую стабильность [97]. Например,  $\alpha\text{-CsPbBr}_3$  стабилен до  $390^\circ\text{C}$ . Это связано с

разными путями разложения: в перовскитах на основе Cs первым разлагается галогенид свинца ( $\text{PbX}_2$ ), тогда как в гибридных материалах органический компонент деградирует раньше неорганического [98].

### **Фотоиндуцированная деградация**

Процесс деградации перовскитов под воздействием видимого и ультрафиолетового (УФ) излучения наибольшим образом проявляется в сочетании с другими разрушающими факторами. Однако, процесс разложения перовскитного материала под влиянием света может происходить и без дополнительного воздействия [99]. Поэтому, в перовскитных солнечных ячейках ультрафиолетовая часть спектра падающего излучения обычно отсекается с помощью фильтрующих элементов. Деградация перовскитных материалов, тем не менее, возможна и при воздействии видимого излучения в процессе работы ячейки, что является актуальной проблемой, так как ожидаемый период работы перовскитных солнечных ячеек должен составлять не менее 5 лет для их рентабельного использования. При этом, следует учитывать, что воздействию излучения может быть подвержен как сам активный перовскитный слой, так и транспортные слои, использующиеся в составе солнечной ячейки.

В активном перовскитном слое под воздействием излучения могут протекать процессы ионной миграции, сегрегации галогенидов, структурной деградации и т.д. Более того, так как многим современным перовскитам свойственно совмещение большого числа элементов в структуре катионов и анионов (создание сложносоставных катионов и анионов позволяет достичь желаемых характеристик, таких как, например, ширина запрещённой зоны и др.), порой возникают дополнительные процессы деградации, не наблюдаемые для перовскитов с обычной структурой. Несмотря на то, что относительно простые структуры типа  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  оказываются стабильными на протяжении 1000 часов без видимых признаков деградации [100], может происходить изменение их фотоэлектрических свойств. В частности, в работе [101] под воздействием излучения, эквивалентного солнечному, наблюдалось увеличение интенсивности фотолюминесценции  $\text{MAPbI}_3$ , которое

впоследствии было связано с ионной миграцией ионов йода из облучаемой области.

В целом семейство металлогалогенидов демонстрируют выраженную склонность к миграции ионов при освещении, что может приводить к фазовой сегрегации и фоторазложению. Данная миграция ионов преимущественно обусловлена светоиндуцированными дефектами и существенно усиливается в присутствии фотокаталитических материалов, таких как  $\text{TiO}_2$  (часто используется как электронно-транспортный слой (ЭТС)), способных ускорять деградацию под действием УФ-излучения. По мере интенсификации миграции ионов возрастает концентрация галогенидных вакансий, что дополнительно дестабилизирует перовскитную структуру. Хотя кратковременное освещение может улучшать производительность устройств за счет выравнивания энергетических уровней, продолжительное воздействие, как правило, приводит к усилению гистерезиса (на вольтамперной характеристике (ВАХ), прямой-обратный сканы), фазовой деградации и снижению стабильности устройств. Фоторазложение металлогалогенидных перовскитных материалов остается критической проблемой, несмотря на значительный прогресс в повышении коэффициента фотоэлектрического преобразования ( $PCE$ ) ПСЭ. Механизмы фотодegradации включают сложные взаимодействия между светом, теплом, кислородом и составом материала, приводящие как к обратимым, так и необратимым процессам деградации. Полное понимание этих механизмов необходимо для повышения операционной стабильности ПСЭ.

Воздействие белого света инициирует необратимые химические реакции с выделением летучих соединений, включая  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{PbI}_2$ , наряду с обратимыми процессами образования  $\text{MA}^+$ ,  $\text{PbI}_2$  и  $\text{HI}$  (рисунок 1.7) [81, 102].  $\text{PbI}_2$  может дополнительно разлагаться на  $\text{Pb}^0$  и  $\text{I}_2$  в качестве продуктов фотодegradации, однако это обратимый процесс [102]. Ключевым наблюдением является значительное влияние светового воздействия на энергию активации ( $E_a$ ) выделения йода. При облучении ксеноновой лампой  $E_a$  составляет  $6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , что в три раза ниже значения, измеренного в

темноте ( $\sim 18$  ккал/моль). Такое существенное снижение энергии активации под действием света указывает на то, что фотогенерированные носители заряда облегчают процесс деградации. Непрерывное освещение ускоряет эти реакции, а тепловое воздействие усугубляет общую деградацию.

Процесс деградации также зависит от наличия вакансий йода и побочных продуктов, таких как  $I_2$ , которые дополнительно нарушают структурную целостность перовскитов, способствуя разложению  $PbI_2$  на  $Pb^0$  и летучие соединения йода. Интересно, что остаточный  $PbI_2$  в контролируемых концентрациях может выступать в роли пассивирующего слоя, стабилизируя границы зерен и снижая рекомбинацию зарядов [103]. Однако избыток  $PbI_2$  приводит к ускоренной деградации устройств под действием света за счет генерации дополнительных дефектов, негативно влияющих на производительность ПСЭ.

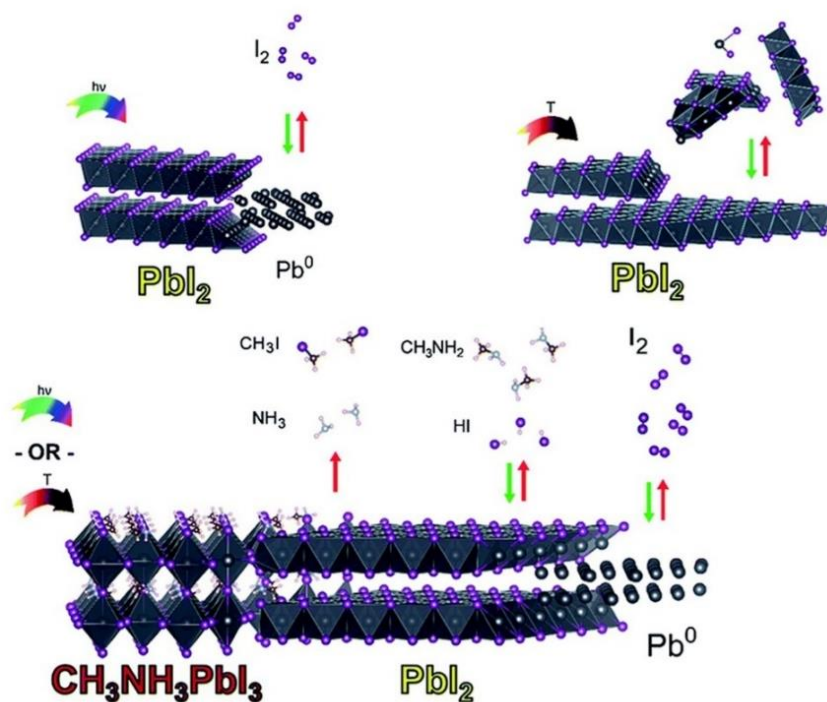


Рисунок 1.7 – Деградация  $MAPbI_3$  при освещении и нагреве. Схема воспроизведена из работы [102]

В отличие от гибридных аналогов, неорганические перовскиты демонстрируют более высокую термическую стабильность, но также



подвержены значительной фотодеградаци, особенно в присутствии кислорода и влаги. Световое воздействие вызывает миграцию фотогенерированных носителей заряда к поверхности зёрен, где происходит растворение защитных лигандов, приводящее к агломерации и дестабилизации кристаллов [104]. Совокупное действие кислорода и влаги ускоряет этот процесс деградации, вызывая образование  $\text{PbO}$  и  $\text{PbCO}_3$ , которые дополнительно ослабляют структуру целостность материала [105]. В смешанных галогенидных перовскитах, например,  $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$ , воздействие света индуцирует сегрегацию галогенидов, приводящую к формированию обогащенных йодом и бромом доменов [106, 107]. Показано [108], что присутствие подвижных галогенидов, значительная электрон-фононная взаимодействие и присутствие долгоживущих носителей заряда являются критическими факторами, индуцирующими фазовое расслоение при воздействии света. Йод-обогащенные домены, обладающие меньшей шириной запрещенной зоны, выступают в качестве центров рекомбинации, негативно влияя на фотоэлектрические характеристики ПСЭ. Для повышения стабильности смешанных галогенидных перовскитов и их применения в условиях окружающей среды могут быть полезны стратегии, направленные на снижение концентрации дефектов для минимизации вакансионно-опосредованной миграции галогенидов или уменьшение электрон-фононного взаимодействия. Хотя сегрегация галогенидов может быть обратимой в темноте [109], длительное световое воздействие способно приводить к необратимой деградации, особенно в материалах с низким содержанием йода [110].

В отсутствие кислорода для инициации диссоциации требуются фотоны с более высокой энергией (синего или УФ диапазона) [111]. Кислород-независимый механизм включает захват заряда в антисвязывающих N–H состояниях иона  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ , приводящий к его диссоциации на  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  и  $\text{H}_2$ . Эта светоиндуцированная диссоциация генерирует локализованные дефекты в запрещенной зоне перовскита, дополнительно способствуя деградации материала. Динамика деградации существенно различается в присутствии и

отсутствии кислорода, подчеркивая ключевую роль как энергии фотонов, так и условий окружающей среды в фотостабильности ПСЭ. Кроме того, миграция ионов при освещении, особенно катионов ( $MA^+$ ) и галогенидов, дестабилизирует перовскитную решетку, вызывая искажение кристаллической структуры, увеличение ширины запрещенной зоны и последующий коллапс в  $PbI_2$  [112].

В целом, деградация перовскитов под действием света возникает вследствие комбинации химической, структурной и электронной нестабильности. Для смягчения этих эффектов и увеличения срока службы ПСЭ в реальных условиях необходимы работы в области стабилизации структуры, пассивации дефектов и технологий инкапсуляции.

### **Влияние электрических полей**

Обратное смещение может возникать вследствие таких факторов, как частичное затенение, старение и производственные дефекты. В случаях, когда отдельные элементы демонстрируют неоптимальную производительность, они могут переводиться в режим обратного смещения для согласования их выходного тока с более эффективными ячейками в модуле [23]. Электрическое поле вызывает как обратимое, так и необратимое ухудшение характеристик ПСЭ. При обратном смещении ток обусловлен преимущественно туннелированием, опосредованным подвижными ионами [113]. Потеря эффективности может быть обратимой благодаря электрохимической реакции с участием этих ионов. Данный процесс протекает следующим образом:

- 1) галогенидные вакансии мигрируют в сторону дырочно-транспортного слоя (ДТС), облегчая благоприятное зонное выравнивание для инжекции дырок посредством туннелирования через ловушки на границе ЭТС/перовскит;
- 2) сильное электрическое поле отталкивает дырки из области пространственного заряда, вызывая их накопление в зоне с нулевым полем;
- 3) высокая концентрация дырок в объеме перовскита создаёт градиент концентрации, стимулирующий их диффузию к ДТС;
- 4) часть накопленных дырок окисляет галогениды, превращая их в нейтральные атомы галогенов;

5) дырки извлекаются в ДТС.

При циклическом воздействии время восстановления после каждого цикла значительно увеличивается. Это может быть связано с «усталостью», наблюдаемой при переключении ячеек между режимами, имитирующими день и ночь (темнота при 0 В и освещение в точке максимальной мощности). Следовательно, хотя полное восстановление эффективности не достигается, кратковременное затенение (например, облаками) вряд ли станет серьёзной проблемой.

Другим критическим механизмом деградации является джоулев нагрев, возникающий при протекании тока через устройство. Локальный нагрев может повышать температуру, усиливая термические напряжения внутри элемента. ПСЭ особенно подвержены интенсивному локальному нагреву в условиях шунтирования [114]. При наличии металлических электродов риск образования проводящих шунтов возрастает, что позволяет току обходить активные слои и приводит к значительным потерям эффективности. При сканировании ВАХ в режиме обратного смещения резкий рост тока при отрицательных напряжениях часто сопровождается локальным термическим повреждением активных слоев элемента. В элементах с прозрачными проводящими оксидами и углеродными электродами подобное поведение не наблюдается.

Наконец миграция ионов, особенно галогенидов, является ключевым фактором деградации под воздействием электрических полей. При обратном смещении перемещение ионов вызывает значительные изменения электрических характеристик солнечного элемента. В частности, миграция иодидов в ЭТС связана с формированием S-образной ВАХ [115]. Механизмы деградации ПСЭ при обратном смещении зависят от диапазона приложенного напряжения. Основные механизмы:

1) миграция галогенов в ЭТС происходит при любом приложенном обратном напряжении;

- 2) шунты, обусловленные напряжением, начинают формироваться при  $-0,5$  В, обычно возникая у металлического электрода и постепенно распространяясь в активную область по мере увеличения напряжения;
- 3) фазовое расслоение активируется только при превышении напряжением порога пробоя.

Эти процессы могут приводить к фазовому расслоению в поглощающем перовскитном слое, вызывая формирование подслоев, обогащённых иодидом и бромидом.

Решение задач, связанных с деградации при воздействии электрического поля крайне важно для коммерциализации ПСЭ. Потенциальные стратегии включают проектирование модулей со встроенными байпасными диодами для смягчения термических проблем и миграции ионов, а также разработку новых электродов для снижения локального нагрева и шунтирования [83].

#### **1.2.4 Влияние дефектов на стабильность гибридных перовскитов**

Применение жидкофазных методов синтеза в сочетании с высокотемпературным отжигом ускоренной кристаллизации перовскитных плёнок. Однако многократные циклы постобработки (дополнительный нагрев, химическая модификация) приводят к накоплению структурных дефектов. В структуре перовскитов могут образовываться вакансии, междоузельные атомы, замещения, а также недокоординированные ионы и оборванные связи на границах зёрен и поверхностях. Тип и плотность дефектов в значительной степени зависят от процесса изготовления, поскольку подложка, стехиометрия прекурсоров, метод осаждения, время и температура отжига и т.д., могут влиять на энергию образования дефектов [116]. Помимо процесса синтеза перовскитных плёнок, дефекты также чувствительны к условиям эксплуатации ПСЭ [117]. Деградация и разложение под действием света, тепла, влаги и кислорода могут индуцировать образование новых дефектов, ухудшая генерацию и транспорт зарядов в перовскитной плёнке, а также производительность и стабильность фотоэлектрического устройства. Энергия активации дефектных состояний частично зависит от окружающей

среды [118]. В данном разделе представлены фундаментальные исследования влияния дефектов на рекомбинацию и транспорт носителей заряда, миграцию ионов и структурную стабильность, что играет ключевую роль в повышении как эффективности, так и стабильности.

Известно, что энергия образования дефекта коррелирует с его глубиной в запрещённой зоне относительно краёв зон. Дефекты с мелкими уровнями образуются значительно легче и составляют бóльшую долю дефектов в перовскитных плёнках по сравнению с глубокими. Структурные дефекты в перовскитных плёнках склонны формировать мелкие энергетические уровни внутри или вблизи краёв зон из-за антисвязывающих орбиталей на краю валентной зоны, смешанных *s*-орбиталей свинца и *p*-орбиталей йода [119]. Естественно, глубокие дефекты, выступая основными центрами безызлучательной рекомбинации Шокли-Рида-Холла, захватывают свободные носители заряда, что приводит к значительному ухудшению транспорта и извлечения носителей заряда [120]. Безызлучательная рекомбинация, индуцированная глубокими дефектами, напрямую снижает напряжение холостого хода ( $V_{oc}$ ) оптоэлектронных устройств, ухудшая общую *PCE*. Мелкие дефекты обычно считаются менее вредными и слабо влияющими на производительность ПСЭ по сравнению с глубокими, так как скорость рекомбинации через них значительно ниже, что редко препятствует транспорту носителей заряда или снижает их подвижность. Этим объясняется так называемая «толерантность к дефектам» перовскитов, несмотря на высокую плотность мелких дефектов из-за их малой энергии образования смысле. Что касается плотности дефектов, то для поликристаллической плёнки  $\text{MAPbI}_3$  она составляет порядка  $10^{16}$ - $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что выше, чем у кристаллического кремния ( $10^8 \text{ см}^{-3}$ ) и  $\text{GaAs}$  ( $10^{16}$ - $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) [121, 122]. Несмотря на высокую толерантность к дефектам, мелкие дефекты могут взаимодействовать с подвижными ионами, что служит причиной гистерезиса, сегрегации фаз и деградации [123]. Таким образом, независимо от положения энергетического уровня относительно краёв зон, все типы дефектов требуют внимания.

## Виды дефектов

Подобно традиционным полупроводникам, структурные несовершенства в перовскитах также можно классифицировать по размерности. Нульмерные ( $0D$ ) дефекты включают точечные дефекты внутри зёрен: вакансии, междоузельные атомы и антисайт замещения. Теоретические расчёты показали, что лишь малая доля этих дефектов относится к глубоким ловушкам, а их общая плотность крайне низка. Глубокие точечные дефекты включают антисайт  $Pb_I$ ,  $I_{Pb}$  и  $I_{MA}$ , междоузельный  $Pb_i$ , вакансии  $V_{Pb}$  (рисунок 1.8), что приводит к безызлучательной рекомбинации электронов и дырок [124]. Это согласуется с теорией толерантности к дефектам: глубокие дефекты в объёме кристаллов редки из-за высокой энергии образования. Однако мелкие дефекты с низкой энергией образования имеют высокую плотность в плёнках, что экспериментально подтверждено и объясняет  $n$ -тип легирования  $MAPbI_3$ . Для неорганических перовскитов ситуация аналогична. Ситуация с глубокими дефектами становится несколько сложнее при анионном смешивании. Однако только шесть ( $Pb_{Br}$ ,  $Pb_I$ ,  $I_{Cs}$ ,  $I_{Pb}$ ,  $Br_{Cs}$ ,  $Br_{Pb}$ ) относятся к глубоким ловушкам (рисунок 1.8), а их концентрации низки [125].

Двумерные ( $2D$ ) дефекты – границы зёрен и поверхностные дефекты, включая массивы дефектов, некоординированные ионы на границах, а также комбинации точечных дефектов и дислокаций на поверхностях и интерфейсах. Принято считать, что такие дефекты относятся к глубоким уровням и являются основными источниками безызлучательной рекомбинации. Плотность дефектов и скорость безызлучательной рекомбинации на границах зёрен выше, чем в объёме. Дефекты на границах зёрен и интерфейсах вызывают накопление заряда, приводящее к изгибу зон, который подавляет разделение носителей. В отличие от монокристаллов, поликристаллические плёнки имеют значительно повышенную плотность ловушек, что снижает диффузионную длину носителей [121]. Дефекты на границах зёрен и поверхностях гасят фотолюминесценцию, вызывая потерю фотоиндуцированных зарядов. Заряды, захваченные на интерфейсах, являются причиной гистерезиса в ВАХ. Границы зёрен в плёнках  $MAPbI_3$

обеспечивают ускоренную миграцию ионов, усиливая гистерезис [126]. Поэтому значительное внимание уделяется методам выращивания крупных зёрен с минимизацией границ через пассивацию [127]. На интерфейсах между перовскитным слоем и транспортными слоями недокоординированные атомы Рb и галогенид-ионы ухудшают подвижность и инжекцию зарядов. Согласование энергетических уровней и пассивация интерфейсных дефектов являются ключевыми подходами к решению этой проблемы. Кроме того, 2D дефекты чувствительны к окружающей среде: с границ зёрен и поверхностей под действием влаги, тепла и света начинается деградация, распространяясь в объём, и ускоряется внутренним электрическим полем [128].

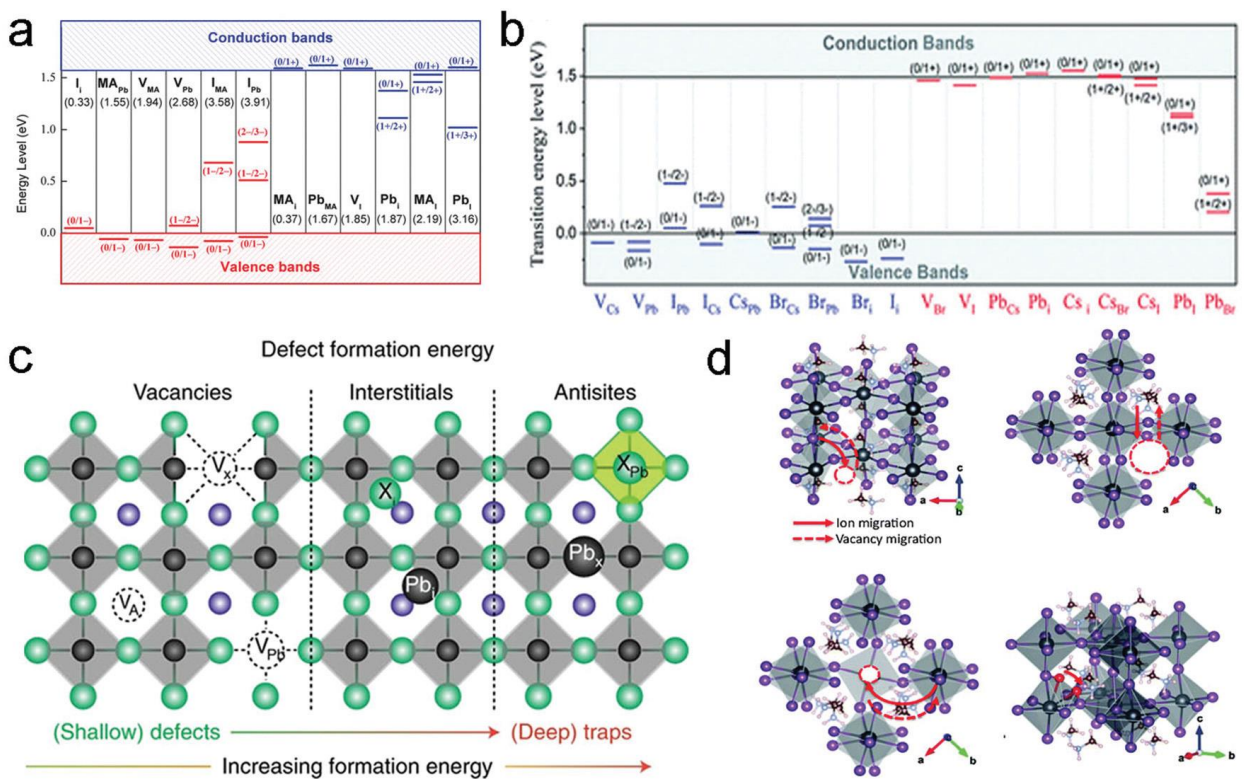


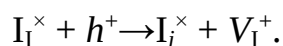
Рисунок 1.8 – Энергетические уровни переходов точечных дефектов в (a) MAPbI<sub>3</sub>, (b) CsPbI<sub>2</sub>Br, (c) характерные точечные дефекты в перовскитных материалах упорядочены по возрастанию энергии образования и глубине локализации в запрещённой зоне, (d) траектории миграции дефектов в MAPbI<sub>3</sub> [129]

Трёхмерные (3D) дефекты включают поры, трещины, вторичные фазы и примеси. Шероховатость поверхности с микротрещинами и царапинами

ухудшает контакт между транспортным и перовскитным слоями, увеличивая последовательное сопротивление и снижая плотность тока короткого замыкания ( $J_{SC}$ ) и коэффициент заполнения ( $FF$ ). Летучие органические компоненты (например,  $MA^+$ ) испаряются при отжиге и эксплуатации, оставляя фазы галогенида свинца, которые снижают эффективность ПСЭ. Большинство 3D дефектов относятся к глубоким уровням и их желательно устранять.

### **Миграция ионов**

Хотя дефекты с мелкими уровнями и низкой энергией образования считаются менее вредными и не вызывающими безызлучательной рекомбинации, они представляют опасность с другой точки зрения. Из-за природы перовскита как мягкого ионного кристалла дефекты способны мигрировать под действием движущих сил, таких как электрическое поле (рисунок 1.8). Электрическое поле в ПСЭ возникает даже в темноте из-за разницы в работе выхода анода и катода. В этом поле положительно заряженные точечные дефекты с низкой энергией активации миграции движутся к катоду, а отрицательно заряженные – к аноду [130]. Миграция ионов происходит через подвижные заряженные дефекты, такие как вакансии и междоузельные атомы. Движение дефектов усиливается под действием света и температуры [131]. При освещении атомы йода окисляются фотоиндуцированными дырками, образуя йодные вакансии [132]. Уменьшение размера иона позволяет ему покинуть кристаллическую решётку, формируя междоузельный атом и вакансию. Этот процесс можно описать уравнением:



Скорость дрейфа ионов при освещении на порядок выше, чем в темноте, вследствие снижения энергетического барьера миграции ионов под действием света [133]. Этот эффект также усиливает сегрегацию фаз в смешанных галогенидных перовскитах. Также известно [134], что подвижность йодных вакансий и междоузельных дефектов резко возрастает с температурой.



Помимо галогенид-ионов, катионы  $Pb^{2+}$  под действием тепла или света склонны восстанавливаться до металлического  $Pb^0$  [97, 135]. Фотолиз  $PbI_2$  создаёт пустоты в плёнке и новые ловушки, ухудшающие характеристики устройства. Накопление заряженных дефектов на интерфейсах формирует поле, противоположное встроенному, что препятствует извлечению фотоиндуцированных носителей. При освещении направление поля меняется, вызывая обратную миграцию дефектов. Эксперименты и расчёты показали, что энергии активации для некоторых ионов (например,  $MA^+$  и  $I^-$ ) ниже 1 эВ, что облегчает их миграцию под действием тепла, света или поля [133], что устраняет вредное накопление ионов, улучшая транспорт зарядов. С другой стороны, миграция дефектов может вызывать легирование, изменяя локальный изгиб зон. Интерфейсы с положительными дефектами становятся *n*-типа, а с отрицательными – *p*-типа [116]. Границы зёрен в поликристаллических плёнках служат основными каналами миграции [136].

Гистерезис в ВАХ ПСЭ при разных направлениях сканирования объясняется экранированием поля мигрирующими заряженными дефектами [133]. Ионы способны пересекать плёнку за  $\sim 1$  с при освещении, чему способствуют *2D*-дефекты на границах зёрен.

Кроме того, влага может проникать через границы зёрен, запуская гидратацию перовскита. В добавок мигрирующие ионы могут реагировать с зарядово-транспортными слоями. Ионы йода корродируют и серебряные электроды, формируя изолирующий слой  $AgI$  [137]. Эти процессы усиливаются под действием света и тепла.

### **Рекомбинация и транспорт носителей заряда**

В идеальном сценарии фотоиндуцированные свободные носители заряда образуются при возбуждении электронов светом из основного состояния в минимум зоны проводимости. Затем они должны транспортироваться через полупроводник к зарядово-транспортным слоям и электродам. Однако неизбежное присутствие дефектов создаёт дополнительные переходные уровни в запрещённой зоне, влияя на оптоэлектронные процессы и затрудняя транспорт носителей заряда за счёт

рассеяния или захвата. Заряды, захваченные мелкими ловушками, могут легко возвращаться в зону проводимости или валентную зону или участвовать в излучательной рекомбинации, что не приводит к значительным энергетическим потерям [138]. В случае глубоких дефектов захваченные заряды безызлучательно рекомбинируют, выделяя энергию в виде фононов. Это снижает подвижность, плотность, время жизни и диффузионную длину зарядов.

Безызлучательная рекомбинация, обусловленная дефектами, снижает  $V_{OC}$ , а также напряжение в точке максимальной мощности ( $MPP$ ), ухудшая коэффициент заполнения ( $FF$ ). Для минимизации потерь, вызванных дефектами, ключевое значение имеет пассивация.

Эффективность преобразования падающих фотонов в ток определяет плотность тока короткого замыкания ( $J_{SC}$ ). На этот процесс оказывают влияние эффективность инжекции/извлечения зарядов и поглощающая способность материала [128]. Эффективность инжекции определяется соотношением скорости инжекции к сумме скоростей инжекции, излучательной и безызлучательной рекомбинации. Первая зависит от выравнивания зон на границе перовскита и транспортных слоёв, а последние две – от качества плёнки и контактов. Высокая плотность дефектов снижает извлечение зарядов и  $J_{SC}$  за счёт безызлучательной рекомбинации. Пассивация улучшает морфологию перовскита и снижает контактное сопротивление, формируя плотную поверхность без пор. Таким образом, снижение плотности дефектов через пассивацию критически важно.

Подавление негативного влияния дефектов (безызлучательной рекомбинации, захвата зарядов, миграции ионов, гистерезиса и деградации) требует разработки надёжных методов пассивации. Эти стратегии необходимы для создания стабильных и эффективных ПСЭ с длительным сроком службы.

### 1.2.5 Способы пассивации дефектов и повышения стабильности

В данном разделе рассматриваются современные методы пассивации дефектов, применяемые на этапе формирования плёнки для устранения описанных выше проблем. Для пассивации дефектов разработаны многоуровневые стратегии, направленные на подавление безызлучательной рекомбинации, миграции ионов и деградации материала. Поскольку глубокое научное описание методов пассивации и процессов, происходящих при этом, относится скорее к области химических наук. Ниже будет дано лишь краткое описание подходов к пассивации того или иного вида дефектов. Общая схема, описывающая современные тенденции борьбы с образованием дефектов и их пассивацию приведена на рисунке 1.9.

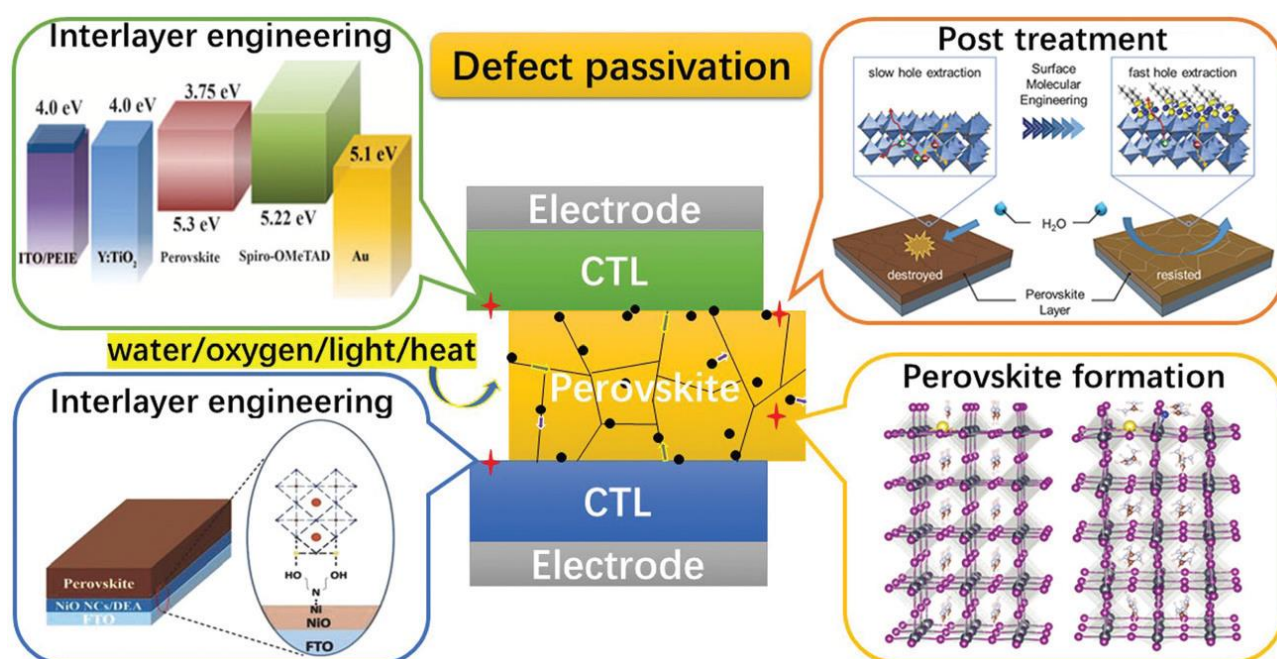


Рисунок 1.9 – Способы пассивации дефектов [139]

#### Пассивация во время формирования перовскитной плёнки

Положительно заряженные ионы металлов и отрицательно заряженные анионы вводят в раствор-прекурсор перовскитов для пассивации дефектов (вакансии и междоузлия), возникающих в процессе кристаллизации. Посредством ионных взаимодействий катионы металлов воздействуют на недокоординированные ионы  $\Gamma^-$ , междоузельные атомы йода ( $I_i$ ) и отрицательно заряженные антисайт замещения  $Pb-I$  ( $PbI_3^-$ ), тогда как анионы

направлены на устранение дефектов в виде междоузельного свинца ( $Pb_i$ ) и вакансий галогенидов ( $V_I$ ).

Введение  $K^+$  и  $Rb^+$ , позволяет компенсировать вакансии галогенидов ( $V_I$ ) и антисайты  $PbI_3^-$ , снижая плотность глубоких ловушек. Например, добавление KI в раствор-прекурсор связывает подвижные ионы  $Br^-$  и  $I^-$  на границах зёрен, блокируя миграцию ионов и снижая плотность ловушек до  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ , что подавляет гистерезис и повышает стабильность [140]. Ионы  $Ca^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  не внедряются в структуру перовскита, а распределяются по границам зёрен, пассивируя дефекты [141]. Ионы  $Ni^{2+}$  распределяются между катионами  $MA^+$  и октаэдрами  $[PbI_6]^{4-}$ , эффективно пассивируя антисайт дефекты  $PbI_3^-$  и подавляя образование кластеров  $Pb^0$  за счет взаимодействия с недокоординированными ионами  $I^-$  и антисайтами, обогащенными йодом [142]. Редкоземельные элементы, такие как  $Eu^{3+/2+}$ , действуют как «редокс-медиаторы», окисляя  $Pb^0$  и восстанавливая  $I_i$  [143].

Дополнительно вводимые анионы компенсируют вакансии Pb и стабилизируют кристаллическую решётку, улучшая морфологию плёнки [144].

Избыток  $PbI_2$  или органических галогенидов (MAI, FAI) в прекурсорных растворах формирует защитные слои на границах зёрен. Например,  $PbI_2$  создаёт гетеропереход с перовскитом, локализуя экситоны и уменьшая безызлучательную рекомбинацию [103]. Однако чрезмерное количество  $PbI_2$  может ускорять деградацию под УФ-излучением, что требует точного контроля стехиометрии [145]. Избыток MAI образует проводящие пути между зёрнами, снижая сопротивление и повышая FF [146].

Добавки на основе цвиттер-ионов (например, внутренняя соль 3-(децилдиметиламмоний)-пропансульфоната, DPSI), одновременно пассивируют катионные ( $V_{MA}$ ) и анионные ( $V_I$ ) вакансии через электростатические взаимодействия, повышая КПД [147].

Введенные в прекурсор кислоты Льюиса (например, метиловый эфир фенил- $C_{61}$ -масляной кислоты, PCBM) связываются с электрон-богатыми

дефектами ( $\text{I}^-$ ), а основания (пиридин, тиомочевина) взаимодействуют с  $\text{Pb}^{2+}$ , устраняя поверхностные ловушки [148, 149].

Гетероструктуры смешанной размерности, такие как  $2\text{D}/3\text{D}$  перовскиты, изолируют дефекты на границах зёрен. Например, внедрение фенилэтиламмониевых катионов ( $\text{PEA}^+$ ) формирует  $2\text{D}$  слой  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ , который стабилизирует  $\alpha$ -фазу  $\text{FAPbI}_3$  и подавляет миграцию ионов [150].

### **Постобработка поверхности**

Обработка поверхности кислотами и основаниями Льюиса позволяет устранить остаточные дефекты. Фторсодержащие кислоты образуют водородные связи с  $\text{I}^-$ , снижая плотность глубоких ловушек и повышая  $V_{\text{OC}}$  [151]. Основания координируются с  $\text{Pb}^{2+}$  через атомы S и N, формируя бидентатные связи и снижая плотность поверхностных дефектов до  $10^{14} \text{ см}^{-3}$  [152]. Полимеры с пиридиновыми группами формируют защитный слой, подавляющий окисление перовскита [153].

Соли алкиламмония, такие как  $\text{PEAI}$ , преобразуют поверхностный  $\text{PbI}_2$  в  $2\text{D}$   $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ , улучшая энергетическое выравнивание с транспортными слоями [154]. Длинноцепочечные аммониевые соли создают гидрофобный барьер, увеличивая стабильность устройств в условиях высокой влажности [155].

Широкозонные материалы ( $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), формируют инертные барьеры, блокирующие проникновение кислорода и воды. Например,  $\text{SiO}_2$ -матрица увеличивает срок службы устройств под УФ-излучением [156].

**Инженерия промежуточных слоёв**, заключается, например, в ведении дополнительных прослоек между зарядово-транспортными слоями и перовскитом. Так введение фуллеренопроизводных (фенил- $\text{C}_{61}$ -масляная кислота, PCBA) устраняет дефекты на поверхности  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SnO}_2$  и улучшают транспорт электронов [157]. PCBA заполняют поры в мезопористом  $\text{TiO}_2$ , снижая сопротивление контакта и гистерезис [158]. Для  $\text{ZnO}$  модификация  $\text{MgO}$  и этаноламином подавляет рекомбинацию на интерфейсе [159].

Модификация ЭТС самоорганизованными монослоями оптимизирует положение энергетических уровней между  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  и перовскитом.

Карбоксильные группы в изоникотиновой кислоте связываются с  $\text{TiO}_2$ , а пиридиновые кольца взаимодействуют с перовскитом повышая  $V_{oc}$  [160].

Квантовые точки  $\text{CsPbBr}_3$  на границе с ДТС пассивируют поверхностные вакансии  $\Gamma$ , улучшают извлечение дырок и увеличивают  $V_{oc}$  [161]. 2D перовскиты блокируют обратный перенос электронов, снижая токи утечки и повышая  $FF$  [162]. Полимеры с трифениламиновыми группами улучшают экстракцию дырок и стабильность устройств [163].

### **Комбинированные подходы**

Совместное использование кислот и оснований Льюиса позволяет пассивировать разнотипные дефекты, увеличивая КПД [164].

Ионные жидкости стабилизируют перовскитную фазу за счёт образования водородных связей увеличивая стабильность при нагреве [165].

Современные методы пассивации дефектов сочетают ионные взаимодействия, координационные связи и структурную стабилизацию, позволяя достигать высоких КПД и стабильности за счёт снижения плотности дефектов на 1-2 порядка.

Дальнейшее развитие в области пассивации может быть направлено на разработке универсальных методов и добавок для одновременного устранения различных типов дефектов, масштабирование и углублённый анализ деградации под комплексными нагрузками нескольких факторов.

## **1.3 Структура перовскитных солнечных ячеек**

Использование перовскитов, равно как и многих других кристаллических структур вполне может укладываться в рамках различных тонкопленочных архитектур.

Первые перовскитные солнечные ячейки были основаны на твердотельных солнечных ячейках, сенсibilизированных красителем, и использовали мезопористую матрицу. Их общая структура представлена на рисунке 1.10а. Несмотря на относительно высокий уровень эффективности такого типа ячеек, высокие температуры, требуемые при их производстве, и сильная нестабильность  $\text{TiO}_2$  в составе мезопористой матрицы под

воздействием ультрафиолетового излучения привели к развитию планарной архитектуры перовскитных солнечных ячеек, которая представлена на рисунке 1.10б,в.

Типичная перовскитная солнечная ячейка состоит из перовскитного поглощающего слоя, дырочного транспортного слоя ( $p$  типа, ДТС), электронного транспортного слоя ( $n$  типа, ЭТС) и замыкающих электродов. В зависимости от конфигурации устройства, архитектуру планарных солнечных ячеек можно разделить на инвертированную ( $p-i-n$ ) и традиционную ( $n-i-p$ ).

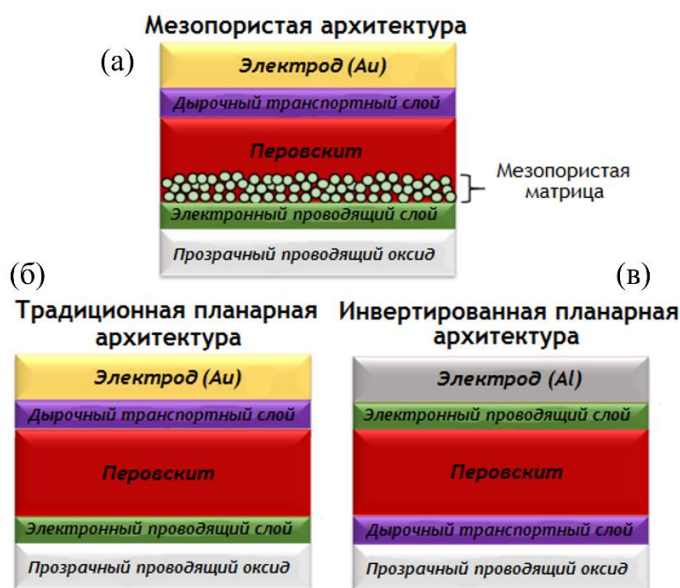


Рисунок 1.10 – Основные виды структур перовскитных солнечных ячеек

Формирующиеся в перовскитном поглощающем слое электронно-дырочные пары дрейфуют и диффундируют в направлении электродов, перемещаясь при этом через сам поглощающий слой и транспортные слои. Электронные и дырочные транспортные слои при этом выступают в роли межфазного преобразователя, накапливающего заряд и препятствующего рекомбинации зарядов в электроде и перовските. Их присутствие в структурах перовскитов также может играть и негативную роль, поскольку вследствие присутствия потенциала на границе перовскит / зарядово-транспортный слой может приводить к миграции ионов и протеканию химических реакций с нарушением целостности перовскитной плёнки.

### 1.3.1 Стабильность зарядово-транспортных слоёв

В процессе производства перовскитных пленок неизбежно происходит формирование в них дефектов. Эти дефекты при достаточно большой концентрации могут способствовать ионной миграции через пленку. Ионная миграция через перовскитную пленку, в свою очередь, может привести к снижению или нестабильности производительности всей солнечной ячейки. Например, как показано в работе [166], взаимодействие между дырочно-транспортным слоем и мигрирующими ионами йода приводит к снижению проводимости этого слоя, что в результате существенно снижает эффективность преобразования энергии в солнечной ячейке.

Ионы с подложки, на которой происходило выращивание перовскитной пленки, и электродов также могут мигрировать через перовскитный слой, создавая при этом шунт для электронов и приводя в последствие к короткому замыканию солнечной ячейки. Кроме того, нельзя исключать и миграцию ионов кислорода из подложек с последующим окислением атомов, составляющих перовскит и образованием широкозонных фаз и летучих соединений.

Деградация органических зарядово-транспортных слоёв определяется их химической чувствительностью к внешним и внутренним воздействиям. Например, Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-тетракис[N,N-ди(4-метоксифенил)амино]-9,9'-спиробифлуорен) и РТАА (поли[бис(4-фенил)(2,4,6-триметилфенил)амин]), широко применяемые в качестве дырочного транспортного материала, подвержены фотоиндуцированному окислению под действием ультрафиолетового излучения, что приводит к разрыву сопряжённых ароматических структур и снижению дырочной проводимости [167]. Кроме того, Spiro-OMeTAD является низкомолекулярным соединением, способным к кристаллизации при повышенных температурах, что приводит к потере целостности его пленок и выходу солнечных элементов из строя [168]. PEDOT:PSS (поли(3,4-этилендиокситиофен):полистеренсульфоновая кислота) демонстрирует устойчивость к температурам до 130 °C, однако при длительном нагреве



возможно ухудшение морфологии и проводимости из-за реорганизации полимерных цепей [169]. В случае политриариламинов (РТАА) УФ-излучение оказывает основное влияние на структурную целостность РТАА, а не на интерфейс с перовскитом [170]. Из-за структурных нарушений затрудняется транспорт дырок, что приводит к неравномерному распределению времен жизни носителей.

В отличие от органических материалов, неорганические оксидные ЭТС и ДТС, такие как  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$ , демонстрируют иные механизмы деградации, связанные с их кристаллической и электронной структурой. Деградация этих слоёв напрямую влияет на рекомбинационные потери, энергетическое выравнивание и морфологию перовскита. Для  $\text{TiO}_2$ , исторически первого ЭТС в ПСЭ, ключевой проблемой остаётся фотокаталитическая активность под УФ-излучением, приводящая к генерации кислородных вакансий [171]. Модификация интерфейса  $\text{SiO}_x$  [172] подавляет фотокаталитическую активность, уменьшая деградацию.

$\text{SnO}_2$ , напротив, проявляет исключительную химическую инертность и устойчивость к влаге и УФ [173], что делает его предпочтительным для планарных устройств. Его аморфная структура, формируемая при температурах  $< 150^\circ\text{C}$ , минимизирует диффузию ионов и термическую деградацию [174]. Легирование Sb, Nb, Li или Mg [175], а также модификация поверхности [157, 176] снижают плотность поверхностных состояний, улучшая стабильность [177], а также подстраивают энергетические уровни, повышая КПД ПСЭ [178].

$\text{ZnO}$ , несмотря на высокую электронную подвижность, подвержен реакциям с перовскитом из-за основности поверхности, что приводит к депротонированию органических катионов и образованию  $\text{PbI}_2$  [179]. Пассивация поверхности  $\text{MgO}$  [159], монослоями графена [180] или органическими лигандами блокирует прямой контакт с перовскитом, повышая стабильность устройств [181].

Как и в случае со всеми оксидами металлов, свойства полученных пленок  $\text{NiO}_x$  зависят от метода осаждения, условий осаждения и обработки

после осаждения, поскольку эти факторы влияют на результирующую концентрацию вакансий никеля, которые в первую очередь отвечают за *p*-тип проводимости NiO<sub>x</sub>. Для NiO<sub>x</sub> были предложены различные легирующие добавки, такие как Zn [182], Cu [183] и т. д. Не совсем ясно, в чем будет преимущество замены  $Zn^{2+} \rightarrow Ni^{2+}$  [184], поскольку единственный способ, которым легирующая добавка может вносить носители заряда, – это создание дополнительных дефектов в кристаллической решетке, что неизбежно снизит подвижность заряда. Хотя теоретические расчеты показали, что введение Zn благоприятствует образованию вакансий никеля [184], при рассмотрении выбора легирующей добавки необходимо тщательно учитывать влияние легирующей добавки. Ситуация также усложняется, когда легирующая примесь имеет несколько валентных состояний, например, Cu, которая может быть введена как Cu<sup>+</sup> или Cu<sup>2+</sup> [185]. В то время как проводимость прямо пропорциональна как концентрации носителей заряда, так и подвижности, влияние этих параметров на фотоэлектрические характеристики более сложное. Как правило, более высокая подвижность носителей означает быстрый сбор заряда на электроде, низкое накопление заряда и малые потери на рекомбинацию. В тоже время, выравнивание энергетических уровней также имеет существенное влияние на эффективность сбора носителей заряда. Сформулированные таким образом для NiO<sub>x</sub> замечания в целом будут справедливы и для других оксидов. А значит, исследования влияния допирования на образование вакансий кислорода и подстройку уровней по-прежнему остаётся важным направлением исследований.

Таким образом, стабильность ЭТС и ДТС определяется их химической инертностью, однородностью морфологии и устойчивостью к внешним воздействиям (свет, тепло, влага). Стратегии по улучшению стабильности включают легирование для подавления дефектов, пассивацию поверхности для блокировки реакций и разработку многослойных структур для изоляции перовскита.

### 1.3.2 Буферные слои и интерфейсы с электродами

Буферные слои играют ключевую роль в повышении производительности ПСЭ за счет оптимизации энергетических уровней, снижения потерь на рекомбинацию и улучшения химической стабильности. ZnO широко применяется благодаря низкой стоимости и превосходным электронно-транспортным свойствам. Модифицированные слои ZnO (легированные Al или содержащие гидрофобные полимеры) повышают стабильность и влагостойкость [186]. В *p-i-n* ПСЭ слой батокупроин (BCP) действует как буфер между металлическим электродом и ЭТС, предотвращая миграцию ионов ( $\Gamma^-$  и MAI) из перовскитного слоя [187]. Легирование  $\text{SnO}_2$  цинком повышает проводимость и общую эффективность устройства. Например, 5 % Zn увеличивает КПД на 12,44 % [188]. Кроме того, атомы Ti, адсорбированные на восстановленном оксиде графена, облегчают перенос заряда за счет изменения электронной структуры, что снижает последовательное сопротивление. В сочетании с фторированным оксидом олова (FTO) в качестве прозрачного электрода ПСЭ на основе Ti-rGO достигли КПД 20,6% [189]. Двусторонний графен, выращенный *in situ* на сплаве Cu-Ni, служит одновременно буферным слоем и барьером, защищая устройство от воды, кислорода и мигрирующих компонентов, что позволило получить ПСЭ с КПД 24,34% [190]. Тонкий слой  $\text{MoO}_3$  между Spiro-OMeTAD и серебрянным контактом улучшает транспорт дырок за счет выравнивания энергетических уровней и снижения рекомбинации на аноде [191]. Металлоорганические каркасы (МОК) на границе ЭТС/электрод повышают стабильность и производительность. МОК эффективно захватывают ионы  $\text{Pb}^{2+}$ , увеличивая срок службы устройств [192]. Металлические прослойки, например Bi, защищают перовскит от влаги и предотвращают коррозию Ag электрода йодом, сохраняя проводимость и стабильность без значительного влияния на транспорт и сбор электронов [193].

### 1.3.3 Влияние легирования и структурных дефектов в зарядово-транспортных слоях на эффективность и стабильность ПСЭ

Модификация зарядово-транспортных оксидных слоёв, таких как  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$ , посредством легирования ионами металлов и управления дефектами позволяет целенаправленно корректировать их электронные и транспортные свойства. Легирование  $\text{SnO}_2$  донорными примесями, такими как ниобий (Nb) или сурьма (Sb), приводит к замещению катионов олова в кристаллической решётке, увеличивая концентрацию свободных электронов и снижая удельное сопротивление [194]. При этом край уровня Ферми  $\text{SnO}_2$  смещается ближе к дну зоны проводимости (CBM) [195]. Аналогичный эффект наблюдается при легировании  $\text{TiO}_2$  магнием и алюминием, где замещение  $\text{Ti}^{4+}$  индуцирует подъём CBM на 0,1 эВ [196].

Кроме того, кислородные вакансии, неизбежно образующиеся при гетеровалентном замещении, тесно связаны в  $\text{SnO}_2$  с рекомбинацией носителей заряда, а также разложением перовскита на границе перовскита/ $\text{SnO}_2$  [197]. Известно, что низкая концентрация кислородных вакансий способствует долгосрочной стабильности устройства [198]. Напротив, высокая концентрация кислородных вакансий в  $\text{SnO}_2$  может предотвратить инжекцию дырок, что приводит к снижению потерь на интерфейсную рекомбинацию.

Отжиг в различных атмосферах может для управления производительностью  $\text{In}_2\text{O}_3$  в качестве фотоанодов для применения [199]. Вакансии кислорода оказывают двустороннее влияние на производительность. Поскольку они могут формировать новые энергетические уровни для облегчения перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости. Кроме того, вакансии действуют как доноры, усиливающие фототок. С другой стороны, избыточное количество вакансий кислорода может приводить к захвату электронов, выступая при этом в роли центров рекомбинации.

Таким образом литературные данные однозначно указывают на необходимость прояснения как механизмов образования вакансий при

легировании, так и на взаимодействие вакансий с различными допантами, а также их влияния на электронное строение оксидов.

### 1.3.4 Особенности внедрения переходных металлов в полупроводниковые матрицы

Основным обсуждаемым вопросом является эффективность анионного и катионного замещения для формирования энергетической щели и корреляций между атомной микроструктурой хост-материала, ее дефектностью и валентными состояниями внедренной легирующей примеси [200].

Вопрос об изовалентном катионном замещении  $Me \rightarrow TM$  ( $Me = Zn, Ti, Sn, In$  и т.д.,  $TM = Fe, Co, Mn, Ni, Cr, Cu, V$ ) в оксидных полупроводниках и установлении корреляций между валентными состояниями внедренной примеси, электронной структурой и величиной запрещенной зоны требует пристального рассмотрения. Подобный интерес обусловлен некоторыми противоречиями в сообщаемых экспериментальных данных в отношении энергетического спектра электронных состояний большинства систем  $MeO_x:TM$ . Так, например, в работе [201] сообщается об уменьшении оптической щели  $ZnO$  с увеличением концентрации внедренного  $Fe$ , формальные валентные состояния которого определены авторами как  $Fe^{3+}$ . Вместе с тем, Ченг и др. [202] показали, что изменения оптической щели при легировании  $ZnO$  железом не происходит, а валентность  $Fe$  составляет  $2+$ . В противоположность приведенным выше данным, в работе [203] сообщается об увеличении оптической щели с ростом концентрации  $Fe^{3+}$  в структуре  $ZnO$ . При этом схожая картина наблюдается для большинства систем  $MeO_x:TM$ . Не исключено, что подобный разброс экспериментальных данных может быть обусловлен как различием физических процессов технологии легирования, так и недостатками каждого конкретного метода.

$SnO_2$  (ширина запрещенной зоны 3,6 эВ) очень широко исследован из-за его высокой оптической прозрачности и электрической проводимости  $n$ -типа [204]. Кроме того ряд исследований показал, что как и в случае  $ZnO$  и

$\text{TiO}_2$ , свойства материалов на основе  $\text{SnO}_2:TM$  очень чувствительны к условиям синтеза [205]. В ряде этих экспериментов было высказано предположение, что наблюдаемые, эффекты, например, ферромагнетизм при комнатной температуре, связаны с образованием кислородных вакансий. Например, кислородные вакансии в нелегированном  $\text{SnO}_2$  также вызывают ферромагнетизм [206]. Кроме того, замена ионов металлов с другой валентностью, чем  $\text{Sn}^{4+}$  в  $\text{SnO}_2$ , может помочь в формировании кислородной вакансии из-за требований соблюдения зарядовой-нейтральности. Поэтому крайне важно понять, как атомы легирующей примеси взаимодействуют с хост-матрицей.

В тоже время оптические свойства полупроводников в режимах квантового удержания отличаются от их объемных аналогов, поскольку их размеры сравнимы или меньше, чем экситонный радиус Бора, в котором носители заряда находятся в трехмерном пространстве. Например, сообщалось перестраиваемых оптических свойствах в квантовых точках  $\text{SnO}_2$  при комнатной температуре [207]. Чтобы повысить плотность носителей заряда квантовых точек  $\text{SnO}_2$ , необходимо допировать  $\text{SnO}_2$  малыми концентрациями переходных металлов. Известны и результаты по улучшению термоэлектрических свойств квантовых точек  $\text{SnO}_2:TM$  [208].

$\text{In}_2\text{O}_3$  является технологически важным полупроводником  $n$ -типа с шириной щели примерно 2,9 эВ для кубической фазы биксбиита [209].  $\text{In}_2\text{O}_3$  широко применяется фотовольтаических устройствах, включая светоизлучающие диоды, включая плоские дисплеи, солнечные элементы из-за высокой электропроводности, высокой оптической прозрачности в видимой области и высокой отражательной способности в инфракрасной области [210].

Результаты экспериментальных исследований свойств  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Fe}$ , имеющиеся в литературе, достаточно разнообразны. Противоречивые результаты, по всей вероятности, происходят также из-за того, что плёнки  $\text{In}_2\text{O}_3:TM$  чувствительны как к методам синтеза, так и к формированию различных структурных дефектов [211]. Кроме того, исследования были в основном сосредоточены на единичных атомах легирующей примеси с

различными методами синтеза [212]. Легирование  $\text{In}_2\text{O}_3$  с использованием элементов переходного  $3d$ -металла может объединить оптические и транспортные свойства  $\text{In}_2\text{O}_3$  с магнитными свойствами легирующей примеси в одном и том же материале, открывая тем самым уникальную возможность сделать многофункциональное устройство.

Халькогениды висмута, такие как  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , давно известны своими термоэлектрическими свойствами [213], но в последнее время они привлекли большое внимание как трехмерные топологические изоляторы с большой шириной запрещенной зоны и одним конусом Дирака на поверхности [214]. Кроме того, введение магнитных примесей в халькогениды висмута может нарушить симметрию обращения времени и открыть энергетическую щель в точке Дирака поверхностных состояний [215]. Большинство материалов описанных ЭТС кристаллизуются в кристаллических структурах из цинковых смесей или вюрцитов с тетраэдрическими связями между атомами. В этом отношении  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  отличается, его структура типа тетрадимита имеет атомы, которые образуются в октаэдрической координации. Когда атомы переходного металла вводятся в структуру типа тетрадимита, существуют различные возможные состояния окисления, в которых они могут существовать. Кроме того, спин-орбитальное взаимодействие является более сложным из-за расширенной октетной связи, где не только  $p$ -орбитали, но также  $d$ -орбитали присоединяются к гибридизации. Относительно сложная структура тетрадимита оставляет множество структурных и химических факторов, доступных для настройки. Это вызывает еще более сложные структурные конфигурации, когда вводятся примесные атомы, и, как следствие, создает новые, неожиданные электронные свойства.

Таким образом вопрос о зарядовом состоянии и координации примесей, а также их взаимодействии друг с другом и вакансиями анионной подрешётки является центральным вопросом физики неорганических полупроводниковых зарядово-транспортных слоёв.

#### 1.4 Другие применения гибридных галогенидных перовскитов

Гибридные перовскиты демонстрируют значительный потенциал в разработке светодиодов (LED) благодаря их уникальным оптоэлектронным свойствам, таким как узкая полоса излучения (полуширина на полувысоте,  $FWHM \leq 30$  нм), высокая внешняя квантовая эффективность ( $EQE > 40\%$ ). Например, гибридные перовскитно-органические светодиоды с тандемной структурой демонстрируют стабильную работу с пиковой яркостью свыше  $176000$  кд/м<sup>2</sup> и сроком службы более  $42000$  часов, что обусловлено эффективным дизайном промежуточных слоев, минимизирующих джоулевы потери и улучшающих инжекцию носителей [216]. Эти характеристики особенно востребованы в приложениях, требующих высокой энергоэффективности и цветовой точности, таких как носимые устройства и системы дополненной реальности.

В контексте космических приложений гибридные перовскиты привлекают внимание благодаря их устойчивости к радиационному воздействию и способности функционировать в экстремальных условиях. Исследования монокристаллов  $CH_3NH_3PbBr_3$  показали, что они сохраняют структурную стабильность и оптические свойства даже при высоких дозах ионизирующего излучения, что критически важно для оборудования, используемого на орбите или вблизи ядерных реакторов [217]. Кроме того, их низкая стоимость и простота изготовления крупноформатных кристаллов позволяют создавать легкие и компактные устройства для спутниковых систем, где массогабаритные параметры играют ключевую роль [218].

В области детектирования излучения гибридные перовскиты, такие как  $CH_3NH_3PbBr_3$ , применяются для регистрации нейтронов, рентгеновских и гамма-лучей. Их высокая плотность и эффективное поглощение высокоэнергетических фотонов обеспечивают чувствительность, сопоставимую с традиционными материалами. Например, детекторы на основе перовскитных монокристаллов в комбинации с гадолиниевыми преобразователями демонстрируют линейный отклик на тепловые нейтроны с порогом обнаружения ниже  $1$  нА при плотности потока  $10^7$  н/см<sup>2</sup>×с [219]. Это



открывает возможности для их использования в медицинской визуализации, системах безопасности и мониторинге радиационного фона в ядерной энергетике [220].

### 1.5 Выводы по главе 1

Таким образом на работу солнечных ячеек третьего поколения оказывает влияние целый ряд факторов, касающихся как материалов-поглотителей, так и множества промежуточных слоёв (рисунок 1.11). Важнейшую роль при этом играют не только протекающие в процессе эксплуатации химические реакции, но и структурные дефекты, которые эти реакции могут стимулировать и подавлять. Исходя из представленных данных были сформулированы выводы, определяющие направления исследований диссертационной работы, включая материалы и методики исследования.

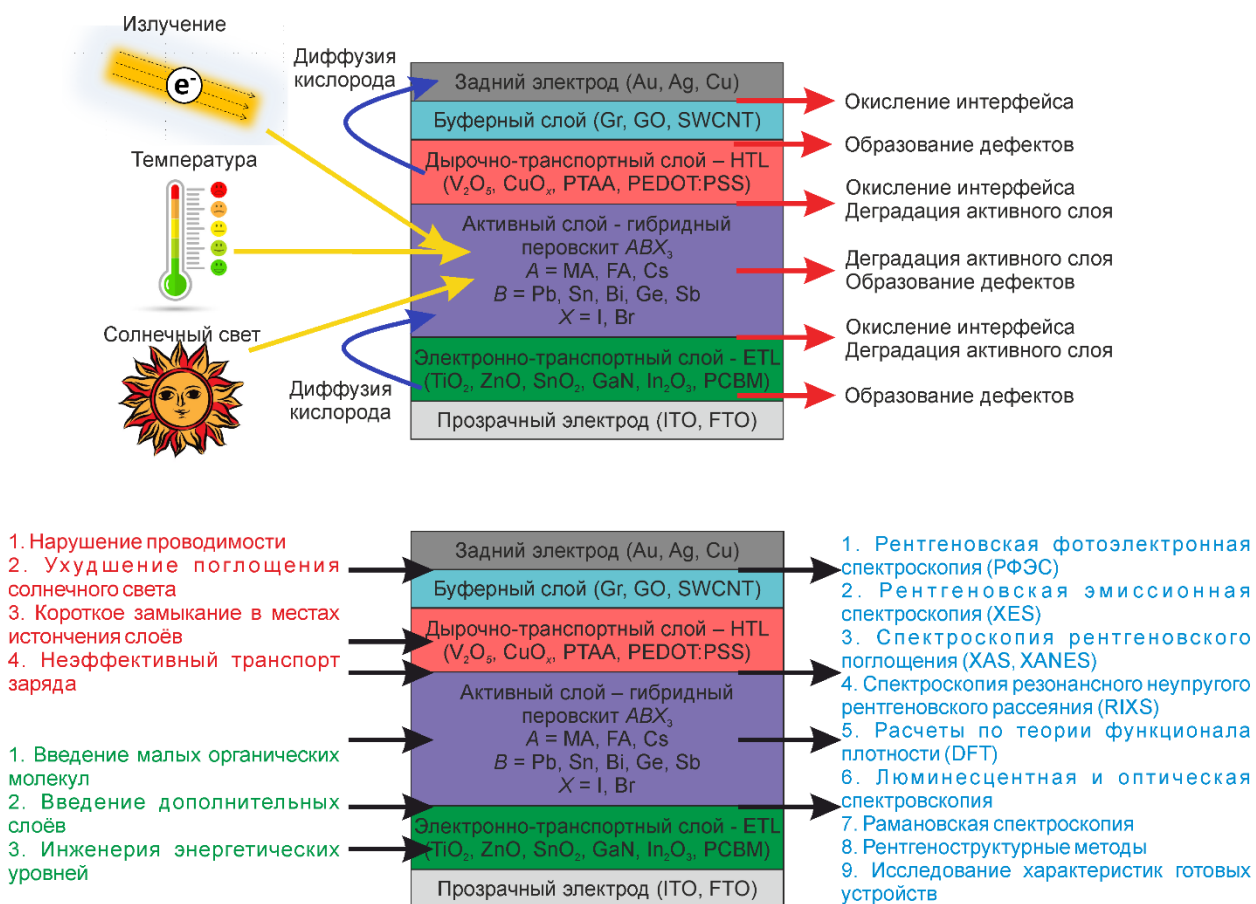


Рисунок 1.11 – Проблемы эксплуатации ПСЭ, методы борьбы с нежелательными эффектами и предлагаемые методы исследования

1. Механизмы деградации гибридных перовскитов под воздействием влажности, кислорода, температуры, света и электрических полей, являются ключевым барьером для их коммерциализации. Взаимодействие этих факторов приводит к фазовым переходам, ионной миграции, окислению и разложению материала, что резко снижает эффективность и срок службы устройств. Понимание этих процессов необходимо для разработки защитных стратегий, таких как инкапсуляция и стабилизация состава, чтобы обеспечить долговременную стабильность ПСЭ в реальных условиях эксплуатации.

2. Контроль дефектов в перовскитных материалах критически важен для минимизации безызлучательной рекомбинации, гистерезиса и деградации. Дефекты, включая вакансии, междоузельные атомы и границы зёрен, формируются на этапах синтеза и эксплуатации, снижая подвижность носителей и способствуя миграции ионов. Например, вакансии галогенидов и свинца создают глубокие ловушки, ухудшающие фотоэлектрические параметры. Поликристаллические плёнки с высокой плотностью граничных дефектов демонстрируют ускоренную деградацию под действием внешних факторов. Понимание природы дефектов, механизмов их образования, способов контроля и устранения позволят повысить эффективность и стабильность устройств.

3. Дефекты и деградационные процессы напрямую влияют на химические связи в перовскитах, изменяя их электронную структуру и оптоэлектронные свойства. Например, миграция ионов может нарушать связи Pb–I, приводя к фазовому расслоению и снижению коэффициента поглощения. Разрывы связей, приводящие к образованию недокоординированных атомов свинца, усиливают рекомбинацию. Дефекты также способствуют переходу от кубической к гексагональной фазе, что ухудшает транспорт зарядов. Эти изменения подчеркивают взаимосвязь между структурной целостностью, типом химической связи и функциональными характеристиками материала, требуя точного управления составом и морфологией.

4. Пассивация дефектов реализуется через химическую модификацию поверхности, введение функциональных добавок и создание композитных структур. Эти методы направлены на блокирование активных центров, стабилизацию кристаллической решётки и предотвращение взаимодействия с окружающей средой. Эффективная пассивация снижает плотность дефектов и повышает устойчивость материалов к внешним воздействиям.

5. Дефекты в зарядово-транспортных слоях, такие как кислородные вакансии, ухудшают энергетическое выравнивание и увеличивают рекомбинационные потери. Оптимизация морфологии, состава и энергетических уровней этих слоёв критически важна для минимизации деградации интерфейсов и обеспечения долговечности устройств. Влияние примесей переходных металлов на электронные свойства широкозонных полупроводников не только не установлено в деталях, но и сохраняет открытым важный вопрос взаимодействия таких примесей со структурными дефектами, кластерообразованием и т.д.

6. Перовскиты демонстрируют потенциал за пределами фотовольтаики, включая детектирование ионизирующего излучения, благодаря высокой радиационной стойкости и способности поглощать высокоэнергетические частицы. Изучение их поведения в экстремальных условиях открывает перспективы для создания специализированных сенсоров и защитных систем. Однако конкретных механизмов радиационного-дефектообразования до сих пор не предложено. Кроме того, не установлены и пределы радиационной стойкости перовскитов к различным видам излучения.

Таким образом работа посвящена выявлению фундаментальных механизмов деградации гибридных перовскитов под комплексным воздействием внешних факторов (влажность, температура, свет, радиация) и разработке стратегий повышения их стабильности и эффективности. Особое внимание уделяется исследованию природы и влияния структурных дефектов на деградационные процессы, разработку методов пассивации дефектов, изучение радиационной стойкости и оптимизацию.

## ГЛАВА 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1 Процесс получения перовскитных плёнок и их аттестации

Все исследованные в данной работе образцы галогенидных перовскитов были синтезированы в ФИЦ ПХФ и МХ РАН в Черноголовке (Россия).

Стеклянные подложки последовательно очищали толуолом и ацетоном и обрабатывали ультразвуком в деионизированной воде, ацетоне и изопропанолем. Растворы прекурсоров (0,5 М)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ,  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$  и  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_3$  в диметилформамиде наносили центрифугированием при 4000 об/мин на стеклянные подложки (ISOLAB) в перчаточном боксе с азотом. Толуол (100 мкл) добавляли через 6-10 секунд после начала вращения, чтобы погасить прекурсор и вызвать кристаллизацию пленки. Спинингование продолжали 30 с после капания толуола. Затем нанесенные пленки отжигались в перчаточном боксе при 100 °С в течение 5 мин в случае  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  и при 140 °С в течение 10 мин в случае  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)_2\text{PbX}_3$ . Пленки  $\text{CsPbX}_3$  получали совместным испарением  $\text{CsX}$  и  $\text{PbX}_2$  в вакууме ( $6,7 \cdot 10^{-4}$  Па) с использованием PVD-камеры, установленной внутри перчаточного бокса. Скорость осаждения составляла 5 Å/с, а толщина пленки составляла 300 нм. Осажденные пленки  $\text{CsPbI}_3$  отжигались при 320 °С в течение 20 мин для полного превращения желтой орторомбической  $\delta$ -фазы в черную кубическую  $\alpha$ -фазу перовскита. Фазовая чистота всех полученных пленок была подтверждена рентгенодифракционными измерениями (XRD). Типичные рентгенограммы показаны на рисунке 2.1.

Растворы  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ,  $(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ,  $(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ ,  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ,  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ ,  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$  с молярной концентрацией 0,75 моль/л были приготовлены путем растворения соответствующих исходных соединений в смеси диметилформамида (ДМФА) и диметилсульфоксида (с соотношением 4 к 1).  $\text{CsI}$  и  $\text{SnI}_2$  были растворены в чистом диметилсульфоксиде (ДМСО) для получения раствора  $\text{CsSnI}_3$  с молярной концентрацией 0,75 моль/л. Полученные растворы были нанесены на подложку методом спинингования с частотой 5000 об/мин в перчаточном

боксе, наполненном азотом. При этом через 30 секунд после начала процесса было добавлено 100 мкл толуола для инициации процесса кристаллизации. Общая продолжительность спиннинга составляла 60 секунд, после чего нанесенные пленки подвергались термическому обжигу в перчаточном боксе в атмосфере азота (объемная доля кислорода и паров воды не превышала  $10^{-7}$  ppm) при температуре 70 °C в течение 5 минут.

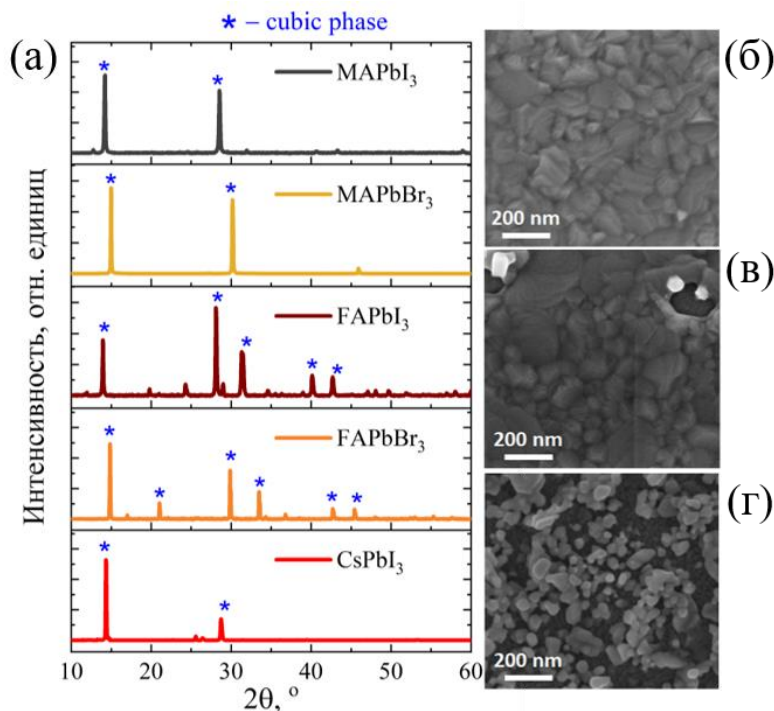


Рисунок 2.1 – (а) Типичные рентгенограммы полученных пленок перовскита, все наблюдаемые пики соответствуют кубической фазе перовскита; изображения СЭМ плёнок MAPbBr<sub>3</sub> (б) свежей, облученной светом при (в) 10 °C и (г) 60 °C

Пленки CsSnBr<sub>3</sub> толщиной 150 нм были получены путём совместного испарения CsBr и SnBr<sub>2</sub> в высоковакуумной камере ( $5 \cdot 10^{-6}$  Торр), установленной внутри перчаточного бокса, со скоростью нанесения пленки 5 Å/с. Полученные пленки CsSnBr<sub>3</sub> после этого подвергались термическому отжигу при температуре 70 °C в течение 5 минут.

Эксперименты по термическому старению проводились внутри перчаточного бокса MBraun с азотом при O<sub>2</sub> <0,1 ppm и H<sub>2</sub>O <0,1 ppm с использованием откалиброванной горячей плиты в качестве источника тепла.

Образцы помещали на плиту с температурой 90 °C и накрывали непрозрачной крышкой, чтобы избежать воздействия окружающего света. Эксперименты по фотохимическому старению проводились с использованием специально разработанных установок, интегрированных в специальный перчаточный ящик MBraun, с использованием металлогалогенной лампы в качестве источника света, который обеспечивает хорошее приближение к солнечному спектру AM1.5G. Мощность света на образцах составляла  $\sim 70$  мВт/см<sup>2</sup>, а температура составляла  $45 \pm 2$  °C (обеспечивалась интенсивным вентиляторным охлаждением предметного столика).

Микроструктура полученных и состаренных плёнок контролировалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с целью получения информации о размерах зёрен и образования пустот в перовскитной плёнке. Типичные изображения, получаемые СЭМ представлены на рисунке 2.1.

### **2.1.1 Влияние раствора-прекурсора на кристаллизацию перовскитных материалов**

Очистка перовскитных квантовых точек (PeQD) – это тонкий химический процесс, включающий диспергирование, флокуляцию, осаждение и повторное диспергирование. Однако перовскит обладает уникальными характеристиками ионно-кристаллической структуры, что создаёт огромные проблемы для процесса очистки. С одной стороны, он ограничен крайней чувствительностью к полярным растворителям. С другой стороны, лабильность поверхностных состояний в перовскитных наноструктурах обуславливает низкую стабильность координации лигандов, что провоцирует их десорбцию с поверхности. Данный процесс индуцирует образование дефектов кристаллической решётки, таких как вакансии ионов свинца или галогенидов, а также нестехиометрические межзеренные границы. Поэтому разработка методов очистки, включая растворители для очистки и т.д., имеет большое значение для получения высокоэффективных PeQD.

Использованная схема очистки, которая тонко регулирует полярность растворителя для очистки CsPbI<sub>3</sub> PeQD, подавляет поверхностные дефекты и

сохраняет люминесцентные характеристики с оптимизированным состоянием поверхностных лигандов. Полярность растворителя связана с его способностью удалять лиганды с поверхности ReQD, поэтому концентрацию лигандов на поверхности можно контролировать, регулируя количество изопропанола (IPA) и этилацетата (EA). Кроме того, подходящая полярность может устранить ReQD с плохой стабильностью кристаллической структуры, делая ReQD более однородными. Подходящие условия реакции позволяют получить растворы ReQD с отличным качеством, высоким квантовым выходом фотолюминесценции (PLQY) и высокой стабильностью, благодаря идеальной кристаллической структуре и достаточной защите лигандов, обеспечиваемой реакционной системой. Однако в последующем процессе очистки добавление очищающего растворителя, хотя и удаляет примеси (например, избыточные реагенты, лиганды), часто приводит к потерям лигандов, поверхностным вакансиям галогенов, искажению кристаллической структуры и т.д. Хотя некоторые сильнополярные растворители, такие как IPA, могут эффективно удалять избыточные поверхностные лиганды на поверхности ReQD, эти растворители вызывают сильное тушение фотолюминесценции (ФЛ). Поэтому ключевым моментом для получения высококачественных ReQD для устройств является точное управление полярностью и сохранение соответствующего количества лигандов.

В первой стадии очистки исходного раствора были использованы полярные IPA (полярность 0,546) и EA (0,228). Поскольку в исходном растворе слишком много остатков реакции, таких как олеиламин, а также избыточных остатков сырья, таких как Pb и Cs, для их удаления требуются сильнополярные растворители. Для оценки влияния растворителей равные количества (10 мл) EA и IPA добавляли к исходному раствору ReQD соответственно. Затем их оставляли на воздухе. Исходный раствор CsPbI<sub>3</sub> ReQD меняет цвет после добавления IPA. Через 15 мин он постепенно становится светло-коричневым, а через 1 ч превращается в жёлтый, что означает, что большое количество чёрной  $\alpha$ -фазы перовскита превратилось в жёлтую  $\delta$ -фазу. В сравнении, добавление EA позволяет поддерживать

стабильность раствора ReQD в течение более длительного времени. Раствор становится прозрачным, но сохраняет коричневый оттенок до 3 ч вследствие агломерации и осаждения ReQD на дно. Таким образом, вышеуказанные результаты показывают, что ЕА как флокулянт вызывает меньше повреждений в кубической фазе перовскита CsPbI<sub>3</sub> по сравнению с IPA. Подробно схема синтеза и аттестация описаны в работе [221].

### 2.1.2 Пассивация дефектов на границах перовскитных зёрен

В работе использовались различные методы модификации границ перовскитных зёрен, включая металлоорганические каркасы (МОК) и молекулярные модификаторы.

Наноконпозиты MAPbI<sub>3</sub>@МОК синтезировали на подложках SiO<sub>2</sub>. Прекурсорные растворы для MAPbI<sub>3</sub>@МОК готовили следующим образом: суспензии МОК UiO-66 предварительно диспергировали в диметилформамиде (концентрация 1 мг/мл), после чего их смешивали с перовскитным прекурсорным раствором в объёмном соотношении 1:4. Это обеспечивало содержание МОК ~0,03 мас. % в итоговых растворах MAPbI<sub>3</sub>@UiO-66.

Подложки SiO<sub>2</sub> подвергали плазменной обработке в атмосфере воздуха в течение 10 мин для удаления органических загрязнений и повышения гидрофильности поверхности. Прекурсорный раствор наносили центрифугированием при 4000 об/мин (20 с), с добавлением диэтилового эфира через 7 с после начала процесса. Образцы последовательно отжигали при 60°C (1 мин) и 100°C (30 мин). Согласно данным рентгеноструктурного анализа, МОК распределяются преимущественно по границам зёрен перовскита, а не внутри них. Контрольный образец MAPbI<sub>3</sub> синтезировали аналогично для корректного сравнения. Наноконпозиты MAPbI<sub>3</sub>@UiO-66 маркировали в соответствии с функционализацией МОК: MAPbI<sub>3</sub>@UiO-66, MAPbI<sub>3</sub>@UiO-66-NH<sub>2</sub>, MAPbI<sub>3</sub>@UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>, MAPbI<sub>3</sub>@UiO-66-(F)<sub>4</sub> (рисунок 2.2). Подробности описаны в работе [222].



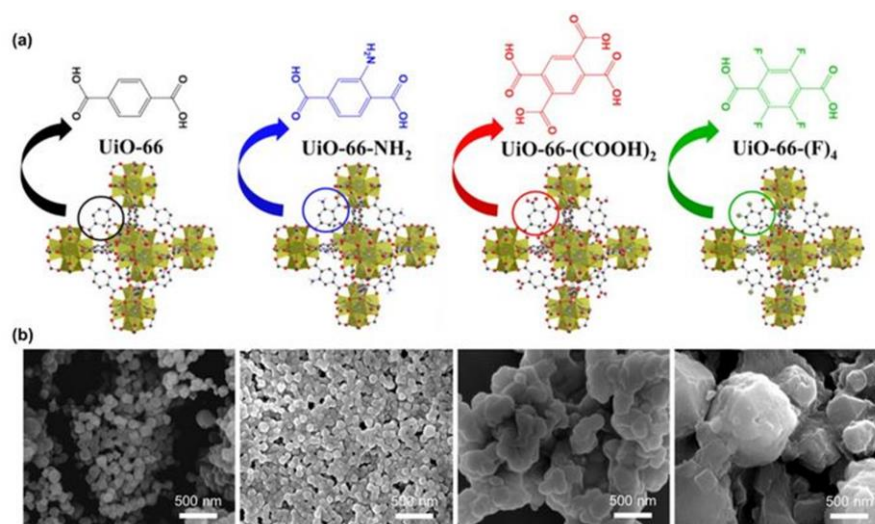


Рисунок 2.2 – (а) Структуры МОК на основе UiO-66 с различными функциональными группами: UiO-66, UiO-66-NH<sub>2</sub>, UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> и UiO-66-(F)<sub>4</sub>; (б) соответствующие СЭМ-изображения синтезированных МОК

## 2.2 Получение и модификация зарядово-транспортных слоёв

Образцы немодифицированных плёнок SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GaN получены по заказу от В.И. Брынзаря (Молдавский государственный университет). Пленки SnO<sub>2</sub> и GaN осаждали на подложке из оксида алюминия из 0,2 М спиртового раствора SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O методом распылительного пиролиза при температурах в интервале 400-500 °С. Толщина пленок изменялась в диапазоне 20-100 нм.

Пленки In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осаждали на полированные кремниевые подложки (1×1 см<sup>2</sup>) из 0,2 М водного раствора InCl<sub>3</sub> методом распылительного пиролиза при температурах 450 °С. Толщина пленок составляла около 100 нм. Улучшенная однородность осажденных пленок, обеспечивалась синхронным вращением держателя образца и качанием сопла. Для предотвращения сильного охлаждения держателя ( $T < 30$  °С) использовалось несколько циклов, продолжительность которых не превышала 30 с (объем распыленного раствора не превышал 1,5 мл). Такие технологические условия обеспечивают рост наноразмерных зерен со средним размером 20 нм с кубической кристаллической структурой, принадлежащей к пространственной группе  $Ia\bar{3}$  (биксбиит). По результатам рентгеновской дифракции величина постоянной

решетки равна 1,0118 нм. Средняя шероховатость полученных пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  составляла не более 5 нм.

Тонкие пленки  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  были приобретены в National Chiao Tung University (Вьетнам). Образцы выращивали на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) посредством импульсного лазерного осаждения с использованием стехиометрической мишени  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с чистотой 99,99% в. Флюенс импульсного лазерного излучения  $\text{KrF}$  и частота повторения составляли 3,7 Дж/см<sup>2</sup> и 4 Гц соответственно. Давление в камере было не хуже  $2 \times 10^{-6}$  Торр. Перед загрузкой в камеру подложки сначала очищали, используя ультразвуковую очистку в ацетоне, метаноле, а затем в деионизированной воде в течение 30 минут. Процесс осаждения проходил при давлении на уровне 0,35 Торр в атмосфере аргона. Температура подложки составляла 260 °С. Время осаждения составляло 5 минут и 25 минут для выращивания пленок с толщиной приблизительно 110 и 560 нм, соответственно. Ориентация и степень кристалличности пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  определялась методом рентгеновской дифракции.

Наночастицы  $\text{SnO}_2$  готовили растворением соответствующего количества  $\text{SnCl}_{4,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$  в 100 мл дистиллированной воды и интенсивно перемешивали раствор в течение 2 часов для достижения химической однородности. Изначально pH раствора был равен 1, медленно добавляли аммиак и поддерживали pH раствора на уровне 12 во время перемешивания на магнитной мешалке. После этого раствор переносили в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием объемом 200 мл. Автоклав хранили в электрической печи, температуру печи поддерживали на уровне 180 °С в течение 24 часов, а затем охлаждали естественным путем до комнатной температуры. Полученный осадок белого цвета несколько раз промывали этанолом и дистиллированной водой для удаления примесей хлорида и аммиака. Промытый осадок сушили при 80 °С в течение 12 часов. Полученный конечный продукт имел песочно-коричневый цвет.

Вышеуказанная процедура была использована для получения наночастиц  $\text{SnO}_2$ , легированных Mn, Co, Zn и Eu. Осадки, высушенные при 80

°C в течение 12 ч, обозначали как синтезированные образцы. Все синтезированные образцы также были отожжены при температуре 800 °C в течение 2 ч в печи с воздушной атмосферой или водородной.

Кристаллическую структуру, фазовую чистоту, параметр решетки и размер кристаллитов приготовленных образцов определяли путем регистрации порошковых рентгенограмм. Примеры порошковых рентгенограмм синтезированных и отожженных образцов (рисунок 2.3) показали ожидаемую тетрагональную рутильную фазу  $\text{SnO}_2$  с пространственной группой  $P4_2/mnm$ . Только отожженный образец  $\text{Sn}_{0,85}\text{Co}_{0,075}\text{Zn}_{0,075}\text{O}_2$  показывает крошечный сигнал от кубического  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  в качестве вторичной фазы.

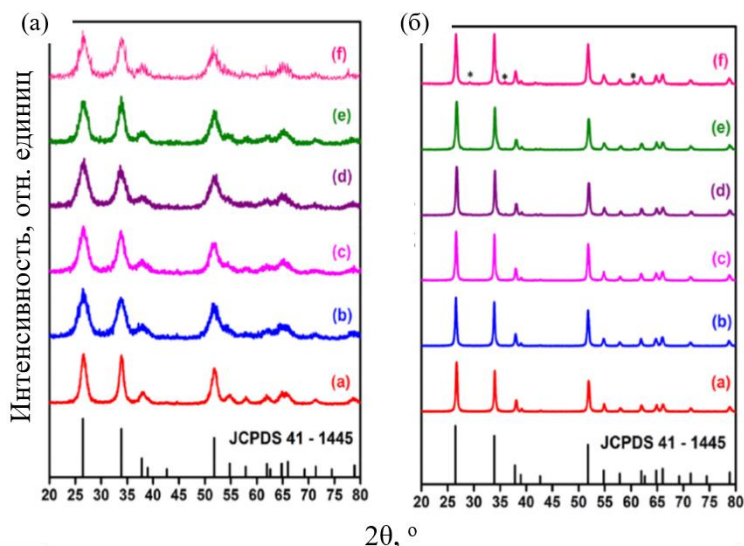


Рисунок 2.3 – Рентгенограммы синтезированных (а) и отожженных при 800 °C (б) образцов:  $a - \text{SnO}_2$ ,  $b - \text{Sn}_{0,95}\text{Co}_{0,025}\text{Zn}_{0,025}\text{O}_2$ ,  $c - \text{Sn}_{0,925}\text{Co}_{0,05}\text{Zn}_{0,025}\text{O}_2$ ,  $d - \text{Sn}_{0,925}\text{Co}_{0,025}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_2$ ,  $e - \text{Sn}_{0,90}\text{Co}_{0,05}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_2$ ,  $f - \text{Sn}_{0,85}\text{Co}_{0,075}\text{Zn}_{0,075}\text{O}_2$  (\* кубическая вторичная фаза  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ )

### 2.2.1 Ионная имплантация и химическое легирование широкозонных полупроводников

Известно, что серьёзной проблемой при сопоставлении множества экспериментальных данных для оксидных зарядово-транспортных слоёв является их противоречивость, обусловленная различными методами получения тех или иных материалов. Как правило, основным способом

внедрения легирующей примеси в матрицы являются химические методы легирования. Альтернативным решением в сложившейся ситуации может быть применение имплантационных методов внедрения легирующей примеси. Метод ионной имплантации является сравнительно простым и весьма эффективным для целенаправленного управления требуемыми физико-химическими свойствами в рамках различных прикладных задач и обладает высокой степенью воспроизводимости результатов (на уровне 99 %) [223].

Возможности метода особенно привлекательны, поскольку многие физические свойства твердых тел (механические, электрические, оптические, магнитные) весьма чувствительны к микропримесям. Ионная имплантация позволяет вводить в мишень ионы самых различных элементов и получать требуемые распределения концентрации примесей, которые порой невозможно создать обычными методами легирования (например, вследствие предела растворимости легирующей примеси в конкретном материале).

Процессы, происходящие в полупроводниковых материалах при ионном облучении, как правило, приводят к следующим последствиям: возникают структурные дефекты с их последующим пространственным перераспределением, появляются метастабильные состояния, происходит расслоение материала на фазы. Примерами таких процессов может служить прямая рекомбинация вакансий и междоузлий в местах концентрирования дефектов и примесей, образование сравнительно больших комплексов дефектов, аморфизация структуры полупроводника, ионно-стимулированная рекристаллизация, радиационно-стимулированный отжиг дефектов и т. п.

Ионно-лучевое воздействие обеспечивает существенную перестройку атомной и электронной структуры материалов, что позволяет считать данный метод сравнительно простым и весьма эффективным для целенаправленного управления требуемыми физико-химическими свойствами в рамках различных прикладных задач. В частности, имплантация 3d-металлов в диэлектрические и полупроводниковые оксидные матрицы ведет к значительной трансформации люминесцентных, магнитооптических и других характеристик. Варьируя параметры импульсного ионного пучка (энергия

ионов, флюенс, длительность и частота следования импульсов, температура хост-материала), мы получаем возможность напрямую управлять процессами ионно-лучевого синтеза за счет изменения вкладов от баллистической и химической составляющей в модификацию атомной и электронной структуры хост-материала.

Возможным побочным эффектом примененного режима имплантации могут явиться нарушения целостности кислородной подрешетки хост-материала (оксидных систем) с последующим формированием каскада первично выбитых из своих кристаллографических позиций атомов, их ионно-стимулированной миграцией и формированием вторичных оксидных фаз импланта. Данный эффект значителен для высоко химически активных металлов, весьма склонных к окислению с последующим формированием широкого набора стехиометрических и нестехиометрических оксидных фаз.

В нашем случае режимы были определены из соображений максимизации появления структурных дефектов и имплантируемой примеси с целью исследования их взаимодействия. Таким образом, флюенсы были таковы, чтобы быть близкими к пределу растворимости, но исключать формирование вторичных фаз. Тонкие пленки  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{GaN}$ ,  $\text{BN}$  были имплантированы ионами переходных  $3d$ -металлов ( $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$ ) с использованием источника ионов вакуумной дуги из металлического пара, разработанного в ИЭФ УрО РАН (Екатеринбург, Россия). Рабочее давление в камере имплантации было не хуже  $2,0 \cdot 10^{-2}$  Па. Энергия ионов составляла 30 кэВ, длительность импульса составляла 0,4 мс с плотностью тока  $0,6 \text{ мА/см}^2$  и флюенсом ионов  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Чтобы обеспечить латеральную однородность имплантированных ионов внутри материала-матрицы проводилась дефокусировка ионного пучка.

### **2.2.2 Модификация интерфейсов перовскит / зарядово-транспортные слои**

Граница роста зерен оказывает глубокое влияние на кристаллизацию перовскита и процесс переноса носителей на интерфейсе.

Гидроксильные (ОН) и аминные (NH<sub>2</sub>) группы могут эффективно взаимодействовать с перовскитами и пассивировать дефекты. Подходящие добавки с такими органическими группами могут вызвать интересные изменения в формировании перовскитных пленок и, следовательно, повлиять на их фотофизические свойства. Небольшая водорастворимая органическая молекула 2-амино-1,3-пропандиол (APDO) с ОН и NH<sub>2</sub> группами была использована для модификации PEDOT:PSS ДТС. Прекурсорный раствор перовскита голубого оттенка был приготовлен в боксе с инертной атмосферой (N<sub>2</sub>) путём растворения CsBr, PbBr<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub> и *p*-F-PEABr в ДМСО при мольном соотношении 14:5:5:4. Концентрация CsBr в системе составляла 0,19 М, а KBr (4 мг/мл) вводился в качестве пассивирующей добавки. Полученный раствор перемешивался при 40 °С в течение 4 ч. Формирование перовскитных плёнок осуществляли в условиях инертной атмосферы методом центрифугирования (3000 об/мин, 60 с) прекурсорного раствора на подложке с нанесённым слоем PEDOT:PSS с последующим отжигом при 70 °С в течение 7 мин. Модификация PEDOT:PSS представлена в разделе, описывающем формирование готового устройства, а подробности представлены в работе [224].

Два проводящих оксида фосфина 2,8-бис(дифенил-фосфорил)-дibenzo[b,d]тиофен (PPT) и 2,8-бис(дифенил-фосфорил)-дibenzo[b, d]фуран (PPF) на границе между слоем перовскита и ЭТС. Благодаря функциональной группе оксида фосфина как PPT, так и PPF успешно пассивируют поверхностные дефекты перовскита и ингибируют безызлучательную рекомбинацию. Кроме того, благодаря положению энергетических уровней они действуют как материалы для переноса электронов на границе раздела перовскит/ЭТС, облегчая инжекцию электронов в слой перовскита и одновременно предотвращая утечку дырок из слоя перовскита (рисунок 2.4) [225]. Подробности синтеза представлены в работе [226]

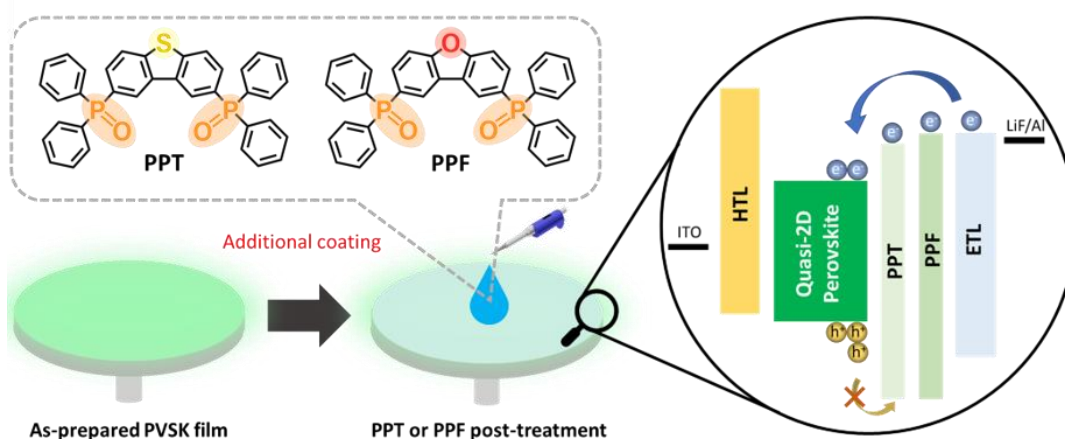


Рисунок 2.4 – (а) Химические структуры PPT и PPF, схематическое изображение процесса осаждения и иллюстрация межслойной инженерии.

## 2.3 Изготовление модифицированных перовскитных устройств

Голубые PeLED были изготовлены с архитектурой ITO/PEDOT:PSS/CsPb(Cl,Br)<sub>3</sub>/TPBi/LiF/Al. ITO использовался в качестве анода, PEDOT:PSS в качестве ДТС, перовскитный слой в качестве излучателя, 2,2',2''-(1,3,5-Бензинтриил)-трис(1-фенил-1-Н-бензимидазол) (TPBi) в качестве ЭТС, а LiF/Al в качестве двухслойного катода, соответственно. Стекланные подложки с покрытием ITO очищались последовательно с помощью ультразвуковой обработки в воде с моющим средством, ацетоне и этаноле в течение 5 минут каждый, после чего проводилась обработка УФ-озоном в течение 20 минут перед нанесением PEDOT:PSS. Водный раствор PEDOT:PSS модифицировался путем добавления порошка APDO с содержанием 2 мг/мл. После нанесения перовскитных пленок образцы переносились из перчаточного бокса, заполненного N<sub>2</sub>, в систему высоковакуумного напыления (базовое давление меньше  $2 \times 10^{-6}$  Торр) для последовательного термического напыления TPBi (40 нм), LiF (1 нм) и Al (100 нм). Согласно изображениям поперечного сечения СЭМ, толщины слоев PEDOT:PSS, перовскита, TPBi и Al составляли в среднем 28 нм, 32 нм, 42 нм и 98 нм соответственно. Эффективные площади крупноразмерных устройств составляли 100 и 400 мм<sup>2</sup>. Наконец, устройства переносились в перчаточный бокс для инкапсуляции стеклянной крышкой.

Зеленые PeLED изготавливали на основе квази-2D-перовскита. Раствор готовили растворением 16,2 мг PEABr, 42,6 мг CsBr и 73,4 мг PbBr<sub>2</sub> в 1 мл ДМСО с 3,5 мг 18-краун-6. Раствор перемешивали при комнатной температуре в течение ночи. Растворы PPT/PPF готовили растворением 2 мг PPT/PPF в 1 мл хлорбензена. ИТО и стеклянные подложки сначала очищали моющим средством, а затем обрабатывали ультразвуком в деионизированной воде, ацетоне и изопропиловом спирте последовательными этапами по 15 минут каждый. Затем подложки помещали в печь при температуре 60 °C для удаления остаточных растворителей. Очищенные подложки перед изготовлением устройства обрабатывались плазменным очистителем, а затем переносились в перчаточный бокс, заполненный N<sub>2</sub>. Слои поли[N,N''-бис(4-бутилфенил)-N,N''-бис(фенил)-бензидин] (Poly-TPD) и поли(9-винилкарбазол) (PVK) наносились методом центрифугирования на подложку при 2000 об/мин в течение 60 и 30 с соответственно, а затем отжигались при 150 °C. После этого квази-2D перовскитную пленку наносили методом центрифугирования на двухслойный ДТС при 1000 об/мин в течение 5 с и 3000 об/мин в течение 55 с, а затем отжигали при 100 °C в течение 60 с. После выдержки в растворе прекурсора в течение 30 с тонкий слой PPT или PPF наносился методом центрифугирования на поверхность перовскита при 5000 об/мин в течение 60 с. Наконец, осаждали TPBi, LiF и Al в высоком вакууме (<10<sup>-6</sup> Торр) с толщиной 25 нм, 1 нм и 100 нм, соответственно.

## 2.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Принимая во внимание возможность управления свойствами полупроводниковых материалов путём целенаправленного изменения их химического состава и структуры перед исследователями встаёт актуальный вопрос возможности напрямую проследить взаимосвязь состава/структуры и свойств. Так в последние годы широчайшее распространение и развитие получили многочисленные микроскопические методы, позволяющие получать широкий спектр информации о структуре материалов. Кроме того, исследователи обладают поистине широким выбором различных



спектроскопических методик, позволяющих оценить как макроскопическое состояние систем, так и влияние локальных изменений. Вместе с тем большинство указанных методов даёт исследователям в лучшем случае косвенную информацию и требует их взаимосвязи друг с другом и структурой. В то же время анализ электронной структуры функциональных материалов, химического состояния элементов их составляющих в последнее время приобретает все большее значение поскольку именно электронное строение влияет на большинство важнейших свойств материалов, применяемых в современной микро- и нанoeлектронике.

Среди всего многообразия методов исследования несомненный приоритет имеют методы, позволяющие напрямую изучать электронное строение функциональных материалов – рентгеновская фотоэлектронная, рентгеновская эмиссионная и абсорбционная, люминесцентная и оптическая спектроскопии. Важным в данном случае является и то, что указанные методы не только позволяют получать прямую информацию об электронной энергетической структуре материалов и валентном состоянии атомов, но также являются структурно чувствительными и предоставляют возможность оценки элементного состава вещества.

Отличительной особенностью использования РФЭС для исследования многокомпонентных соединений является возможность селективного возбуждения атомов разного типа и тем самым исследование локальной химической связи возбужденных атомов с ближайшим окружением. Применительно к перовскитам  $APbX_3$  это означает возможность измерения РФЭС спектров катиона А-катиона, Pb и аниона X. В случае органических катионов можно отдельно измерять спектры РФЭС C 1s и N 1s. Помимо изучения локальных характеристик химических связей атомов разного типа, можно также измерять РФЭС спектры валентных зон (VB). Это важно для выяснения процессов деградации в перовскитах, приводящих к появлению различных фаз, вклад которых можно проследить, используя как основные уровни РФЭС, так и спектры VB.

Основным экспериментальным инструментом при исследовании электронной структуры являлся современный рентгеновский фотоэлектронный спектрометр с высоким пространственным и энергетическим разрешением PHI 5000 VersaProbe производства компании ULVAC-Physical Electronics, США (2011 года). Прибор установлен в Физико-технологическом институте УрФУ на кафедре электрофизики.

Спектрометр выполнен по классической рентгенооптической схеме с использованием сферического кварцевого монохроматора при рабочем диапазоне анализатора энергий связи от 0 до 1500 эВ. В приборе применены электростатический тип фокусировки и магнитная экранировка основной камеры и анализатора.

Упомянутые особенности инженерно-конструктивной реализации спектрометра позволяют добиться высокой разрешающей способности по энергии ( $\Delta E \leq 0,5$  эВ для Al K $\alpha$  возбуждения для диэлектрических образцов и  $\Delta E \leq 0,3$  эВ для проводящих), высокой пространственной селективности (минимальный диаметр рентгеновского Al K $\alpha$  зонда  $d \leq 10$  мкм) и высокой элементной чувствительности со значительным отношением «сигнал/шум» при исследовании достаточно широкого круга объектов.

Спектрометр имеет безмаслянную двухступенчатую систему вакуумной откачки на основе турбомолекулярного и ионного насосов, позволяющих достигать и эффективно поддерживать рабочий вакуум не хуже  $10^{-7}$  Па. В результате полностью исключается загрязнение образцов парами форвакуумного масла в камере подготовки, которое всегда возникает в случае применения стандартной схемы вакуумной откачки на основе паромасляных насосов предварительной откачки.

Другой важной отличительной чертой использовавшегося экспериментального оборудования является уникальная система двухканальной нейтрализации электростатического заряда, всегда возникающего в процессе регистрации рентгеновских фотоэлектронных спектров диэлектрических и полупроводниковых образцов.

Количество экспериментальных выборок на каждый регистрирующийся спектр составляло не менее 10 при минимальном количестве точек регистрации на поверхности образца не менее 5. Подобная методика позволила снизить вклад систематической составляющей погрешности в результат измерений и добиться заявленных фирмой-изготовителем эталонных параметров регистрируемого сигнала. Обработка полученных таким образом рентгеновских фотоэлектронных спектров основных уровней и валентной полосы производилась на программно-аппаратурном комплексе ULVAC-PHI MultiPak Software 9.9.0.8 с учётом остаточного фона по методу Ширли [227].

## **2.5 Спектроскопические методы исследования**

Общепринятыми методами исследования деградации галогенидных перовскитов являются рентгеноструктурный анализ, оптическое поглощение и фотолюминесценция. Рентгеновская дифракция позволяет фиксировать изменения состава перовскитов, проявляющиеся в выделении фаз – продуктов распада, с точностью не более 5 %. Оптическое поглощение перовскитного материала является необходимым инструментом для понимания динамических процессов, связанных с термической и фотохимической деградацией, фиксируя конечный результат внешних воздействий [228]. Известно, что объемная фотолюминесценция (ФЛ) пленок перовскита чрезвычайно чувствительна к окружающей среде (влажность, интенсивность света, температура, атмосфера) и, как было показано, подвергается быстрому разгоранию и тушению [229].

Эксперименты по рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS) и резонансному неупругому рентгеновскому рассеянию (RIXS) проводились на канале REIXS Canadian Light Source (Саскачеван, Канада) и канале 8.0.1 на Advanced Light Source (Беркли, США), соответственно. Для этих измерений образцы были ориентированы так, чтобы падающее излучение составляло  $45^\circ$  к нормали к поверхности, а флуоресцентный ПЗС-детектор был зафиксирован под углом  $90^\circ$  к падающему излучению. Падающий пучок фотонов был

линейно поляризован в горизонтальной плоскости рассеяния, а время счета спектров RIXS составляло от 10 до 20 минут. Учитывая экспериментальную конфигурацию, длина затухания рентгеновских лучей при интересующих энергиях (от 640 до 870 эВ), что соответствует методам «фотон-вход-фотон-выход» (RIXS и PFY), составляет от 60 до 100 нм, что соответствует масштабу как толщины образца (100 нм), так и максимальной глубины легирования (50 нм), что означает, что данные методы идеально подходят для исследования таких образцов.

Рентгеновская фотоэлектронная, рентгеновская эмиссионная и рентгеновская абсорбционная спектроскопия использовались для исследования галогенидных перовскитов сразу после их открытия [230]. Однако эти исследования показали, что использование синхротронного излучения для возбуждения рентгеновских спектров галогенидных перовскитов может вызвать дополнительное радиационное воздействие и, как следствие, дополнительную деградацию [231]. В связи с этим в данной работе синхротронные методы не применялись для исследования перовскитов, а только для зарядово-транспортных слоёв, устойчивых к таким воздействиям.

Спектры поглощения записывали с использованием спектрофотометра УФ-видимой области Jasco V-730. Спектры ФЛ измеряли с использованием спектрометрического комплекса Horiba Fluorolog-3. Измерения фотолюминесценции с временным разрешением (TRPL) проводились с использованием универсальной стрик-камеры Hamamatsu C10910 в Тайваньском национальном центре исследований синхротронного излучения (NSRRC), секция TPS 23A.

СЭМ изображения пленок были получены с помощью аппарата Hitachi S4800 и Zeiss Supra FS. Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) были записаны на спектрометре Bruker AVIII-500 МГц. Углы контакта измерялись с помощью тестера угла контакта (DataPhysics Instruments GmbH).

Рентгенограммы были получены при помощи Rigaku SmartLab SE. Синхротронные измерения широкоугольного рентгеновского рассеяния при скользящем падении (GIWAXS) проводились на линии BL0212 Шанхайского

синхротронного излучения с использованием рентгеновского излучения с длиной волны 1,24 Å и углом скольжения 0,2°, которые проводились с помощью PillaiL35.2M при времени экспозиции 100 секунд на расстоянии около 286 мм от образца.

PLQY и электрические характеристики, включая ток, ограниченный пространственным зарядом (SCLC), характеристики плотность тока-напряжение-яркость ( $J$ - $V$ - $L$ ), внешняя квантовая эффективность (EQE) и электролюминесценция (ЭЛ), были записаны с помощью установки LQ-100 от Enlitech Co. Ltd с интегрирующей сферой площадью 4 мм<sup>2</sup> и с использованием программируемого источника питания, управляемого компьютером (Keithley 2400). Измерения проводились в перчаточном боксе, заполненном N<sub>2</sub>, и устройства не были герметизированы. Спектры импеданса были измерены при слабом сигнале переменного тока с амплитудой 300 мВ при различных напряжениях постоянного тока (Agilent 4294A).

Для изучения динамики носителей перовскитных пленок использовался коммерческий спектрометр переходного поглощения (Femto Frame II, IB Photonics). Для измерений времяразрешённых спектров поглощения источником возбуждения является импульсный лазер с длиной волны 400 нм, длительностью импульса 100 фс и частотой повторения 1 кГц, который генерируется усилителем оптических параметров (OPA, TOPAS-C, Light Conversion) с сапфировым лазером с синхронизацией мод (Spectra-Physics, Tsunami). И луч накачки, и зондирующий луч фокусируются на образце через разные линзы; размеры фокусных пятен накачивающего и зондирующего пучков составляли 300 и 100 мкм в диаметре соответственно. Плотности накачки варьировались от 1,4 до 28 мкДж/см<sup>2</sup>.

Рамановскую спектроскопию проводили на рамановском микроскопе inVia Renishaw, оснащённом ПЗС-детектором, с использованием возбуждения зеленым (514 нм) лазером. Все измерения проводились в геометрии обратного рассеяния с использованием 50-кратного объектива с числовой апертурой 0,75, обеспечивающей площадь рассеяния около 1 мкм<sup>2</sup>. Спектры записывали с разрешением 4 см<sup>-1</sup> и временем накопления 10 с.

Использовавшееся в эксперименте оборудование полностью отвечает всем современным требованиям к достоверности получаемых результатов, и, следовательно, позволит успешно решить поставленную задачу настоящей работы в рамках ее цели.

## 2.6 Расчеты энергий образования структурных дефектов

Моделирование дефектных состояний было выполнено на основе DFT с использованием псевдопотенциального кода SIESTA [232]. Все расчеты были выполнены с использованием метода обобщенного градиентного приближения Пердью-Берка-Эрнцера (GGA-PBE). При оптимизации использовалось постоянное электронное состояние с использованием нормирующих псевдопотенциалов [233] для ядер и базисной поляризации с двойной  $\xi$  плюс локализованных орбиталей. Проведена полная оптимизация постоянных решетки и позиций атомов. Силы и суммарные энергии были оптимизированы с точностью 0,04 эВ/Å и 1,0 мэВ соответственно. Все расчеты проводились с отсечкой энергетической сетки 300 Р и  $k$ -точечной сеткой  $6 \times 6 \times 4$  в схеме Монхорста–Пака [234].

Используемые для модельных расчетов сверхъядейки включали 80 атомов (рисунок 2.5). Рассматривались следующие типы дефектов: катионное замещение ( $S$ ), междоузельный ион ( $I$ ) и их комбинации типа ( $xS + I$ ). Также учитывалось возможное появление вблизи дефектов, связанных с внедрением примеси, вакансий кислорода. Т.е. выполняли моделирование указанных конфигурации дефектов в окрестности одиночной кислородной вакансии ( $V_O$ ). Расчеты энергий образования ( $E_{form}$ ) были основаны на следующей формуле:

$$E_{form} = [E_{total} - (E_{matrix} - nE_{removed} + mE_{added})]/m, \quad (2.1)$$

где  $E_{total}$  – полная энергия системы с текущей конфигурацией дефектов;  $E_{matrix}$  – полная энергия системы с кислородными вакансиями или без них до образования конфигураций дефектов,  $E_{removed}$  и  $E_{added}$  – это суммарные энергии в основном состоянии чистых материалов (индий или переходные металлы), а  $n$  и  $m$  – количество удаленных и добавленных атомов, соответственно.

Оптимизированные конфигурации PPT и PPF были определены с помощью Gaussian 09W. Метод B3LYP с базовым набором 6-311G(d,p) был применен для молекулярного моделирования.

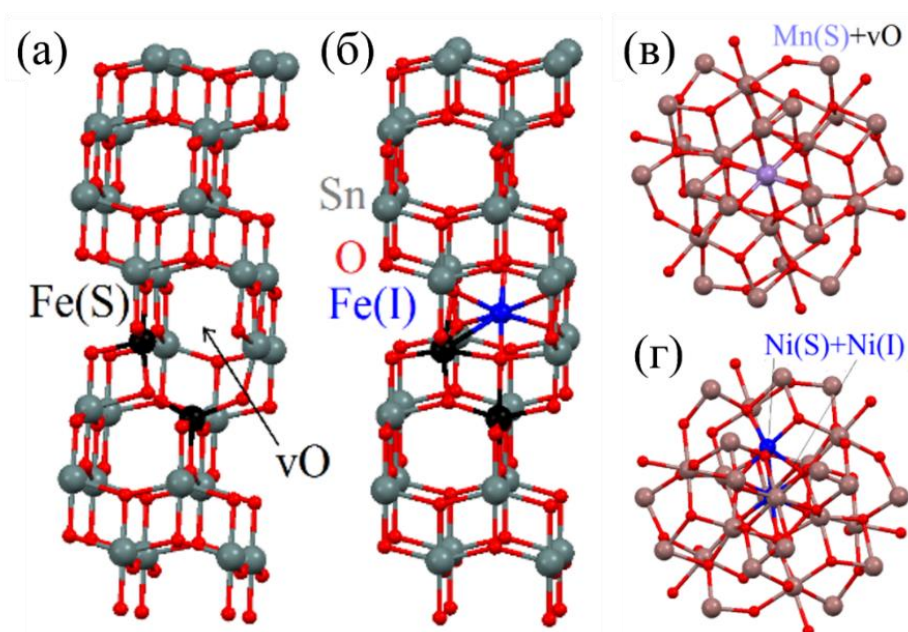


Рисунок 2.5 –Оптимизированные атомные структуры сверхъядеек  $\text{SnO}_2$  (а, б) и  $\text{In}_2\text{O}_3$  (в, г) для катионного замещения  $S$  с вакансией кислорода ( $V_O$ ) (а, в) и катионного замещения ( $S$ ) и междоузельного атом ( $I$ ) (б, г)

Расчеты мультиплетов кристаллического поля выполнены с использованием алгоритма, первоначально разработанного Кауэном [235], а также рабочего кода, впоследствии модифицированного Хавэркортом [236] и Грином [237]. Параметры включают величину поля кристаллического поля (из которой может быть выведена локальная симметрия), степень окисления и масштабирование внутриатомных кулоновских и обменных (слэтеровских) интегралов. Матричные элементы дипольных переходов, рассчитанные данным кодом, затем используются в уравнении Крамерса-Гейзенберга для моделирования спектров. Все спектры подвергаются уширению посредством свертки с лоренцевой функцией (для учета уширения, связанного с временем жизни) и гауссовой функцией (для имитации экспериментального уширения) с целью соответствия реальным условиям измерений.

## ГЛАВА 3. СОБСТВЕННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ПРИРОДА ДЕФЕКТОВ В ГИБРИДНЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТАХ

### 3.1 Исследование химической связи в гибридных перовскитах

Концепция метавалентной связи была разработана для описания связей в халькогениды тяжелых металлов, которые не вписывались в общепринятые определения ковалентной, ионной или металлической связи [238]. Причиной послужило необычно сочетание свойств. Так высокий коэффициент Зеебека является типичной характеристикой полупроводника, а низкая теплопроводность является типичной характеристикой изолятора. Кроме того, электропроводность этих халькогенидов тяжелых металлов приближается к проводимости некоторых металлов.

Концепция метавалентной связи была недавно распространена на галогенидные перовскиты [64]. Связь  $B-X$  имеет первостепенное значение для выраженного оптического поглощения и малых эффективных масс носителей заряда в этих материалах [239]. Утверждалось, что связь  $B-X$  в галогенидных перовскитах аналогична связи в бинарных халькогенидах  $Pb$  и  $Sn$  [64]. Это предполагает, что перенос электронов между  $Pb/Sn$  и галогеном ( $Q$ ) меньше, чем между катионом  $A$  и галогеном. Кроме того число обобществленных электронов  $Pb/Sn$  и галогеном ( $\delta$ ) меньше, чем у  $B-O$  связи в оксидных перовскитах  $ABO_3$  [64].

Хорошо известно, что степень окисления атомов металлов в химических соединениях можно определить с использованием энергий связи остовных электронов, и эти энергии можно исследовать с помощью РФЭС. Увеличение степени окисления атома уменьшает экранирование и, тем самым, увеличивает энергии связи остовных уровней [22]. Следовательно, изменение энергии связи (химический сдвиг), измеренное с помощью РФЭС, часто используется в научных кругах и промышленности для определения степени окисления иона металла в различных соединениях. Таким образом, РФЭС является ценным экспериментальным методом изучения химической связи и может использоваться для дополнения теоретического описания связи, ранее



полученного путем расчетов. В настоящем параграфе представлены РФЭС спектры Pb 4*f* перовскитов APbX<sub>3</sub> и Sn 3*d* перовскитов ASnX<sub>3</sub>, а также анализ этих спектров для выяснения природы химической связи B–X.

Одноатомные материалы (в данном случае Pb и Sn) имеют нулевую валентность, тогда как дигалогенид металла BX<sub>2</sub> (например, PbI<sub>2</sub>, PbBr<sub>2</sub> и SnI<sub>2</sub>) имеет номинально двухвалентный катион (Pb<sup>2+</sup> и Sn<sup>2+</sup>). Следовательно, мы ожидаем, что РФЭС спектры основных уровней дигалогенида металла сдвинутся в сторону более высоких энергий по сравнению со спектрами чистого металла. Спектры Pb 4*f* и Sn 3*d* исследованных здесь материалов показаны на рисунке 3.1. Спектры расположены вертикально в порядке увеличения энергии связи основного пика. Как и ожидалось, галогениды металлов имеют более высокие энергии связи, чем металлы, и эти тенденции химических сдвигов хорошо известны и хорошо документированы [240]. Как показано на рисунке 3.1а, энергии связи Pb 4*f*<sub>7/2</sub> и 4*f*<sub>5/2</sub> в APbX<sub>3</sub> находятся между энергиями связи Pb и PbX<sub>2</sub>. Существует довольно большая разница в энергии связи Pb 4*f* между металлическим Pb и APbX<sub>3</sub>, что указывает на то, что Pb имеет ненулевую степень окисления в APbX<sub>3</sub>, что и ожидалось. Однако существует небольшая, но заметная разница между энергиями связи Pb 4*f* в PbI<sub>2</sub> и APbX<sub>3</sub>. Это позволяет предположить, что реальная степень окисления Pb в этих перовскитах несколько меньше, чем в PbX<sub>2</sub>. Стоит учитывать, что основными факторами, вносящими вклад в положение спектральных пиков являются не только степень окисления, но и потенциал Маделунга [241]. Последняя величина определяется в первую очередь количеством атомов в первой координационной сфере и их электроотрицательностью. Например, наблюдаемая тенденция увеличения энергии связи Pb 4*f* в соединениях на основе Br, чем в аналогах на основе I обусловлена именно большей электроотрицательностью I. Таким образом при одинаковом зарядовом состоянии Pb<sup>2+</sup> в MAPbI<sub>3</sub> и PbI<sub>2</sub>, одинаковой электроотрицательности атомов первой координационной сферы, одинаковым числом атомов в первой координационной сфере (рисунок 3.1в,г) различие в положении энергии связи Pb 4*f* должно объясняться каким-то другим фактором.

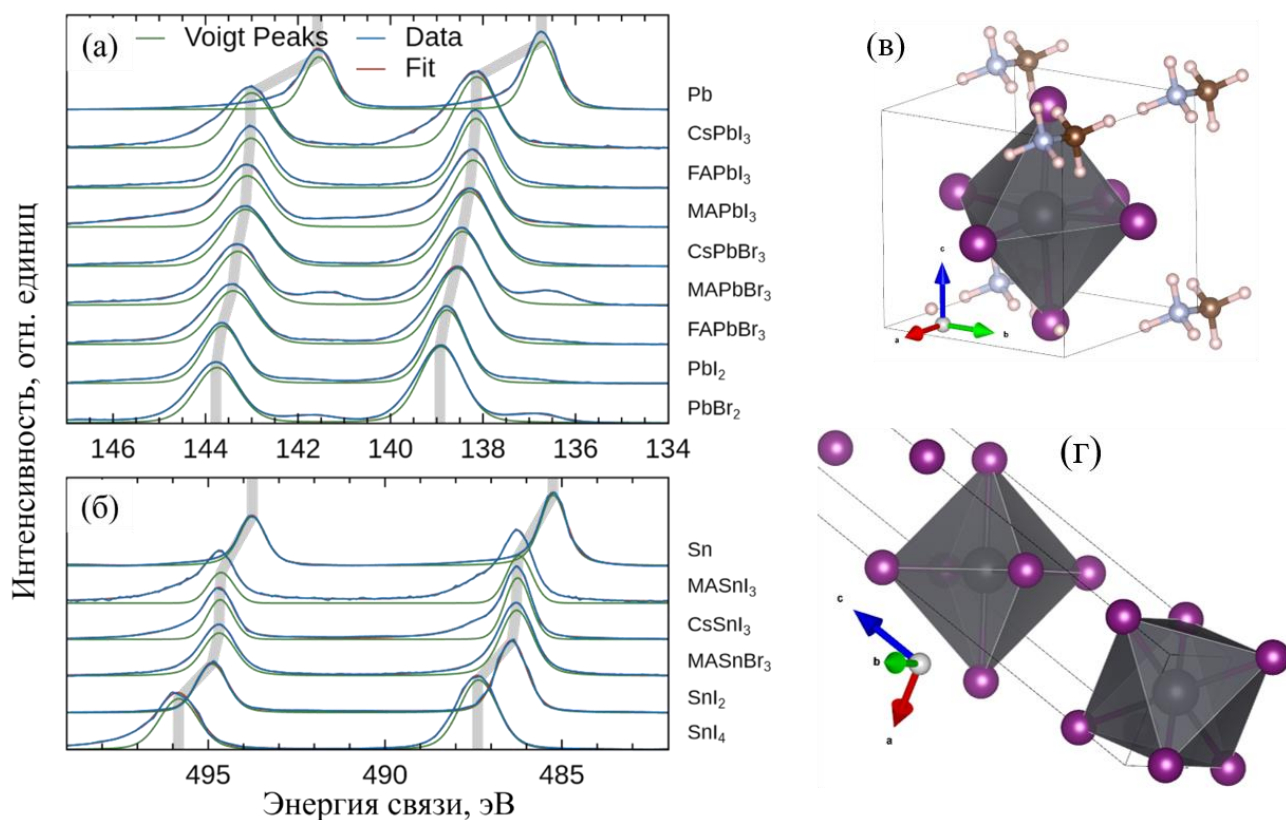


Рисунок 3.1 – РФЭС спектры линий Pb 4*f* (а) и Sn 3*d* (б)

металлогалогенидных перовскитов, и эталонные спектры, кристаллические структуры MAPbI<sub>3</sub> (в) и PbI<sub>2</sub> (г)

Подобные тенденции видны в спектрах Sn 3*d*<sub>5/2</sub> и Sn 3*d*<sub>3/2</sub>, показанных на рисунке 3.1б, хотя относительная разница между энергиями связи Sn 3*d* ASnX<sub>3</sub> и SnI<sub>2</sub> несколько меньше, чем в энергиях связи Pb 4*f* в эквивалентных соединениях Pb. Это согласуется с предыдущими исследованиями связи в материалах ABX<sub>3</sub>, которые показали, что связь Sn–X в ASnX<sub>3</sub> более ковалентна (и менее метавалентна), чем связь Pb–X в APbX<sub>3</sub> [64]. Это наблюдение только качественное, что конечно не удовлетворяет современным требованиям. Поэтому мы адаптировали измеренные спектры РФЭС к формам линий Войгта, чтобы дать количественные оценки (рисунок 3.2).

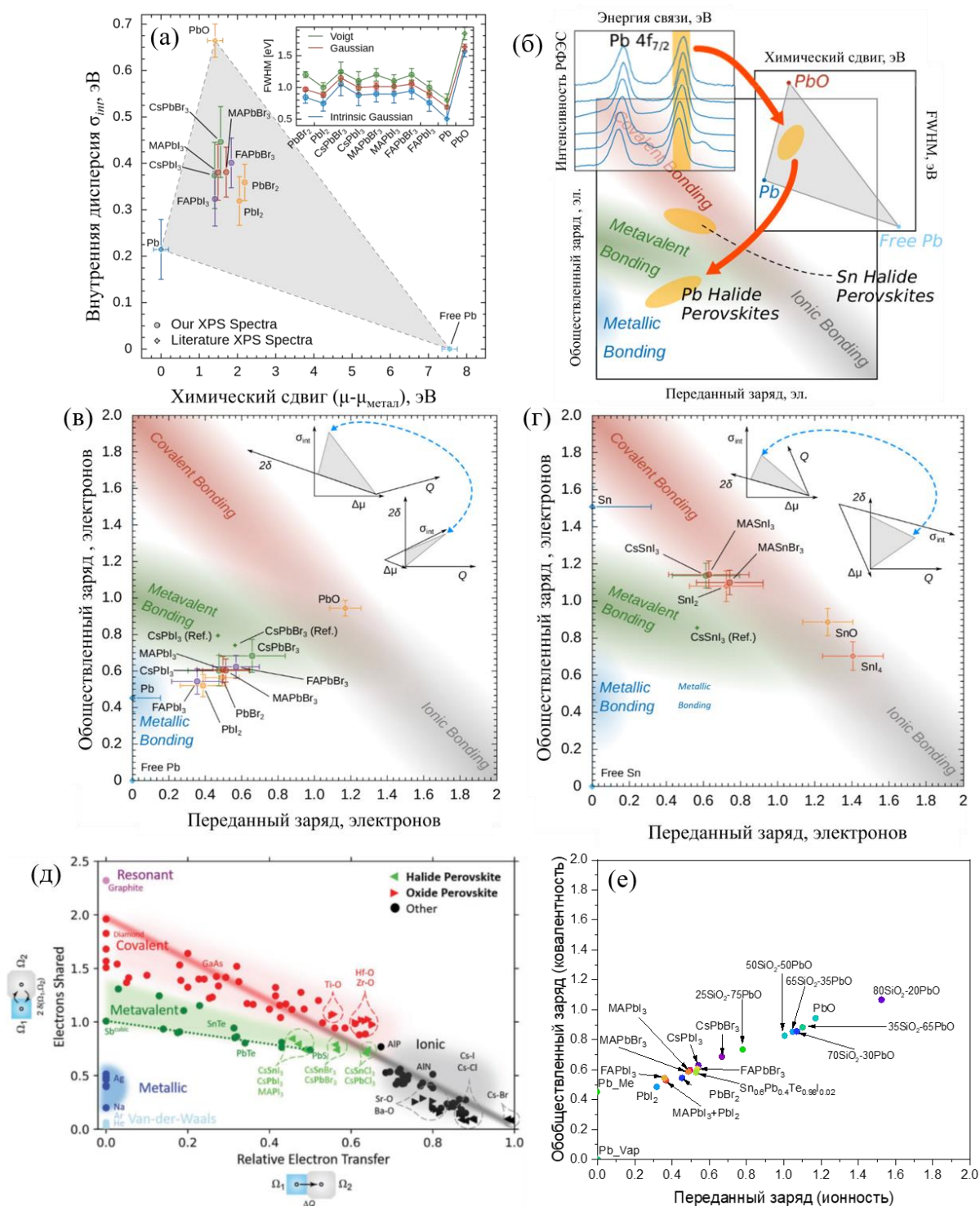


Рисунок 3.2 – Зависимость дисперсии гауссовой компоненты от химического сдвига пика Pb 4f<sub>7/2</sub> (а); схема проведения преобразований параметров РФЭС спектров в (Q, δ) координаты (б); карта, числа обществененных электронов и переданного заряда для материалов, содержащих Pb (в) и Sn (г); карта, описывающая связь в твердых телах по данным расчетов [64] (д); карта с учётом других соединений, содержащих Pb (е)

Прежде чем обсуждать результаты аппроксимации спектров, сначала прокомментируем процесс РФЭС. При измерении РФЭС падающее монохроматическое рентгеновское излучение поглощается атомом и возбуждает основной электрон. Эти основные электроны выходят из образца, и их кинетическая энергия измеряется фотоэлектронным детектором. «Энергия связи», обычно указываемая на графике спектра РФЭС, равна просто  $h\nu - K$ , где  $K$  – измеренная кинетическая энергия фотоэлектрона, а  $h\nu$  – энергия рентгеновского излучения. Важно понимать, что энергия связи электрона определяется как разница между конечным состоянием ( $N-1$ ) электронной системы и исходным состоянием  $N$ -электронной системы [242]. Две гипотетические системы с одинаковой степенью окисления будут иметь одинаковую энергию связи РФЭС только в том случае, если конечное состояние ( $N-1$ ) электрона обеих систем следует одному и тому же пути релаксации из исходного состояния. Гипотетически это могло бы иметь место в идеализированной ионной системе, где каждый электрон привязан к одному атомному узлу, но в реальных системах с разной степенью обобществления электронов эти пути релаксации, вероятно, будут отличаться. Кроме того, различные события рассеяния могут изменить кинетическую энергию возбужденного фотоэлектрона до того, как он выйдет из твердого тела и достигнет детектора.

Эти влияния становятся очевидными, если мы рассмотрим РФЭС спектр нейтральных атомов в парах (газообразном состоянии). Хотя эти атомы явно имеют нулевую степень окисления (поэтому можно ожидать, что они будут иметь относительно низкую энергию связи РФЭС), на самом деле они имеют относительно высокую энергию связи РФЭС [243]. Это связано с тем, что ( $N-1$ ) состояние электрона в свободном атоме испытывает меньшую релаксацию, чем ( $N-1$ ) состояние электрона в твердом теле, а также потому, что происходит меньше событий рассеяния с потерей энергии, которые могут происходить с возбужденным фотоэлектроном. Примечательно также, что после учета энергетического разрешения в РФЭС спектре паров присутствует только лоренцево уширение [243].

Будем исходить из того, что гауссова компонента подобранных спектров обусловлена сверткой гауссовского экспериментального уширения с дисперсией, что означает, что гауссово уширение, присущее образцу, представляет собой «внутреннюю дисперсию».

Таким образом, энергия связи РФЭС пика ( $\mu$ ) и внутренняя дисперсия ( $\sigma_{int}$ ) связаны с механизмами релаксации и уширения, присущими системе. Поскольку спектр свободного атома уширяется только из-за времени жизни возбужденного состояния, внутренняя дисперсия связана с уширением в твердом теле. Эти значения, полученные для линии Pb  $4f_{7/2}$ , сопоставлены друг с другом на рисунке 3.2а. Этот рисунок ясно показывает, что PbX<sub>2</sub> имеет немного более высокую энергию связи, чем перовскиты APbX<sub>3</sub>. Кроме того, как упоминалось ранее, материалы на основе Br имеют немного более высокую энергию связи, чем аналоги на основе I. Интересно, что на рисунке 3.2 видно только то, что материалы на основе Br также имеют большую внутреннюю дисперсию ( $\sigma_{int}$ ). Напротив, нет четкой разницы в энергиях связи между перовскитами SnI<sub>2</sub> и ASnI<sub>3</sub>. На рисунке 3.2 представлены данные, извлеченные из имеющихся в литературе спектров Pb  $4f$  для PbO [244], а также нейтральных паров Pb [243]. Все галогениды свинца укладываются в треугольник, определяемый точками данных для металлического Pb, паров Pb и PbO. И металлический Pb, и атомарный Pb имеют нулевую степень окисления, тогда как PbO является наиболее ионным среди этих материалов.

Аналогичный аргумент применим к данным, извлеченным из Sn  $3d$  спектров, и, что важно, точка данных для номинально четырехвалентного SnI<sub>4</sub> выходит за пределы треугольника, образованного Sn, SnO и атомарным Sn. Данные по измерениям паров Sn на сегодня в литературе отсутствуют, поэтому мы используем рассчитанную энергию связи линии Sn  $3d_{5/2}$ , которая кажется точной в пределах  $\pm 1$  эВ [245].

Возвращаясь к обсуждению химической связи (стр. 105) с точки зрения переноса заряда ( $Q$ ) и распределения заряда ( $\delta$ ), нейтральный атом в парах низкого давления должен иметь  $Q = 0$  и  $\delta \rightarrow 0$ . Чистый металл также имеет  $Q = 0$ , а разница между металлическим Pb и свободным Pb в парах обусловлена

коллективизацией электронов. Поскольку Pb одновременно передаёт и обобществляет электроны с O в PbO, эти три материала образуют треугольник в пространстве  $(Q, \delta)$ , охватывающий металлические связи для Pb, частичные ковалентные и ионные связи для PbO и отсутствие связей для свободного Pb. Поэтому предложено в качестве феноменологической модели простое линейное преобразование между параметрами РФЭС ( $\mu, \sigma_{int}$ ) и параметрами химической связи  $(Q, \delta)$ . Схематически такое преобразование представлено на рисунке 3.2б.

Также такое линейное преобразование выполнено и для данных РФЭС Sn 3d линии. Хотя априорной причины, почему «координаты химической связи»  $(Q, \delta)$  должны быть линейно связаны с «координатами РФЭС»  $(\mu, \sigma_{int})$ , нет, преимущество этой феноменологической модели состоит в том, что она проста и легко применима к любому набору материалов, для которых данные РФЭС доступны для линии общего элемента, обеспечивая при этом прямое и количественное сравнение с расчетами электронной структуры. Эти данные, полученные с помощью РФЭС Pb 4f<sub>7/2</sub>, показаны на рисунке 3.2в.

Линейный переход от РФЭС к химической связи помещает перовскиты APbX<sub>3</sub> на границу режима метавалентной связи, определенного ранее в литературе [64]. Тогда как перовскиты ASnX<sub>3</sub> находятся на границе метавалентной связи и ковалентной связи, как показано на рисунке 3.2г. Обратим внимание, что тенденция между галогенидными перовскитами на основе Pb и Sn, обнаруженная в наших данных, согласуется с результатами, полученными с помощью расчетов электронной структуры [64]. Наши результаты также согласуются с предыдущими работами: соединения на основе Br имеют больший перенос заряда, чем перовскиты на основе I (при прочих равных условиях).

Ориентиры, полученные из литературы [64, 68], основаны на расчетах электронной структуры, включающих различные приближения. Кроме того, эти контрольные точки включают в себя заряд, передаваемый или распределяемый только в связи Pb–X (или Sn–X), тогда как экспериментальные точки получены на основе атомно-селективных методов

только для Pb и Sn. Любая связь Pb–A (или Sn–A) также будет учтена в нашей феноменологической модели. Однако значимого взаимодействия Pb–A (или Sn–A) не происходит [246], поэтому это влияние, вероятно, незначительно.

В этом контексте стоит подчеркнуть, что выводы основаны на реальных материалах, которые включают дефекты и другие реальные эффекты, которые не присутствуют в расчетах электронной структуры. В частности, известно, что в этих перовскитах часто встречаются вакансии йода и что они снижают степень окисления Pb в  $\text{APbI}_3$  [247]. С другой стороны, для перовскитов на основе олова предыдущие работы, основанные на мессбауэровских спектрах  $^{119}\text{Sn}$  и рентгеновской абсорбционной спектроскопии вблизи края поглощения (XANES) Sn K-края, предполагают, что  $\text{ASnX}_3$  химически близки к  $\text{SnI}_2$  [248, 249], аналогично тому, что наблюдается на рисунке 3.2г. Следовательно реальные перовскиты  $\text{APbX}_3$  могут находиться ближе к границе связи металл/метавалентная связь, а реальные перовскиты  $\text{ASnX}_3$  к границе метавалентной/ковалентной связи, чем в случае, предсказанном расчетами (рисунок 3.2д).

С целью проверки гипотезы о возможности идентификации типа химической связи по спектрам РФЭС соответствующий анализ был применен к оксидной системе  $(1-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{PbO}$ . Особенностью этой системы является крайне широкая область стеклообразования, в которой содержание PbO может изменяться с в пределах от 0 до 95 мол. % [250]. При этом ионно-ковалентная связь Pb–O имеет тенденцию к нарастанию степени ковалентности с увеличением содержания оксида свинца [251]. Проведенные преобразования показывают (рисунок 3.2е), что такая тенденция в целом сохраняется для свинцово-силикатных стёкол. С ростом содержания оксида свинца с 20 мол. % до 75 мол. % число переданных электронов уменьшается с 1,6 до 0,8. В тоже время наблюдается и уменьшение числа обобществлённых электронов. Наихудшей тенденцией, ставящей под вопрос применимость таких преобразований, является тот факт, что все точки с некоторой погрешностью укладываются на одну прямую, соединяющую  $\text{Pb}^0$  и  $\text{PbO}$ . С другой стороны, точки для Sn не лежат на одной линии (рисунок 3.2г). Поэтому, хотя и

возникают вопросы к карте Pb, но полностью отвергать возможность взаимосвязи параметров РФЭС спектров и характера химической связи нельзя отрицать. Вероятно, для преобразований координат свинца требуется использовать другие референсные точки, например более ионное соединение, чем PbO. Кроме того различия могут связаны с тем, что для атомарного Sn использовались расчётные данные, а для Pb экспериментальные, что также может давать существенные отличия. Таким образом, проведенные преобразования позволяют составить качественную карту для режимов ионная-ковалентная-метавалентная-металлическая связь. Полученные тенденции качественно совпадают с расчётными данными, однако они требуют дополнительной проверки и использовать их надо с осторожностью, не полагаясь на получаемые численные значения.

Сопоставление параметров РФЭС спектров с параметрами химической связи также полезно для понимания деградации и эволюции галогенидных перовскитов. Например, при деградации MAPbI<sub>3</sub> обычно образуется Pb<sup>0</sup>, что легко видно по спектрам РФЭС Pb 4f. Было замечено, что Pb<sup>0</sup> стабильно увеличивается по мере разложения MAPbI<sub>3</sub> под действием облучения, в то время как интенсивность РФЭС исходных пиков Pb 4f соответственно снижается без каких-либо других изменений [252]. Как будет показано далее, исследования фотохимического и термического разложения MAPbI<sub>3</sub> также выявили образование PbI<sub>2</sub>. Эволюция особенностей Pb<sup>0</sup> или PbX<sub>2</sub> просто указывает на распад галогенидного перовскита на отдельные фазы, и данный параграф не дает нового понимания в этом вопросе. Однако в контексте предложенного в данном параграфе подхода химический сдвиг и/или изменение FWHM в исходных РФЭС пиках указывает на эволюцию окружающих связей: в этом случае небольшой положительный химический сдвиг и увеличение FWHM указывает на сдвиг химической связи по направлению к границе метавалентная-ковалентная-ионная. Примечательно также, что в фотоэлектрических элементах на основе MAPbI<sub>3</sub>, стабилизированных различными покрытиями, более высокие PCE коррелируют с небольшим отрицательным химическим сдвигом и



уменьшением FWHM в РФЭС Pb 4f [25], что указывает на эволюцию связей в сторону более металлической связи. Следовательно, предлагаемая феноменологическая модель позволяет использовать РФЭС для связи производительности устройства с электронной структурой.

### **3.2 РФЭС исследование метавалентной связи в халькогенидах Sn и Pb**

Концепция метавалентной связи была первоначально предложена для халькогенидов металлов с целью объяснения их необычной электропроводности, приближающейся по значениям к проводимости постпереходных металлов [253]. Согласно концепции метавалентная связь располагается между металлическими, ковалентными и ионными связями. Например, при переходе от SnTe к SnSe ионный характер химической связи постепенно возрастает без какого-либо структурного перехода. Заряд Sn становится более локализованным, а изменение степени переноса электронов переноса приводит к ослаблению метавалентной связи при переходе от SnTe к SnSe. Для проверки нового типа химической связи в SnTe и других халькогенидах (PbTe и PbS) и его отличия от металлов и ионных соединений можно провести измерения спектров остовных уровней РФЭС, по аналогии с предыдущим пунктом для гибридных перовскитов.

Элементы высокой чистоты Sn (99,999 %), Pb (99,999 %), Te (99,999 %), SnI<sub>2</sub> (99,999 %) отмеряли по номинальным составам Sn<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>Te<sub>0,98</sub>I<sub>0,02</sub> ( $x = 0,3, 0,4$ ) и затем загружали в тигли из плавленого кварца диаметром 13 мм, запаиваемые при остаточном давлении 10<sup>-4</sup> Торр. Тигли сначала медленно нагревали от комнатной температуры до 723 К за 12 ч, затем быстро нагревали до 1423 К за 6 ч, выдерживали при этой температуре 12 ч и охлаждали в печи до комнатной температуры. Полученные слитки измельчали в мелкий порошок и заливали в графитовые фильеры диаметром 15 мм. Затем эти порошки уплотняли методом плазменно-искрового спекания (SPS-211LX, Fujii Electronic Industrial Co., Ltd.) при 823 К при осевом сжимающем напряжении 40 МПа в течение 5 мин в вакууме. Были получены высокоплотные (>95% от теоретической плотности) дискообразные гранулы образцов.

Пленки сульфида свинца были предоставлены профессором ХТИ УрФУ Л.Н. Маскаевой. Подробности синтеза описаны в [254].

Методом РФЭС измерены спектры остовных уровней Sn 3*d* и Pb 4*f* и валентные зоны эталонных соединений SnTe и PbI<sub>2</sub>. РФЭС спектры эталонных образцов SnSe, SnSe<sub>2</sub> взяты из работ [255]. На рисунке 3.3 приведено сравнение РФЭС Sn 3*d* спектров соединений SnTe, SnSe, SnSe<sub>2</sub> и чистого металла. В соответствии с предсказаниями, сделанными в [253], энергии связи Sn 3*d* в SnTe занимают среднее положение между чистым металлом и двухвалентным соединением SnSe и значительно отличаются от чистого ионного SnSe<sub>2</sub>.

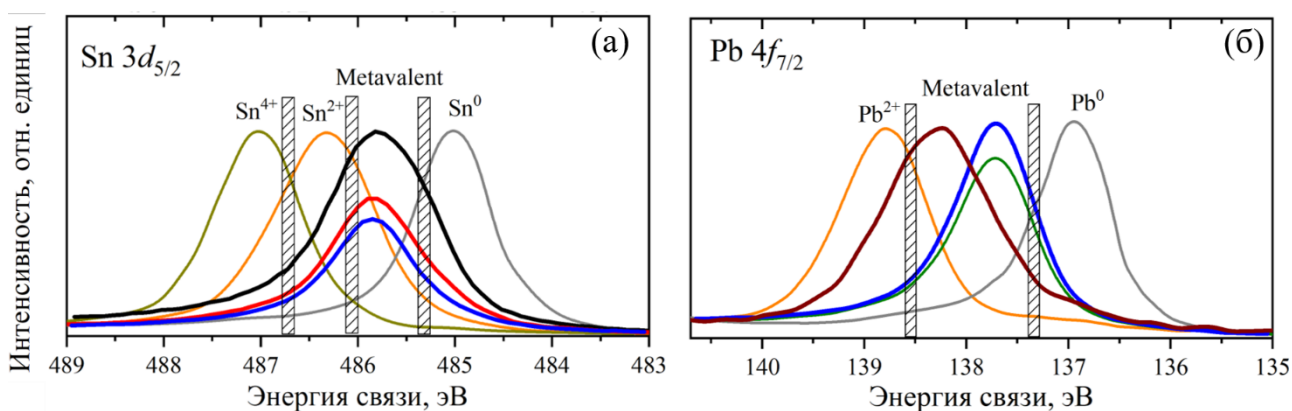


Рисунок 3.3 – Сравнение РФЭС спектров SnTe, легированного Pb (а) Sn 3*d* со спектрами металлического Sn [240] и SnSe, SnSe<sub>2</sub>[256] и (б) Sn 3*d* со спектрами PbI<sub>2</sub> и Pb-металла

Такое же поведение наблюдается в РФЭС Pb 4*f* спектрах халькогенидов на основе Pb, где их энергетическое положение также занимает промежуточное положение между металлическим Pb и ионно-ковалентным PbI<sub>2</sub>. Это означает, что в допированных халькогенидах также не происходит полного переноса электронов от атомов примеси к аниону, но происходит некоторый обмен электронами между соседними атомами, что подтверждает применимость концепции метавалентной связи. Pb 4*f* спектр (CdPb)S имеет более высокую энергию связи, чем у (SnPb)Te, что указывает на увеличение переноса электронов от Pb к S по сравнению с Pb к Te, поскольку заряды становятся более локализованными.

### 3.3 РФЭС спектры как инструмент исследования фото- и термодегradации гибридных перовскитов при анионном и катионном замещении

Недавно в работе [257] опубликован подробный обзор существующих концепций относительно факторов, влияющих на фотохимическую и термическую стабильность гибридных перовскитов. Однако, чтобы понять механизм фотохимической и термической деградации перовскитных солнечных элементов на атомном и электронном уровне, нам нужно больше знать об их электронной структуре и химической связи. Для изучения этих свойств РФЭС кажется очень удобным и эффективным методом, поскольку позволяет напрямую изучать как локальные химические связи составляющих атомов, так и общую плотность занятых состояний, которую можно напрямую сравнить с расчетами зонной структуры. Исследования РФЭС обычно используют измерения основных уровней [91, 230] для анализа разрыва связей C–N, образования фаз  $Pb^0$ ,  $PbI_2$  и  $PbBr_2$  под воздействием света и термического отжига гибридных перовскитов. Однако, на наш взгляд, гораздо эффективнее совместный анализ всего набора РФЭС спектров (обзорные спектры, основные уровни и спектры валентной полосы), измеренных на одних и тех же образцах, поскольку это позволит получить больше подтверждений сделанным выводам о механизмах деградации и исключить некоторые случайные ошибки и отклонения. В настоящем параграфе такой подход продемонстрирован и использован для анализа процессов деградации в гибридных перовскитах галогенида свинца  $APbX_3$  при анионном ( $X = I$  и  $Br$ ) и катионном ( $A = MA, FA, Cs$ ) замещении. Для подтверждения экспериментальных данных расчеты методом DFT проведены для анализа энергий образования собственных дефектов  $PbX_2$  в этих перовскитах.

Общепринятый механизм деградации перовскита  $MAPbX_3$  в основном основан на следующих реакциях:



где деградация перовскита связана с образованием фаз  $PbX_2$  и продуктов распада  $CH_3I$  и  $NH_3$  [26]. В случае перовскитов на основе бромидов при

разложении также образуется галогенид свинца  $\text{PbBr}_2$ , тогда как органический аналог диссоциирует на амин (например,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) и  $\text{HBr}$  [258]. Подобные пути деградации для деградации предлагаются также для перовскитов  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbX}_3$  и  $\text{CsPbX}_3$  [259].

Спектры РФЭС  $\text{Pb } 4f_{7/2}$   $\text{MAPbI}_3$  и  $\text{PbI}_2$  имеют энергии связи 138,4 и 138,8 эВ. Следовательно, разложение  $\text{MAPbI}_3$  с образованием фазы  $\text{PbI}_2$  можно обнаружить с помощью  $\text{Pb } 4f$  уровней. Обзорные спектры  $\text{MAPbI}_3$ , измеренные до и после фото- и термической обработки, представлены на рисунке 3.4а. Видно, что в спектрах не обнаружено неконтролируемых примесей, а сигнал кислорода в исходном образце довольно низкий, что свидетельствует о высоком качестве исследуемых образцов. Присутствие  $\text{In}$  и  $\text{Sn}$  на поверхности некоторых образцов может быть связано с вкладом подложки из оксида индия и олова из-за меньшей толщины слоя перовскита по сравнению с другими образцами. На рисунке 3.4г показаны РФЭС спектры  $\text{Pb } 4f_{7/2}$  с высокоэнергетическим разрешением в свежеприготовленном, фотооблученном и отожженном образцах  $\text{MAPbI}_3$ . Виден высокоэнергетический сдвиг полосы  $\text{Pb } 4f_{7/2}$  фотообработанного  $\text{MAPbI}_3$  при 300 и 500 часах на 0,2 эВ. Для образца, экспонированного на свету в течение 900 часов и отожженного при 90 °С, при максимальном энергетическом сдвиге (0,4 эВ) обнаружено полное совпадение со спектром эталонных образцов  $\text{PbI}_2$ . Кроме того, наблюдается последовательное увеличение FWHM  $\text{Pb } 4f_{7/2}$  со временем экспозиции, которое реализуется за счет уширения высокоэнергетической части спектра. Это указывает на разложение исходного соединения за счет последовательного увеличения вклада спектра  $\text{PbI}_2$ . Максимальный высокоэнергетический сдвиг обнаружен при выдержке на свету 900 ч и отжиге при 90 °С, что связано с полным разложением  $\text{MAPbI}_3$ .

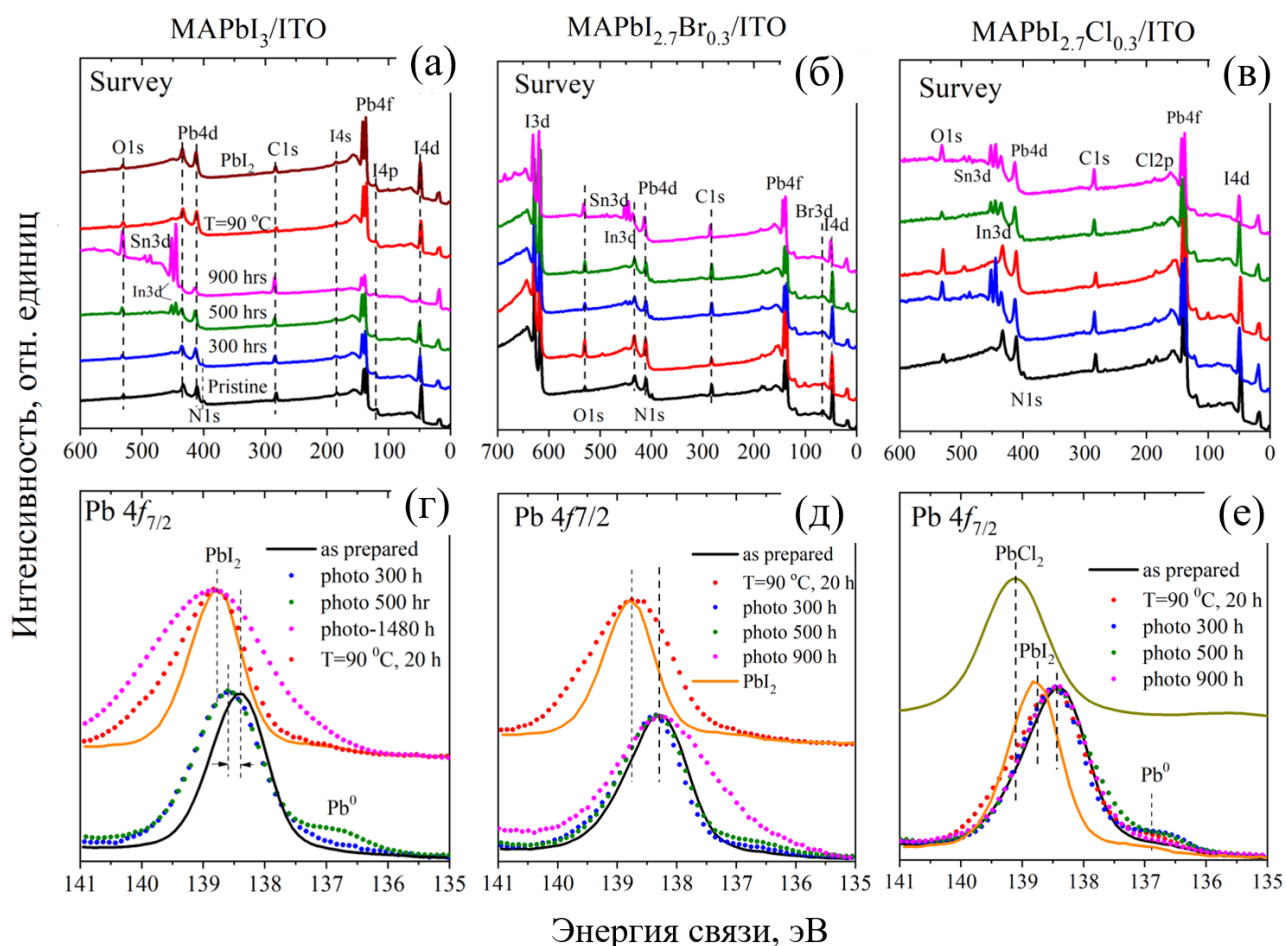


Рисунок 3.4 – РФЭС спектры MAPbI<sub>3</sub> (а, г), MAPbI<sub>2.7</sub>Br<sub>0.3</sub> (б, д) и MAPbI<sub>2.7</sub>Cl<sub>0.3</sub> (в, е) до и после термического и фотохимического старения: (а, б, в) обзорные и (г, д, е) Pb 4f<sub>7/2</sub>

Частичная замена йода бромом (MAPbI<sub>2.7</sub>Br<sub>0.3</sub>) существенно повышает фотостабильность гибридного перовскита при времени выдержки 300-500 часов. Об этом свидетельствует отсутствие химического сдвига линии РФЭС Pb 4f<sub>7/2</sub> и лишь ее незначительное уширение (рисунок 3.4д). Однако дальнейшее увеличение времени выдержки до 900 часов приводит к значительному уширению спектра, так же, как и отжиг при 90 °C в течение 20 часов, что также приводит к высокоэнергетическому сдвигу линии до полного совпадения с положением спектра PbI<sub>2</sub>. Отметим, что, как и в случае MAPbI<sub>3</sub>, обзорные спектры MAPbI<sub>2.7</sub>Br<sub>0.3</sub> (рисунок 3.4б) не выявили присутствия неконтролируемых примесей. Поэтому частичное замещение йода бромом приводит лишь к неполному улучшению фотостабильности, не решая

проблему в целом, включая достижение стабильности при высоких временах старения и отжига при 90 °С.

Эта проблема может быть решена частичной заменой йода на хлор в  $\text{MAPbI}_{2,7}\text{Cl}_{0,3}$ . Измерения спектров РФЭС Pb  $4f_{7/2}$  (рисунок 3.4е) показали их полную идентичность со спектром свежеприготовленного образца как по энергии связи, так и по FWHM. Для наглядности на отдельном графике (рисунок 3.5а) показано изменение ширины на полувысоте РФЭС спектра Pb  $4f_{7/2}$  соединений  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{MAPbI}_{2,7}\text{Br}_{0,3}$  и  $\text{MAPbI}_{2,7}\text{Cl}_{0,3}$  от времени фотооблучения, из которого хорошо видно, что FWHM линии Pb  $4f_{7/2}$  практически не изменяется при фотооблучении соединения  $\text{MAPbI}_{2,7}\text{Cl}_{0,3}$ .

В заключение мы проверили, как полная замена йода на бром в  $\text{MAPbBr}_3$  влияет на спектры Pb  $4f_{7/2}$  под воздействием света и тепла. Эти данные представлены на рисунке 3.5в. Данные показывают, что как облучение, так и отжиг приводят к полной деградации соединения  $\text{MAPbBr}_3$ , о чем свидетельствует полное совпадение энергий связи и полуширин спектров с спектр соединения  $\text{PbBr}_2$ .

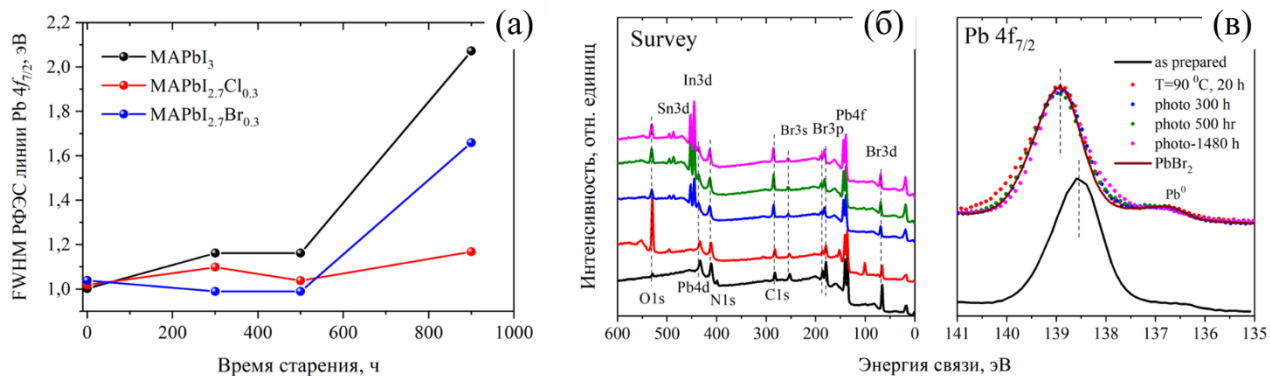


Рисунок 3.5 – (а) FWHM РФЭС Pb  $4f_{7/2}$  для  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{MAPbI}_{2,7}\text{Cl}_{0,3}$  и  $\text{MAPbI}_{2,7}\text{Br}_{0,3}$  в зависимости от времени старения под воздействием света; РФЭС спектры  $\text{MAPbBr}_3$  до и после термического и фотохимического старения: (б) обзорные и (в) Pb  $4f_{7/2}$

Разберем далее метод исследования механизма фото-/термической деградации  $\text{MAPbI}_3$  с использованием РФЭС VB спектров. Для сравнения со РФЭС VB спектрами проводились расчеты электронной структуры с

использованием кода VASP [260] с использованием стандартного метода проектированных присоединенных волн. Энергия отсечки базисных функций была установлена равной 500 эВ. Использовалось приближение обобщенного градиента Пердью-Берка-Эрнцерхофа [246]. Позиции атомов релаксированы, поскольку все силы, действующие на атомы, ниже 0,05 эВ/Å. Спин-орбитальное взаимодействие было включено вследствие сильного релятивистского эффекта Pb. В неприводимой части первой зоны Бриллюэна для  $\text{MAPbI}_3$  и  $\text{PbI}_2$  было использовано 76 и 196 *k*-точек соответственно.

Как показали рентгеноструктурные измерения как фото, так и термически состаренных пленок перовскита (рисунок 3.6а), о разложении  $\text{MAPbI}_3$  свидетельствует исчезновение сопутствующих дифракционных пиков, сопровождающееся появлением пика  $\text{PbI}_2$ .

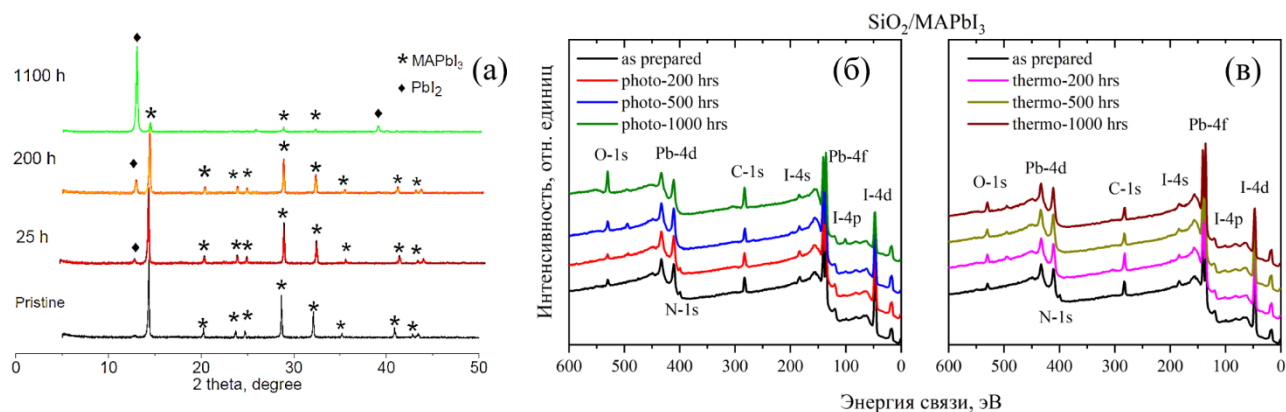


Рисунок 3.6 – (а) Результаты XRD-измерений; РФЭС спектры облученных светом (б) и отожженных (в) пленок  $\text{MAPbI}_3$ , а также свежеприготовленных пленок, нанесенных на стеклянные подложки

Для детального изучения механизма фото-/термической деградации  $\text{MAPbI}_3$  мы измерили обзорные РФЭС спектры облученных и отожженных образцов на стеклянных подложках со временем старения вплоть до 1000 часов. Результаты представлены на рисунке 3.6б,в, а составы поверхности, определенные по этим спектрам сведены в таблицу 3.1

Таблица 3.1 – Состав поверхности свежеприготовленных, облученных и отожженных образцов  $\text{SiO}_2/\text{MAPbI}_3$  (в ат. %).

| Образец       | C    | O    | I    | Pb   | N   | Si  | I:Pb | N:Pb |
|---------------|------|------|------|------|-----|-----|------|------|
| As prepared   | 44,9 | 6,7  | 27,5 | 10,3 | 8,3 | 2,1 | 2,66 | 0,80 |
| Photo 200 h   | 39,5 | 6,1  | 32,6 | 13,7 | 5,5 | –   | 2,37 | 0,40 |
| Photo 500 h   | 37,0 | 15,1 | 25,6 | 14,8 | –   | 3,2 | 1,72 | –    |
| Photo 1000 h  | 50,8 | 20,2 | 11,5 | 8,9  | –   | 6,6 | 1,29 | –    |
| Thermo 200 h  | 51,0 | 9,4  | 21,4 | 12,9 | –   | 2,4 | 1,65 | –    |
| Thermo 500 h  | 37,7 | 10,4 | 27,3 | 16,3 | –   | 4,0 | 1,67 | –    |
| Thermo 1000 h | 40,0 | 13,3 | 24,0 | 14,3 | –   | 4,5 | 1,67 | –    |

Чтобы выяснить предполагаемый механизм деградации  $\text{MAPbI}_3$  с образованием  $\text{PbI}_2$ , важно проследить эволюцию соотношения I:Pb в зависимости от времени старения при облучении и отжиге. Как представлено в таблице 3.1, соотношение I:Pb явно снижается при увеличении времени облучения видимым светом или отжиге более 200 ч. Однако следует отметить, что пороговые значения фото-/термической деградации, по-видимому, существенно различаются, о чем свидетельствует различная уменьшающаяся зависимость соотношения I:Pb от соответствующего времени старения. При облучении видимым светом существенная деградация начинается со времени 500 часов (I:Pb = 1,72), тогда как при отжиге деградация начинается уже через 200 часов (I:Pb = 1,65). Следует также отметить, что при облучении видимым светом через 1000 часов соотношение I:Pb = 1,29, значительно ниже такового для  $\text{PbI}_2$ . Это может быть связано с дальнейшей частичной деградацией продукта распада  $\text{PbI}_2$  на  $\text{Pb}^0$  и  $\text{I}_{2\text{газ}}$ .

Далее посмотрим, как изменение соотношения I:Pb влияет на РФЭС спектры валентной зоны. Поскольку общепризнанный механизм деградации предполагает неизменное содержание Pb в перовскитном материале, данные, показанные на рисунке 3.7а,г, нормированы на интенсивность уровня Pb 5d. Как следует из этих спектров, увеличение времени экспозиции действительно приводит к уменьшению относительной интенсивности основной полосы,



расположенной при 0-7 эВ (подробнее см. рисунок 3.7б,д), что отражает в основном распределение I 5p состояний. Таким образом, это означает уменьшение вклада этих состояний при увеличении времени старения. Кроме того, важно отметить, что пороговые значения деградации, выраженные через приведенный вклад состояний I 5p, в точности совпадают с определенными из соотношений I:Pb (таблица 3.1) и соответствуют 500 часам и 200 часам для облучения видимым светом и отжига, соответственно.

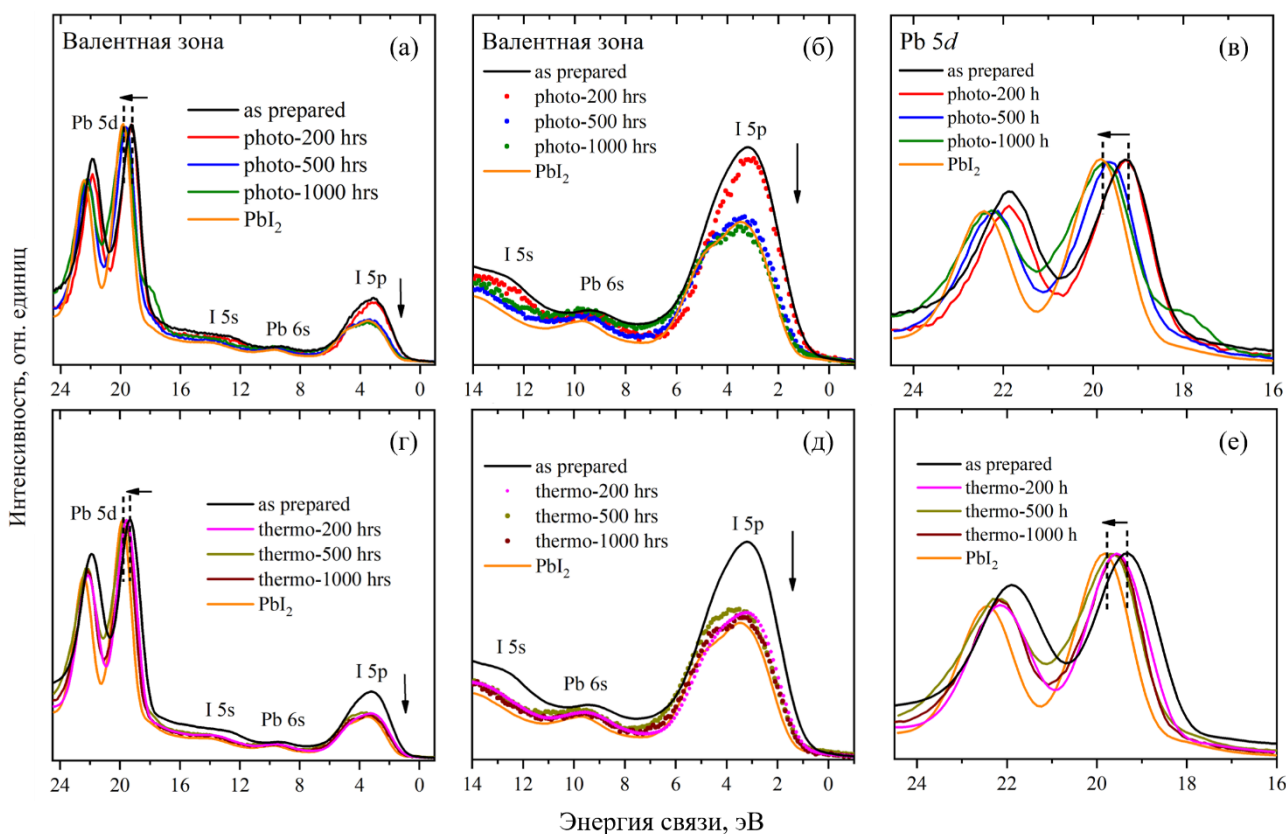


Рисунок 3.7 – РФЭС Pb 5d спектры (в, е) и VB спектры (б, д) облученных (а, б, в) и отожженных (г, д, е), а также свежеприготовленных пленок  $\text{MAPbI}_3$ , нанесенных на стеклянные подложки

Установленные закономерности поведения РФЭС VB спектров в зависимости от времени экспозиции при облучении и отжиге затем подтверждаются с использованием данных об энергетическом положении РФЭС спектров основных уровней Pb 5d, представленных на рисунке 3.7в,е. Как следует из этих спектров, энергия связи основного уровня РФЭС Pb 5d пленки, облученной в течение 200 часов, практически совпадает с энергией

связи свежеприготовленной пленки. При дальнейшем увеличении времени экспозиции до 500 часов этот характерный пик будет проявлять высокоэнергетический сдвиг, и такой сдвиг будет продолжаться при увеличении времени экспозиции до 1000 часов до полного совпадения с энергией связи эталонного соединения  $\text{PbI}_2$ . Аналогичные тенденции наблюдаются и для отожженных образцов, тогда как пороговое значение деградации наступает раньше при времени воздействия 200 часов.

Анализ элементного и орбитального состава молекулярных уровней органического катиона  $\text{MA}^+$  показывает, что уровни последовательно составляют -7, -9,1, -11,3 и 14,7 эВ. Первое значение (-7 эВ) представляет энергетическое положение группы  $\text{CH}_3$  (основной вклад Н 1s и С 2p), второй уровень относится к энергии связи связей N–C (N 2p и С 2p), третье значение соответствует энергии связи  $\text{NH}_3$  группы (N 2p и Н 1s), а уровень при наибольшей отрицательной энергии (-14,7 эВ) указывает на участие С 2s и N 2s. В принципе, основная валентная зона (от -2,2 до -5,5 эВ) образована преимущественно электронами I 5p, которые расположены ближе всего к группе  $\text{CH}_3$  (-7 эВ) и имеют небольшое перекрытие с ней за счет электростатического взаимодействия положительно заряженного электрического диполя с отрицательно заряженным октаэдром  $\text{PbI}_6$ .

Далее сравним эти результаты расчета по теории функционала плотности (DFT) с экспериментальными РФЭС спектрами валентной зоны  $\text{MAPbI}_3$  и  $\text{PbI}_2$ , как показано на том же рисунке 3.8. Хорошо видно, что между ними наблюдалось хорошее согласие. Валентные полосы РФЭС при -5,5÷-2,2 эВ хорошо соответствуют своим теоретическим аналогам и демонстрируют снижение интенсивностей I 5p при переходе от  $\text{MAPbI}_3$  к  $\text{PbI}_2$ . С другой стороны, узкая полоса I 5s для обоих соединений расположена при ~ -14 эВ и демонстрирует сравнимую относительную интенсивность. Полосы Pb 6s лежат при ~ -9,5 эВ и совпадают с экспериментальными данными. Как обсуждалось ранее, характерные пики органического катиона  $\text{MA}^+$  расположены при -7, -9,1, -11,3 и -14,7 эВ. Из-за слабой гибридизации катиона  $\text{MA}^+$  с октаэдром  $\text{PbI}_6$  эти пики очень узкие, менее 0,2 эВ. Здесь следует

напомнить об энергетическом разрешении эксперимента, что приводит к отсутствию пиков органического катиона  $MA^+$  на экспериментальной картине.

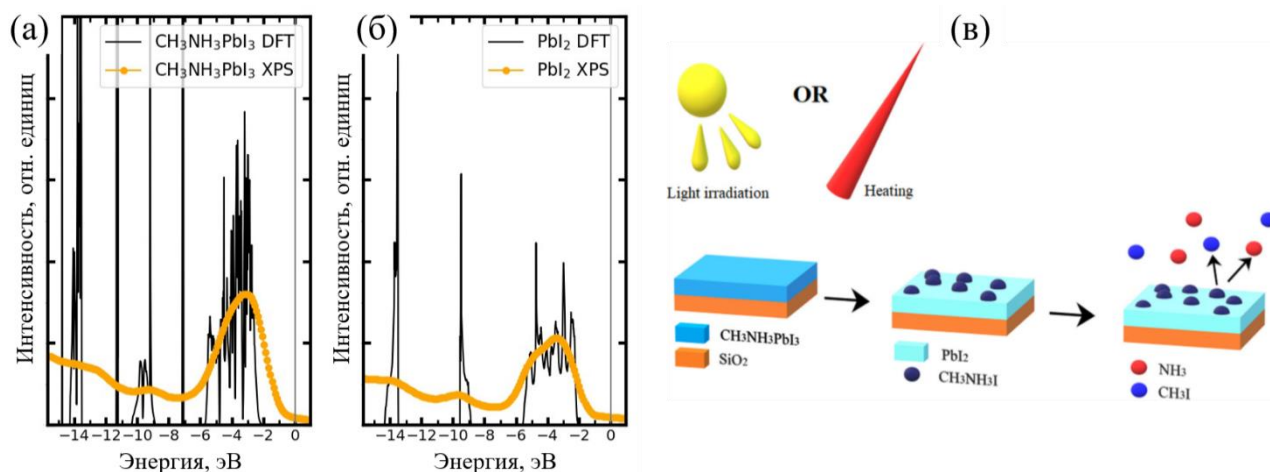


Рисунок 3.8 – Сравнение РФЭС спектров валентной зоны и DFT расчётов для  $MAPbI_3$  (a) и  $PbI_2$  (б); схематичное изображение механизма фото и термостимулированной деградации (в)

Подводя промежуточные итоги, следует отметить, что измерения обзорных РФЭС спектров, спектров  $Pb\ 4f$ ,  $Pb\ 5d$  и валентной зоны показали, что облучение видимым светом и отжиг  $MAPbI_3$  приводят к систематическому уменьшению отношения  $I:Pb$ , высокоэнергетическому сдвигу РФЭС линий  $Pb\ 4f$ ,  $Pb\ 5d$  и уменьшению вклада состояний  $I\ 5p$ . Во всех перечисленных случаях спектральные характеристики, полученные для предельного времени старения (1000 часов), близки к соединению  $PbI_2$ , которое является предполагаемым продуктом распада при облучении и отжиге. Кроме того, наблюдаемое в эксперименте понижение вклада состояний  $I\ 5p$  вплоть до совпадения с таковым в соединении  $PbI_2$  подтверждается расчетами электронной структуры методом DFT.

Просуммируем методики определения деградации гибридных перовскитов на основе свинца и приведем некоторые примеры применения данной методики для определения стабильных составов. Образование фаз  $PbX_2$  сопровождается изменением соотношения  $I:Pb$ , что непосредственно видно по обзорным спектрам РФЭС. Между тем, это также вызовет изменения

в химической связи Pb–X, которые могут отразиться на тонкой структуре остовных уровней Pb 4*f*, I 3*d*, Br 3*d* и РФЭС VB спектров. Как видно из рисунка 3.9, максимумы интенсивности РФЭС спектров Pb 4*f*, I 3*d* и Br 3*d* для PbX<sub>2</sub> обнаруживаются при более высоких энергиях связи по сравнению с таковым для MAPbX<sub>3</sub>. Поэтому частичное или полное образование продукта распада PbX<sub>2</sub> можно легко обнаружить по этим спектрам. Расчеты методом DFT для MAPbI<sub>3</sub> [41] и MAPbBr<sub>3</sub> [261] показывают, что 5*p* состояния галогена доминируют в верхней части валентной зоны и, таким образом, уменьшение отношения I:Pb и Br:Pb, связанное с потерей одновалентных катионов и формирование PbX<sub>2</sub> наблюдаются в РФЭС спектрах VB, нормированных на состояния Pb 5*d*.

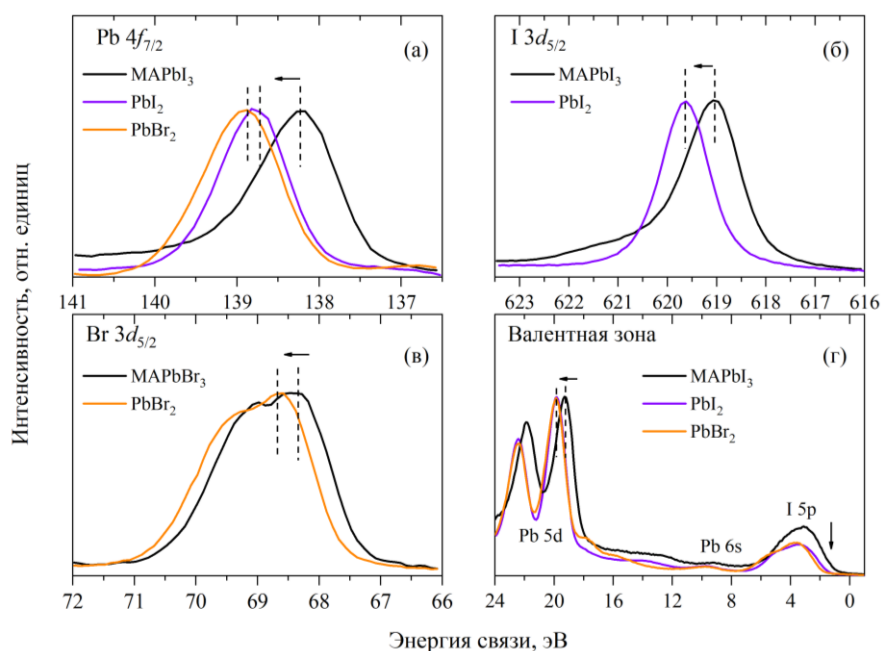


Рисунок 3.9 – РФЭС спектры Pb 4*f* (а), I 3*d* (б), Br 3*d* (в) и VB (г) для MAPbI<sub>3</sub>, PbI<sub>2</sub> и PbBr<sub>2</sub>

Полный набор РФЭС спектров MAPbI<sub>3</sub> до и после выдержки на свету и теплового воздействия представлен на рисунке 3.10. Как показано в таблице 3.1, соотношение N:Pb быстро уменьшается после экспонирования пленок на свету в течение 200 часов и не фиксируется полностью после 500 часов воздействия. С другой стороны, азот полностью исчезает из образца MAPbI<sub>3</sub>

после термического отжига (рисунок 3.10к), что указывает на полную деградацию с потерей органических катионов.

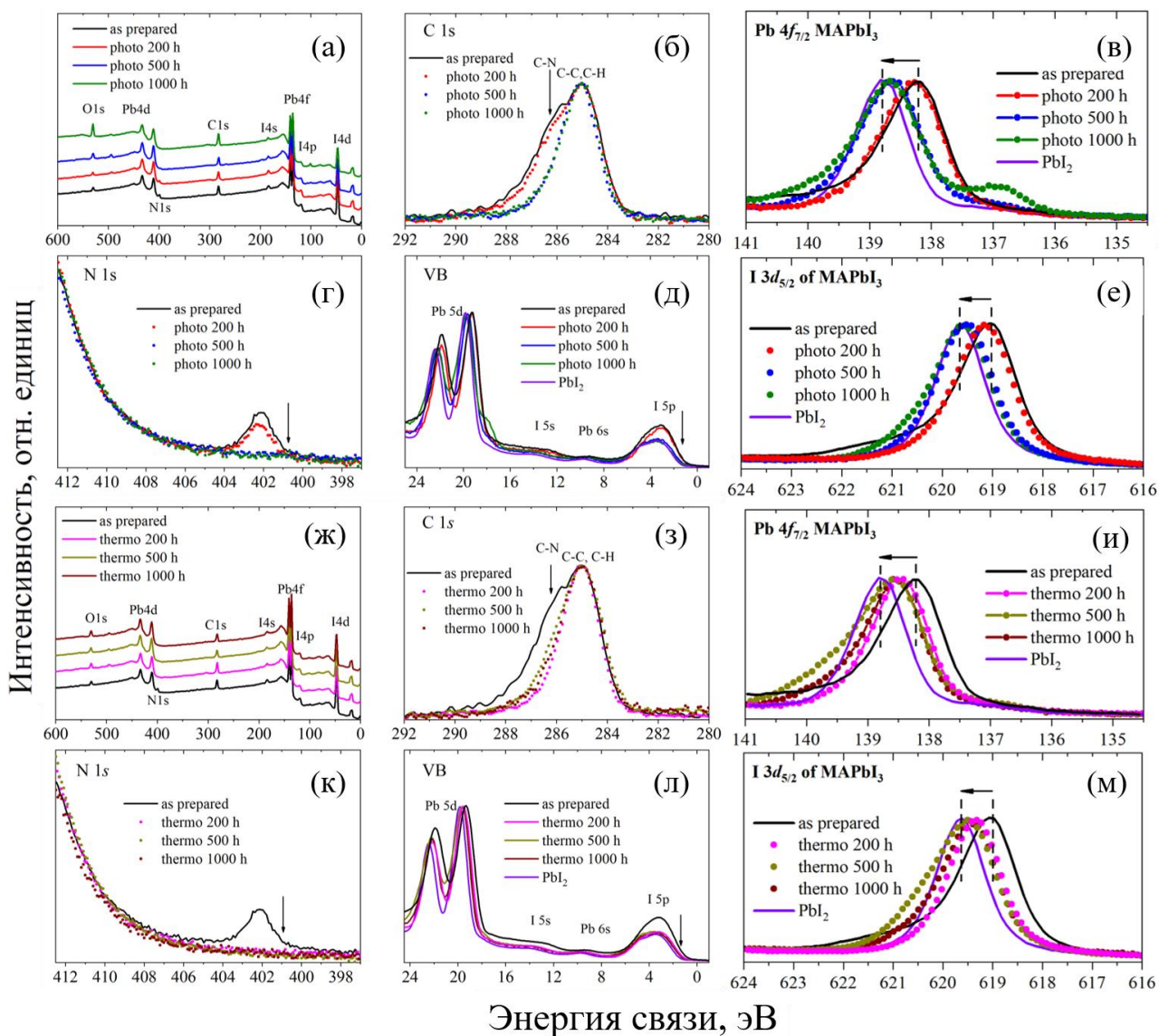


Рисунок 3.10 – РФЭС спектры плёнок  $\text{MAPbI}_3$  в исходном состоянии, после облучения светом (а-е) и отожженные (ж-м): обзорные спектры (а, ж), C 1s (б, з), Pb  $4f_{7/2}$  (в, и), N 1s (г, к), VB (д, л) и I  $3d_{5/2}$  (е, м)

Эти данные показывают, что порог фото- и термодеструкции пленок  $\text{MAPbI}_3$  составляет около 500 и 200 часов соответственно. Эти выводы полностью подтверждаются результатами измерений остовных уровней, которые представлены на рисунке 3.10. Таким образом, высокоэнергетический вклад в C 1s спектр при  $\sim 286$  эВ, ответственный за связывание C–N,

полностью исчезает после светового воздействия в течение 500 часов или их термического отжига, начиная с 200 часов (рисунок 3.10б,з). Полоса РФЭС N 1s, нормализованная по уровню Pb 4d, также исчезает при фото- и термической обработке в течение 500 и 200 часов соответственно (рисунок 3.10г,к). Сравнение спектров Pb 4f и I 3d со спектрами продукта распада (PbI<sub>2</sub>) показывает их совпадение в случае пленок, экспонированных на свету в течение более 500 часов (рисунок 3.10в,е). Следует отметить, что после облучения до 1000 часов происходит образование металлического Pb<sup>0</sup>, который образуется при разрыве связей Pb–I в PbI<sub>2</sub> [262]. Во время термического отжига высокоэнергетический сдвиг этих спектров в положение эталонного образца PbI<sub>2</sub> начинается раньше – уже при 200 часах выдержки (рисунок 3.10и,м). Наконец, нормировка интенсивности спектров VB по отношению к уровню Pb 5d дает четкое уменьшение вклада валентных состояний I 5p, начиная с 500 часов световой выдержки (рисунок 3.10д) и 200 часов термического отжига (рисунок 3.10л). Во всех этих случаях направление изменения отмеченных спектральных особенностей в зависимости от времени облучения и отжига показано стрелками.

Результаты измерений РФЭС спектров для MAPbBr<sub>3</sub>, который был исследован для выявления эффекта замены аниона I → Br, представлены на рисунке 3.11, а также в таблице 3.2. На основании этих измерений можно сделать вывод, что основные тенденции в поведении РФЭС спектров образцов, подвергнутых световой экспозиции и термическому отжигу, выявленные для перовскита MAPbI<sub>3</sub>, в случае MAPbBr<sub>3</sub> действительно сохранились. Фактически, порог фотохимической деградации при облучении MAPbBr<sub>3</sub> видимым светом составляет 500 часов, что подтверждается резким снижением содержания азота в пленках (таблица 3.2 и рисунок 3.11г), уменьшением вклада связей C–N (рисунок 3.11б), высокоэнергетическим сдвигом спектров Pb 4f и Br 3d (рисунок 3.10в,е) в сторону соединения PbBr<sub>2</sub>, уменьшением отношения Br:Pb и вкладом состояний Br 4p в спектры VB (рисунок 3.11д). При нагревании порог разложения MAPbBr<sub>3</sub> составляет 200 часов, что аналогично случаю MAPbI<sub>3</sub>, что следует из рассмотрения полного

набора РФЭС спектров, представленных на рисунке 3.11ж-м, и соответствующих данных по составу поверхности, представленных в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Поверхностный состав свежеприготовленных, облученных и отожженных образцов  $\text{MAPbBr}_3$  (в ат. %).

| Образец       | C    | O    | I   | Br   | Pb   | N    | F   | Si   | Br:Pb | N:Pb |
|---------------|------|------|-----|------|------|------|-----|------|-------|------|
| As prepared   | 37,6 | 1,8  | –   | 31,2 | 15,6 | 13,3 | –   | –    | 2,00  | 0,85 |
| Photo 200 h   | 46,6 | 9,0  | –   | 22,7 | 11,8 | 6,6  | –   | 2,4  | 1,92  | 0,56 |
| Photo 500 h   | 60,5 | 15,6 | –   | 11,0 | 7,7  | 1,4  | –   | 3,8  | 1,42  | 0,18 |
| Photo 1000 h  | 67,4 | 13,6 | 0,1 | 8,7  | 6,1  | 1,1  | –   | 2,5  | 1,42  | 0,18 |
| Thermo 200 h  | 29,1 | 33,3 | 0,1 | 11,5 | 7,8  | –    | 1,2 | 14,2 | 1,47  | –    |
| Thermo 500 h  | 52,6 | 23,1 | –   | 6,5  | 3,8  | –    | 0,8 | 9,6  | 1,71  | –    |
| Thermo 1000 h | 30,9 | 33,7 | 0,4 | 12,0 | 8,4  | –    | 0,6 | 11,9 | 1,42  | –    |

Примечательно, что замена органического катиона с МА на ГА оказалась более значимой. Во время выдержки в течение 1000 часов отношения I:Pb и N:Pb (таблица 3.3) практически не изменяются, и РФЭС спектры Pb 4*f*, I 3*d* (рисунок 3.12в,е) и VB спектры (рисунок 3.12д) практически неотличимы.

Таблица 3.3 – Поверхностный состав свежеприготовленных, облученных и отожженных образцов  $\text{FAPbI}_3$  (в ат. %).

| Образец       | C    | O    | I    | Pb   | N   | Si  | I:Pb | N:Pb |
|---------------|------|------|------|------|-----|-----|------|------|
| As prepared   | 47,6 | 4,2  | 25,8 | 10,7 | 9,7 | –   | 2,41 | 0,90 |
| Photo 200 h   | 46,4 | 10,5 | 21,6 | 9,0  | 8,3 | 2,0 | 2,40 | 0,92 |
| Photo 500 h   | 40,7 | 18,6 | 17,6 | 7,1  | 7,0 | 6,4 | 2,47 | 0,98 |
| Photo 1000 h  | 41,1 | 22,4 | 14,3 | 5,8  | 5,8 | 7,8 | 2,46 | 1,00 |
| Thermo 200 h  | 56,3 | 3,4  | 20,9 | 9,6  | 6,7 | –   | 2,17 | 0,69 |
| Thermo 500 h  | 51,0 | 15,0 | 16,2 | 9,0  | 1,2 | 3,4 | 1,80 | 0,13 |
| Thermo 1000 h | 41,0 | 11,9 | 25,6 | 14,0 | –   | 2,1 | 1,82 | –    |



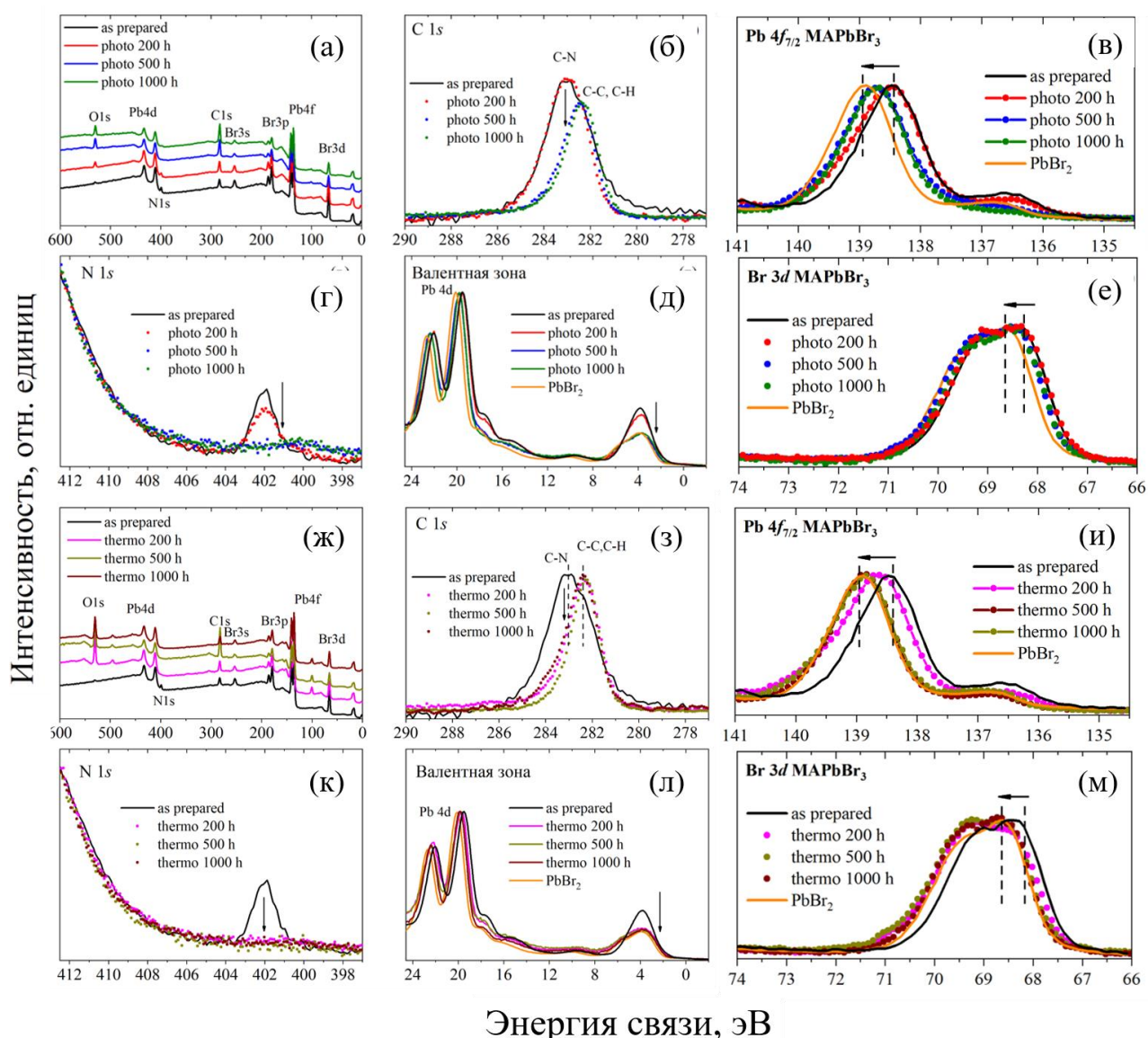


Рисунок 3.11 – РФЭС спектры плёнок  $\text{MAPbBr}_3$  в исходном состоянии, после облучения светом (а-е) и отожженные (ж-м): обзорные спектры (а, ж), C 1s (б, з), Pb 4f<sub>7/2</sub> (в, и), N 1s (г, к), VB (д, л) и Br 3d (е, м)

Замена органического катиона с МА на FА не привела к сохранению интенсивности сигнала от связи C–N, о чем свидетельствует постепенное снижение содержания азота при отжиге (рисунок 3.12з,к). Спектры Pb 4f, I 3d (рисунок 3.12н,м) и VB (рисунок 3.12л) также показали определенные признаки образования фазы  $\text{PbI}_2$  как продукта термической деструкции  $\text{FAPbI}_3$ . Несоответствие фотохимической и термической деградации может быть связано с тем, что релаксация тепловых возбуждений системы осуществляется только фононами (которые являются неизлучательными



физическими процессами). Во время фотовозбуждения наряду с безызлучательными процессами также имеют место радиационные процессы, которые упруго или неупруго отклоняют часть внешней энергии от системы, тем самым уменьшая влияние на деградацию перовскита.

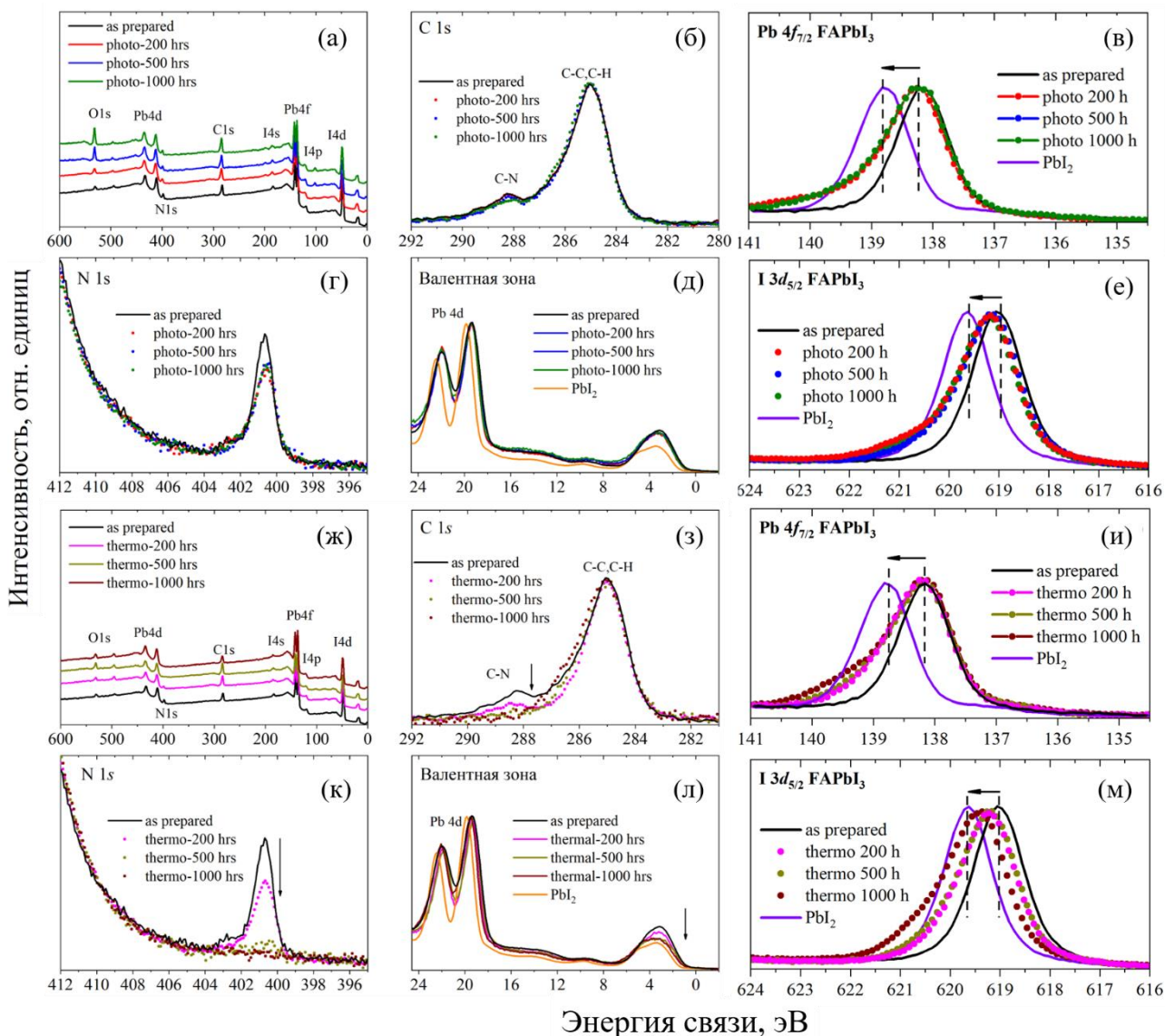


Рисунок 3.12 – РФЭС спектры плёнок  $\text{FAPbI}_3$  в исходном состоянии, после облучения светом (а-е) и отожженных (ж-м): обзорные спектры (а, ж),  $\text{C } 1s$  (б, з),  $\text{Pb } 4f_{7/2}$  (в, и),  $\text{N } 1s$  (г, к),  $\text{VB}$  (д, л) и  $\text{I } 3d_{5/2}$  (е, м)

Очень значительное повышение устойчивости гибридного перовскита к действию стрессовых факторов, таких как тепло и свет, было обнаружено при одновременном замещении органического катиона  $\text{MA} \rightarrow \text{FA}$  и аниона  $\text{I} \rightarrow \text{Br}$  в  $\text{FAPbBr}_3$ . Спектры РФЭС этого соединения до и после светового воздействия

и отжига, показанные на рисунке 3.13 и в таблице 3.4, демонстрируют замечательную стабильность локальных характеристик связей C–N и Pb–Br к световому воздействию и их большее сопротивление термическому отжигу по сравнению с  $\text{MAPbI}_3$  и  $\text{MAPbBr}_3$ . Однако и в этом случае нельзя избежать воздействия тепла на деградацию. Как показывают спектры РФЭС Pb 4*f*, Br 3*d* и VB (рисунок 3.13и,л,м), термический отжиг в течение длительного времени (1000 часов) при 90 °С приводит к исчезновению связей C–N. наблюдается резкое падение содержания азота с образованием фазы  $\text{PbBr}_2$ .

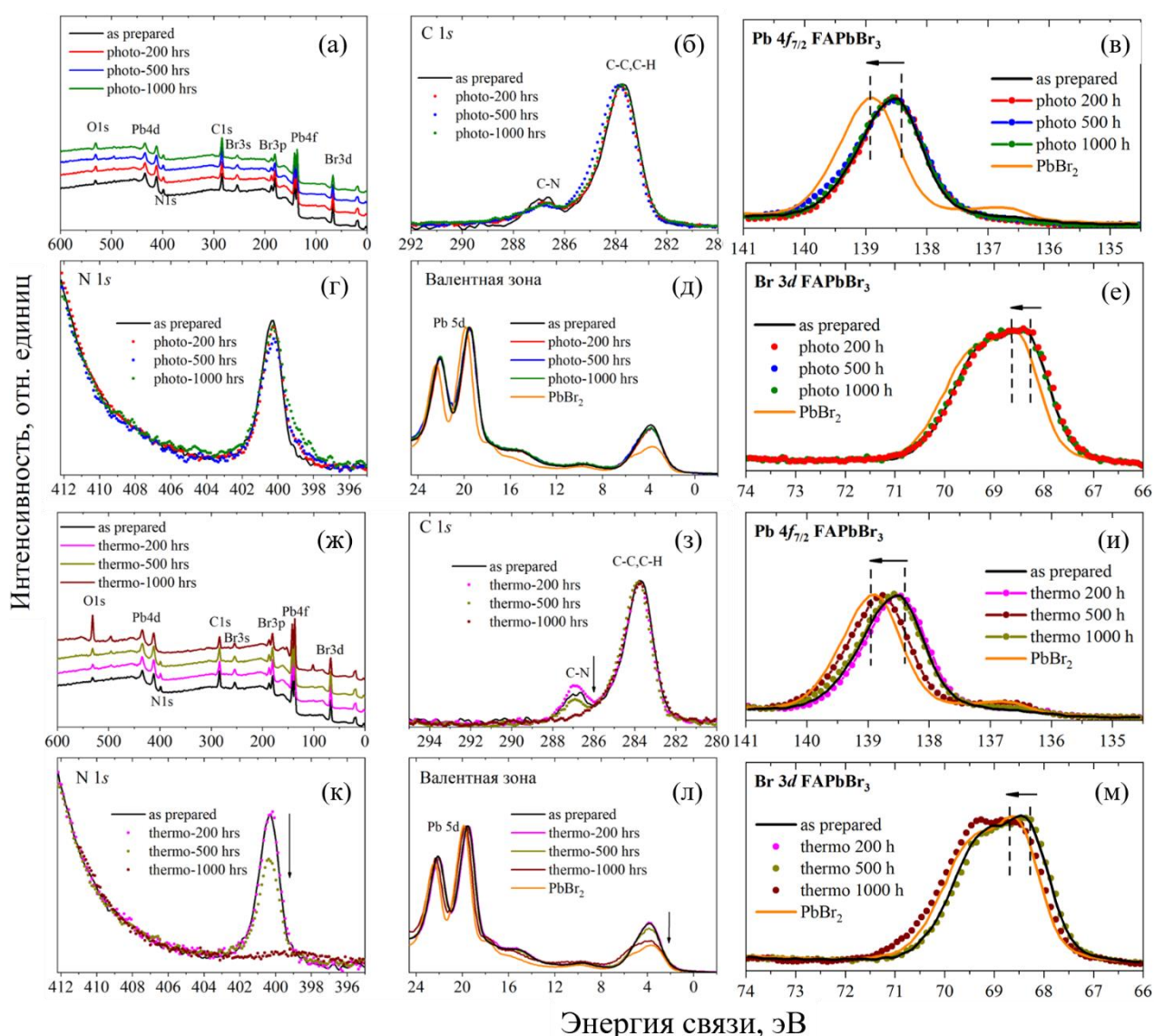


Рисунок 3.13 – РФЭС спектры плёнок  $\text{FAPbBr}_3$  в исходном состоянии, после облучения светом (а-е) и отожженные (ж-м): обзорные спектры (а, ж), C 1s (б, з), Pb 4*f*<sub>7/2</sub> (в, и), N 1s (г, к), VB (д, л) и Br 3*d* (е, м)

Таблица 3.4 – Поверхностный состав свежеприготовленных, облученных и отожженных образцов  $\text{FAPbBr}_3$  (в ат. %).

| <b>FAPbBr<sub>3</sub></b> | <b>C</b> | <b>O</b> | <b>Br</b> | <b>I</b> | <b>N</b> | <b>Si</b> | <b>Br:Pb</b> | <b>N:Pb</b> |
|---------------------------|----------|----------|-----------|----------|----------|-----------|--------------|-------------|
| As prepared               | 53,6     | 5,4      | 19,6      | 8,5      | 12,9     | –         | 2,30         | 0,65        |
| Photo 200 h               | 57,6     | 7,1      | 16,1      | 7,1      | 10       | 1,1       | 2,26         | 0,62        |
| Photo 500 h               | 64,3     | 6,7      | 12,7      | 5,6      | 9,1      | 0,5       | 2,26         | 0,71        |
| Photo 1000 h              | 64,5     | 7,8      | 11,4      | 5,2      | 9,3      | 0,7       | 2,19         | 0,81        |
| Thermo 200 h              | 47,3     | 6,2      | 20,9      | 8,8      | 13,8     | 2,0       | 2,37         | 0,66        |
| Thermo 500 h              | 50,1     | 10,0     | 18,5      | 8,3      | 9,1      | 2,0       | 2,22         | 0,49        |
| Thermo 1000 h             | 29,2     | 30,7     | 13,3      | 7,2      | 1,3      | 13,6      | 1,84         | 0,09        |

Приведенные выше примеры показывают, что одной из основных причин нестабильности гибридных перовскитов по отношению к теплу и свету является присутствие органического катиона. Для замедления фотодеградации замена  $\text{MA} \rightarrow \text{FA}$  выглядит достаточно эффективной, тогда как термическая деградация в этом случае все еще присутствует. Эта проблема может быть решена заменой органических катионов неорганическим катионом  $\text{Cs}^+$ . Полный набор РФЭС-спектров  $\text{CsPbI}_3$  до и после воздействия света и нагрева показан на рисунках 3.14 и 3.15, а данные о составе поверхности приведены в таблице 3.5. Полученные результаты показывают, что  $\text{CsPbI}_3$  имеет гораздо более высокую стабильность по сравнению с гибридными комплексными галогенидами свинца. Данные, представленные в таблице 3.5, однозначно демонстрируют близкие значения отношения  $\text{I:Pb}$  и наличие достаточно высоких концентраций  $\text{Cs}$  для всех образцов, подвергнутых либо световому воздействию, либо термическому отжигу.

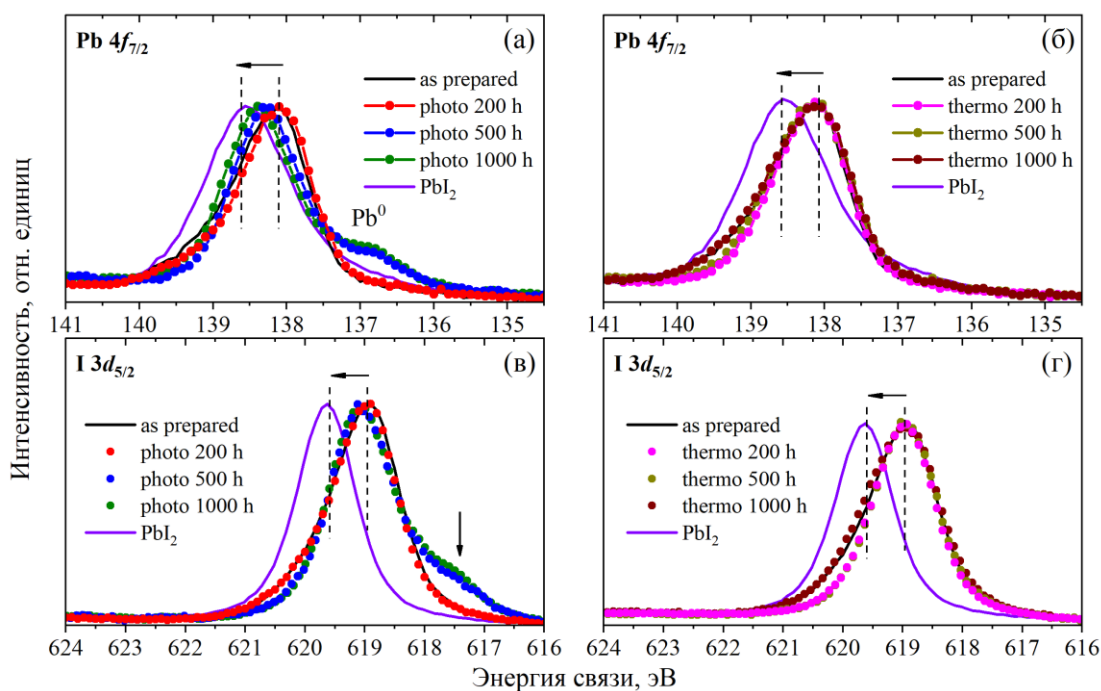


Рисунок 3.14 – РФЭС спектры Pb 4f (а, б) и I 3d (в, г) свежего, фотооблученного (а, в) и отожженного (б, г) CsPbI<sub>3</sub>

Таблица 3.5 – Поверхностный состав свежеприготовленных, облученных и отожженных образцов CsPbI<sub>3</sub> (в ат. %).

| CsPbI <sub>3</sub> | C    | O   | I    | Pb   | Cs   | Cl  | Na  | I:Pb |
|--------------------|------|-----|------|------|------|-----|-----|------|
| As prepared        | 37,6 | 6,9 | 32,5 | 10,9 | 12,1 | –   | –   | 2,98 |
| Photo 200 h        | 47,4 | 6,7 | 26,6 | 9,1  | 10,2 | –   | –   | 2,92 |
| Photo 500 h        | 65,7 | 7,9 | 11,6 | 4,7  | 5,0  | 3,7 | 1,4 | 2,46 |
| Photo 1000 h       | 60,0 | 6,1 | 18,0 | 6,8  | 6,9  | 2,2 | –   | 2,64 |
| Thermo 200 h       | 51,7 | 7,2 | 21,0 | 6,6  | 10,2 | –   | 3,3 | 3,18 |
| Thermo 500 h       | 52,3 | 7,1 | 21,9 | 7,9  | 10,8 | –   | –   | 2,77 |
| Thermo 1000 h      | 58,8 | 5,1 | 19,5 | 6,8  | 9,8  | –   | –   | 2,86 |

Не менее убедительны результаты спектральных измерений с высоким разрешением. Например, РФЭС спектры Cs 3d, Pb 4f, I 3d и VB практически неотличимы для всех образцов, подвергнутых тепловому стрессу в течение 200-1000 ч (рисунки 3.14 и 3.15). Однако длительное воздействие света на CsPbI<sub>3</sub> приводит к появлению дополнительных структурных элементов в

РФЭС спектрах  $Cs\ 3d$  и  $I\ 3d$ , которые, по-видимому, можно отнести к образованию фаз металлического свинца  $Pb^0$  и  $PbI_2$ .

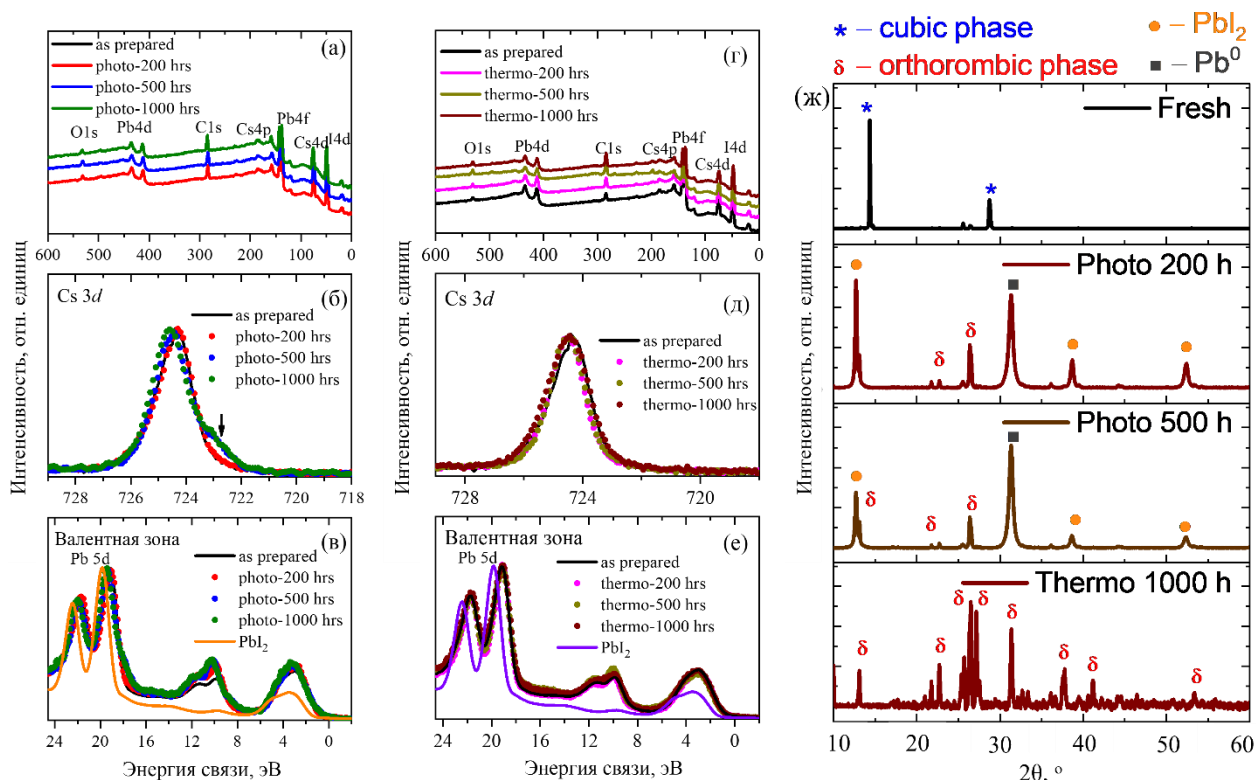


Рисунок 3.15 – Обзорные РФЭС спектры (а, г),  $Cs\ 3d$  (б, д) и VB (в, е) спектры свежего, фотоблученного (а-в) и отожженного (г-е)  $CsPbI_3$ , а также рентгенограммы свежей, фотоблученной и отожженной плёнок  $CsPbI_3$  (ж)

Эти выводы были полностью подтверждены рентгеноструктурным анализом (рисунок 3.15). Было показано, что термический отжиг приводит как раз к превращению черной перовскитной фазы  $CsPbI_3$  в ромбическую желтую  $\delta$ -фазу. Напротив, экспонированные на свету пленки показали образование значительных количеств продуктов старения  $PbI_2$  и  $Pb^0$  наряду со значительным уменьшением пиков, соответствующих либо черной, либо желтой фазам  $CsPbI_3$ . Насколько известно, это стало первым прямым подтверждением фотолиза полностью неорганического перовскита  $CsPbI_3$  с образованием металлического свинца и  $PbI_2$  в качестве основных продуктов разложения. Тем не менее, нужно подчеркнуть, что эта фотохимия не приводит к существенным изменениям состава и спектров РФЭС, что обеспечивает значительно лучшую стабильность полностью неорганического



$\text{CsPbI}_3$  по сравнению с гибридными перовскитами с органическими катионами, описанными выше.

Рассмотренные спектры показывают, что разложение органических катионов в гибридных перовскитах под действием света или тепловых напряжений достаточно надежно отражается в уменьшении соотношений  $\text{I:Pb}$ ,  $\text{Br:Pb}$  и  $\text{N:Pb}$ , определяемых по обзорным РФЭС спектрам и спектрам остовных уровней  $\text{C } 1s$  и  $\text{N } 1s$ , в то время как образование фаз  $\text{PbX}_2$  как продукта фотохимической и термической деструкции отчетливо видно по изменению энергетического положения спектров  $\text{Pb } 4f$ ,  $\text{I } 3d$  и  $\text{Br } 3d$  и относительной интенсивности VB спектров.

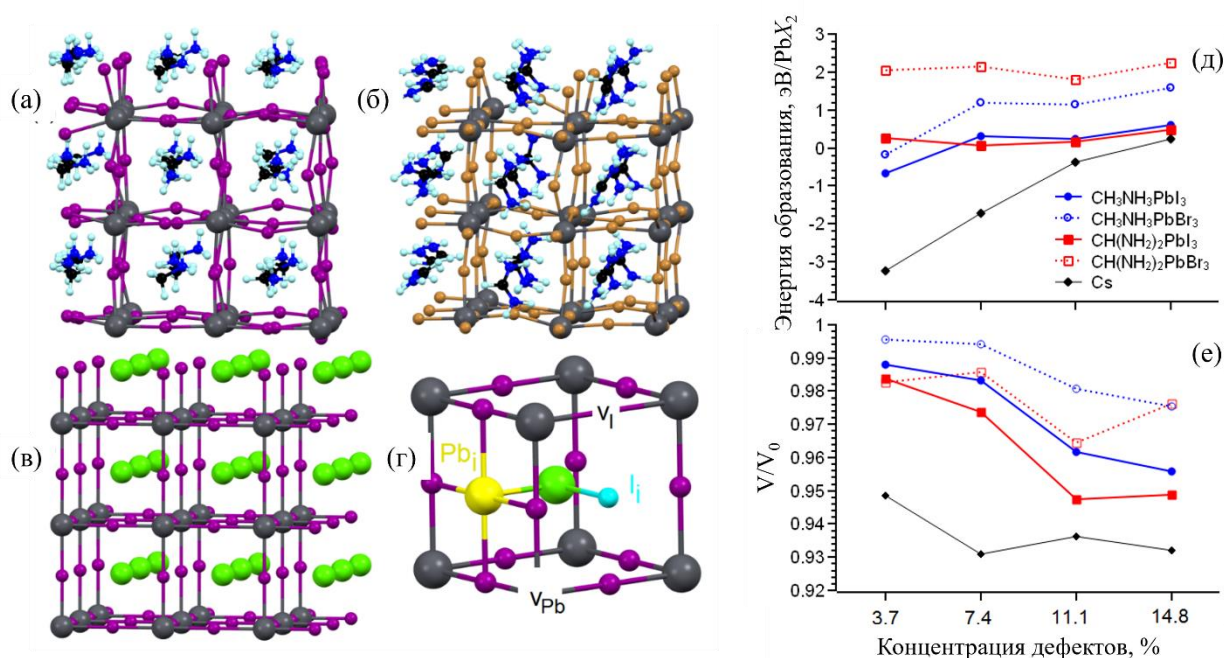


Рисунок 3.16 – Оптимизированные атомные структуры  $\text{MAPbI}_3$  (а),  $\text{FAPbBr}_3$  (б),  $\text{CsPbI}_3$  (в) и схема одновременного образования междоузельных ( $X_i$ ) дефектов и вакансий ( $V_X$ ). Атомы свинца показаны серым цветом, йод – фиолетовым, бром – светло-коричневым, цезий – зеленым, углерод – черным, азот и водород – темно-синим и светло-синим, соответственно. Энергии образования вакансий  $\text{PbX}_2$  (д) и соответствующее изменение объема сверхъячейки (е) в зависимости от концентрации дефектов

Чтобы понять природу стабильности и нестабильности гибридного перовскита, зарегистрированного в РФЭС спектрах, были выполнены расчеты на основе DFT. Для моделирования использовалась сверхъячейка  $3 \times 3 \times 3$  (рисунок 3.16а-в). Экспериментальные данные свидетельствуют о появлении фаз  $\text{PbX}_2$  в распавшемся  $\text{APbX}_3$ . Таким образом, на первом этапе нашего расчета были оценены энергии образования дефектов  $\text{PbX}_2$ . Отрицательные значения энергии связаны с нестабильностью систем, а большие положительные значения связаны с приемлемой стабильностью. Результаты расчетов, представленные на рисунке 3.16д, демонстрируют, что в системах с использованием органических катионов структуры  $\text{APbBr}_3$  заметно более стабильны, чем структуры  $\text{APbI}_3$ . Кроме того, структуры, содержащие катионы FA, более стабильны, чем структуры на основе катионов MA. Эти результаты качественно согласуются с ранее описанными экспериментальными результатами.

Чтобы понять эти различия, дополнительно проверено изменение объемов сверхъячейки с увеличением количества дефектов. Результаты расчетов, представленные на рисунке 3.16е, показывают, что уменьшение объема сверхъячейки приводит к снижению устойчивости и наоборот. Можно предположить, что, в отличие от линейного катиона  $\text{MA}^+$ , треугольный катион (как и молекула FA) играет роль жесткости в ячейке. Замена йода с ионным радиусом 2,20 Å на бром с ионным радиусом 1,96 Å обеспечивает уменьшение объема решетки до 18% для обоих рассмотренных органических катионов. Такое уплотнение решетки увеличивает ее жесткость. В принципе, более гибкие решетки имеют больше степеней свободы для адаптации локальной атомной структуры к вакансиям  $\text{PbX}_2$  и снижения затрат энергии на образование дефектов.

С другой стороны, эксперименты РФЭС демонстрируют высокую стабильность  $\text{CsPbI}_3$ , тогда как расчеты DFT демонстрируют противоположное поведение. Это означает, что энергия образования вакансий не может быть единственным критерием для оценки устойчивости обсуждаемых систем, и необходимо провести некоторое дополнительное

моделирование. Поскольку образование дефектов  $PbX_2$  начинается с миграции атомов Pb и X из их стехиометрических положений в междоузельные пустоты (рисунок 3.16г), была рассчитана энергетика этих процессов. Для систем с органическими катионами результаты расчетов (таблица 3.6) демонстрируют стабильность  $FAPbX_3$ .

Таблица 3.6 – Энергии миграции (эВ) и соотношение объемов сверхъядчейки до ( $V_0$ ) и после ( $V$ ) миграции атомов Pb или X ( $X = I, Br$ ) из стехиометрических положений в междоузельные пустоты с одновременным образованием вакансии ( $V$ ) и междоузельный дефект ( $i$ ). В скобках показаны значения, соответствующие образованию тех же дефектов в  $CsPbI_3$  с единственной вакансией  $PbI_2$  в сверхъядчейке.

| A  | X  | <b>Pb<sub>i</sub> + V<sub>Pb</sub></b> |                        | <b>X<sub>i</sub> + V<sub>X</sub></b> |                        |
|----|----|----------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|------------------------|
|    |    | <i>E<sub>migration</sub></i>           | <i>V/V<sub>0</sub></i> | <i>E<sub>migration</sub></i>         | <i>V/V<sub>0</sub></i> |
| MA | I  | -0,39                                  | 0,998                  | -0,53                                | 0,998                  |
|    | Br | 0,72                                   | 0,994                  | -0,71                                | 1,000                  |
| FA | I  | 2,14                                   | 1,002                  | 4,16                                 | 1,009                  |
|    | Br | 2,14                                   | 0,999                  | 4,27                                 | 1,001                  |
| Cs | I  | -0,68 (3,16)                           | 0,991 (1,020)          | 0,21 (1,93)                          | 0,988 (1,018)          |

В случае  $CsPbI_3$  миграция атомов Pb в междоузельные пустоты благоприятна, а миграция атомов йода неблагоприятна, но величина энергии миграции довольно мала. Учитывая значительное уменьшение объема ячейки даже после образования первой вакансии  $PbI_2$ , было принято решение рассмотреть влияние одиночного дефекта на энергию миграции в сверхъядчейке  $CsPbI_3$ . Миграция либо Pb, либо I в междоузельные пустоты стала теперь очень неблагоприятной. Чтобы понять природу этих изменений, далее можно проверить изменения объема сверхъядчейки после обсужденных миграций. Результаты расчетов (таблица 3.6) демонстрируют незначительное изменение объема после образования первых дефектов во всех рассмотренных системах и видимое ( $\sim 2\%$ ) распухание сверхъядчейки  $CsPbI_3$  с одиночными



вакансиями  $\text{PbI}_2$ . При этом сжатие решетки после образования минимального количества дефектов приводит к тому, что междоузельные пустоты в  $\text{CsPbI}_3$  становятся слишком маленькими для миграции атомов Pb или I. Таким образом, можно предположить, что распад  $\text{CsPbI}_3$  является самоограничивающимся процессом, и присутствие около 10% вакансий  $\text{PbI}_2$  в свежеприготовленных образцах (см. отношения Cs:Pb и Cs:I в таблице 3.5) стабилизирует образцы из-за уплотнения решетки. Также следует отметить, что недавно было показано, что образование вакансий и миграция ионов  $\text{Cs}^+$  имеют важное влияние на стабильность галогенидных перовскитов [263]. Предложенный выше подход может быть использован для дальнейшего прогнозирования стабильности новых гибридных перовскитных систем.

### 3.4 Механизмы деградации бессвинцовых перовскитов

Коммерциализация гибридных перовскитов помимо неустойчивости к внешним воздействиям (свету, теплу и влажности) затруднена наличием токсичного свинца. Это положило начало разработке бессвинцовых гибридных перовскитов на основе иодидов метиламмония, олова и германия ( $\text{MASnX}_3$  и  $\text{MAGeX}_3$ ) [264, 265]. Однако их фотохимическая и термическая стабильность оказалась даже хуже, чем у аналогов свинца, поскольку двухвалентное состояние  $\text{Sn}^{2+}/\text{Ge}^{2+}$  легко окисляется до четырехвалентного  $\text{Sn}^{4+}/\text{Ge}^{4+}$  [55, 265]. Деградацию в перовскитах  $\text{ASnX}_3$  рассматривали главным образом в связи с окислением металла и образованием в результате этого процесса ионов четырехвалентного олова  $\text{Sn}^{4+}$  [266]. То же самое относится и к деградации перовскитов  $\text{AGeX}_3$ , где анализировалось преимущественно окисление  $\text{Ge}^{2+}$ - $\text{Ge}^{4+}$  [267].

В связи с этим возникла идея замены катионов  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Ge}^{2+}$  нетоксичным *bp*-элементом (висмутом), для которого релятивистские эффекты снижают энергию внешней *s*-орбитали, что приводит к увеличению стабильности внешней неподеленной пары электронов  $6s^2$ . Будучи соседними ионами в таблице Менделеева,  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  имеют очень схожие ионные радиусы, что может способствовать легкому включению висмута в решетку перовскита. В

перовскитах на основе  $\text{Bi}^{3+}$  изменяется стехиометрия, и для сохранения баланса зарядов общая химическая формула становится  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ . Кристаллографическое исследование монокристалла  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  показало, что анионная группа  $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$  образует пары октаэдров с общими гранями, разделенными ионами  $\text{MA}^+$ , в отличие от структуры с общими углами  $\text{MAPbI}_3$  [268]. Такая структура позволяет предположить, что перовскит Bi более стабилен, чем перовскиты Sn и Pb [269]. Немногочисленные существующие исследования позволяют предположить, что стабильность перовскитов висмута отличается от стабильности перовскитов свинца. Например, XRD анализ показал, что перовскит на основе Bi просуществовал 25 дней с минимальными структурными изменениями и не разложился на  $\text{BiI}_3$ , в то время как перовскит на основе Pb легко разложился уже через 5 дней [270].

Кроме того, насколько известно, для Sb и Ge механизм деградации практически детально не изучен. В связи с этим представляется интересным более детально изучить влияние видимого света на фотохимическую стабильность ряда бессвинцовых перовскитов на основе Sn, Ge, Sb и Bi.

Как показано выше, на химическую и электронную структуру перовскитов сильно влияют воздействие видимого света и температуры. Исследования показали [259, 271], что процесс деградации  $\text{MAPbI}_3$  состоял из трех стадий:

- 1) образование летучих фракций  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{PbI}_2$ ;
  - 2) обратимая реакция с образованием  $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ,  $\text{HI}$  и  $\text{PbI}_2$ ;
  - 3) последующая фотодеградация с образованием  $\text{Pb}^0$  и  $\text{PbI}_2$ , летучего  $\text{I}_2$  [102].
- Твердые фракции термического и фотохимического разложения надежно регистрируются в рентгеновских фотоэлектронных спектрах, как следует из параграфа 3.3.

Отметим, что наблюдаемые эффекты полностью исключают влияние окисления, о чем свидетельствуют данные измерений РФЭС O 1s-спектров, представленные на рисунке 3.17б. Согласно этим данным, вклад адсорбированного кислорода и воды ( $\text{OH}^-$ ) в основном присутствует в РФЭС O 1s спектрах облученных и отожженных образцов.

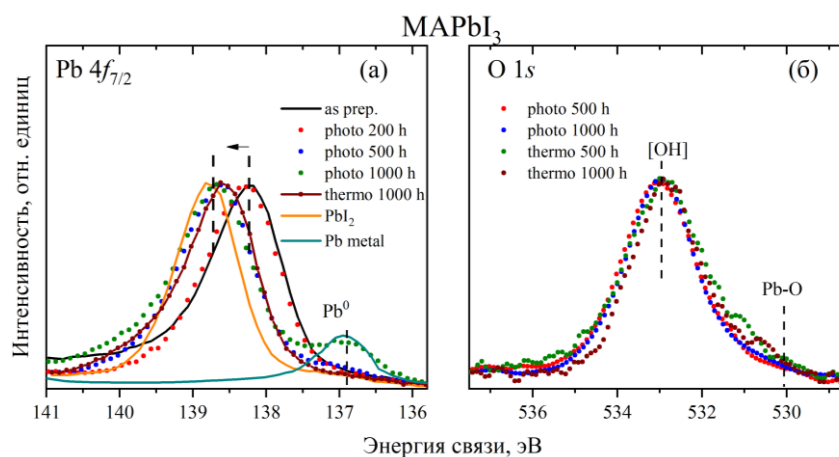


Рисунок 3.17 – РФЭС Pb 4f (а) и O 1s (б) MAPbI<sub>3</sub> после воздействия светом и нагрева

При воздействии на MAPbBr<sub>3</sub> видимым светом в течение 700 часов при температуре 60 °С наблюдается резкое падение соотношений N:Pb (0,2) и Br:Pb (1,31), что свидетельствует о разложении органического катиона. С другой стороны, снижение температуры до 10 °С не приводит к изменению соотношения Br:Pb (1,71), а соотношение N:Pb (0,38) лишь незначительно уменьшается. Это свидетельствует о значительном замедлении или об отсутствии фотохимической деградации при указанной температуре. Чтобы проверить эти выводы, были измерены спектры остовных уровней и валентных зон (рисунок 3.18). Прежде всего отметим, что заметные изменения наблюдаются для спектров Pb 4f и Br 3d после воздействия светом при 60 °С. Наблюдается высокоэнергетический сдвиг и уширение этих спектров в сторону спектров соединения сравнения PbBr<sub>2</sub>, что несомненно подтверждает фотохимический распад образцов MAPbBr<sub>3</sub> и выделение фазы PbBr<sub>2</sub> как продукта деградации. Наконец, измерения спектров валентной зоны РФЭС полностью подтверждают все эти выводы. Спектры на рисунке 3.18 нормированы на интенсивность Pb 5d линии. Из представленных спектров видно, что при облучении при 10 °С наблюдается лишь незначительное снижение относительной интенсивности РФЭС VB, тогда как резкое снижение интенсивности отмечается при температуре 60 °С и практически полное совпадение с спектром эталонного соединения PbBr<sub>2</sub>.

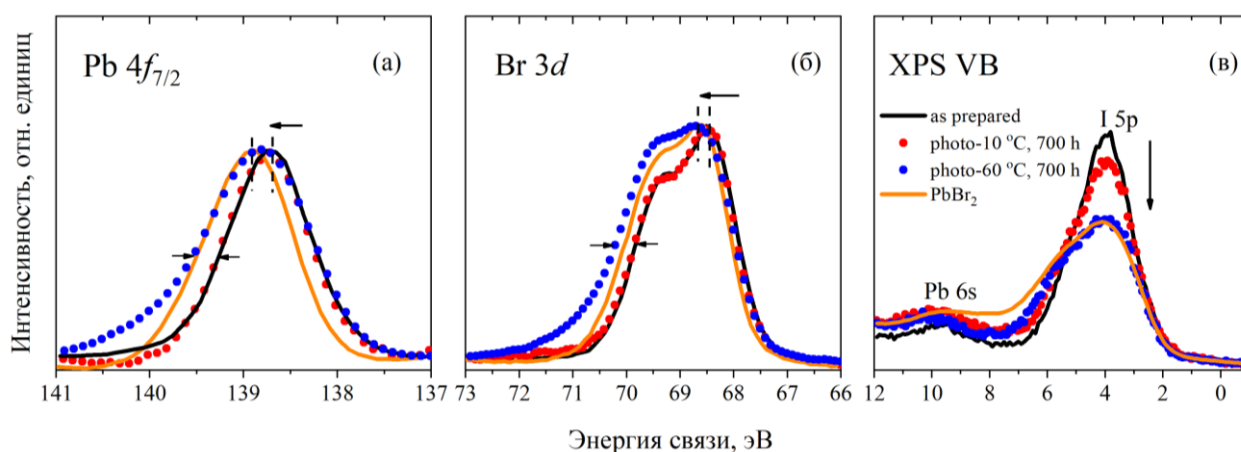


Рисунок 3.18 – РФЭС Pb 4*f* (а), Br 3*d* (б) и VB (в) спектры MAPbBr<sub>3</sub> до и после старения при температурах 10 °С и 60 °С

### 3.4.1 Термическая и фотохимическая деградация перовскита MASnI<sub>3</sub>, CsGeI<sub>3</sub> и CsGeBr<sub>3</sub>

Как уже отмечено, гораздо меньше известно о механизме термического и фотохимического разложения галогенидных перовскитов, содержащих другие металлы (Sn, Ge, Sb). Деградация, вызванная взаимодействием с кислородом, в основном рассматривалась для этих перовскитов [272]. Особенно много работ на эту тему посвящено перовскитам на основе олова, поэтому анализ механизмов деградации этой группы логично начать с MASnI<sub>3</sub> (рисунок 3.19).

Если упорядочить энергии связи Sn 3*d* спектров перовскитов на основе олова в так называемой «метавалентной шкале», то окажется, что они будут практически полностью совпадать по энергии со спектром двухвалентного бинарного галогенида (SnI<sub>2</sub>) (рисунок 3.19д). Естественно, что эволюция 3*d* спектров Sn в перовскитах, вызванная деградацией, может идти только в сторону Sn<sup>4+</sup>, что и наблюдается в эксперименте. Здесь важно отметить, что, как и в предыдущем случае, здесь полностью исключена возможность окисления, что контролируется с помощью O 1*s* спектров (рисунок 3.19е). Если это не результат окисления, то какова природа появления Sn<sup>4+</sup> в облученном и отожженном MASnI<sub>3</sub>?

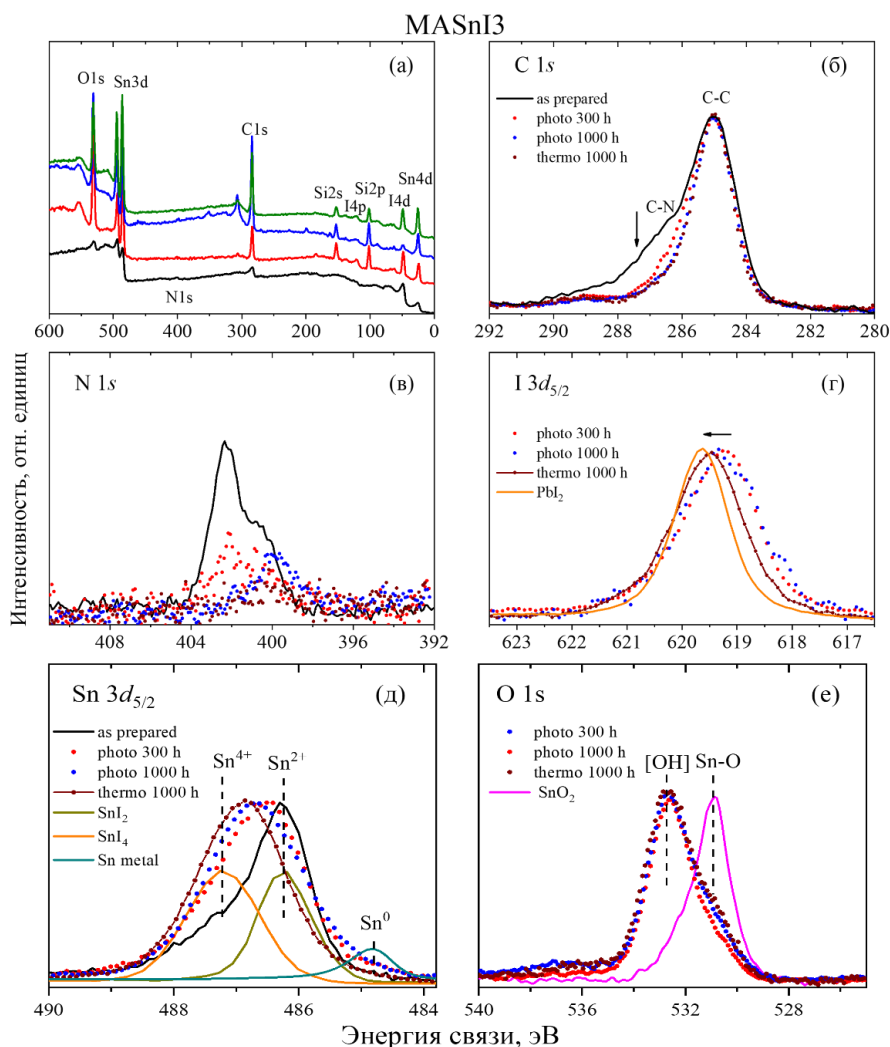


Рисунок 3.19 – РФЭС спектры MASnI<sub>3</sub> после облучения светом и нагрева: (а) – обзорный спектр, (б) – C 1s, (в) – N 1s, (г) – I 3d, (д) – Sn 3d и (е) – O 1s

Одним из наиболее вероятных объяснений является наличие более низкого окислительно-восстановительного потенциала пары Sn(II)/Sn(IV) по сравнению с Pb(II)/Pb(IV). Это может вызвать так называемый эффект «самодопирования», который возникает в оловянных перовскитах из-за низкой энергии образования вакансий олова ( $V_{\text{Sn}}$ ), что приводит к почти металлическому электрическому поведению [273], которое усиливается световым и тепловым воздействием. Эти данные свидетельствуют о том, что механизм термической и фотохимической деструкции перовскитов на основе Sn принципиально отличается от такового в перовскитах на основе Pb. Следуя этой логике, для перовскитов на основе Ge можно ожидать еще более

выраженного эффекта дырочного легирования, поскольку окислительно-восстановительный потенциал  $\text{Ge(II)/Ge(IV)}$  имеет более низкие значения, чем у  $\text{Sn(II)/Sn(IV)}$ .

Результаты состава поверхности Ge-перовскитов до и после облучения видимым светом и отжига представлены в таблице 3.7. Как следует из этих данных, облучение видимым светом перовскита  $\text{CsGeI}_3$  сопровождается существенным падением соотношения I:Ge. Уже при выдержке 200 часов это отношение снижается с 2,73 до 1,59, как наблюдалось ранее для перовскита  $\text{MAPbI}_3$ . В дальнейшем, с увеличением времени облучения, это отношение еще больше снижается и достигает 0,28 при экспозиции 1000 часов. Таким образом, фотохимическую деградацию перовскита  $\text{CsGeI}_3$  естественно связать с выделением фазы  $\text{GeI}_2$  как продукта деградации с меньшим соотношением I:Ge.

При отжиге перовскита  $\text{CsGeI}_3$  также наблюдается уменьшение соотношения I:Ge со временем выдержки, хотя оно не столь систематическое, как при облучении видимым светом, что, возможно, связано с наличием поверхностных примесей (S и Si). Измерения оптических спектров перовскита  $\text{CsGeBr}_3$  после облучения видимым светом показали более резкое падение со временем экспозиции, чем наблюдалось для перовскита  $\text{CsGeI}_3$ . Этот эффект также был зафиксирован в значительном уменьшении соотношения Br:Ge. С другой стороны, отжиг этого перовскита сопровождался более умеренным уменьшением оптического поглощения, что сразу же отражалось в более умеренном уменьшении отношения Br:Ge. Это, безусловно, указывает на связь механизма деградации  $\text{CsGeI}_3$  и  $\text{CsGeBr}_3$  с образованием вторичных фаз  $\text{GeI}_2$  и  $\text{GeBr}_2$ , соответственно.

Для анализа зарядового состояния атомов германия использовались спектры Ge 2*p* и Ge 3*d*, результаты которых показаны на рисунке 3.20. Сравнение этих спектров со спектрами эталонов и чистого металла однозначно показывает, что световое облучение и отжиг приводят к увеличению вклада  $\text{Ge}^{4+}$ .

Таблица 3.7 – Поверхностный состав свежеприготовленных, облученных и отожженных образцов CsGeI<sub>3</sub> и CsGeBr<sub>3</sub> (в ат.%).

| Образец             | Старение | Время, ч | C    | O    | I    | Br   | Cs   | Ge   | X:Ge        |
|---------------------|----------|----------|------|------|------|------|------|------|-------------|
| CsGeI <sub>3</sub>  | Свежий   | 0        | 24,5 | 10   | 33,6 | –    | 19,6 | 12,3 | <b>2,73</b> |
|                     | Свет     | 200      | 40,5 | 14,3 | 19,6 | –    | 19,6 | 12,3 | 1,59        |
|                     |          | 500      | 42,6 | 22,5 | 11,6 | –    | 12,0 | 13,6 | 0,85        |
|                     |          | 1000     | 49,9 | 23,3 | 4,5  | –    | 7,3  | 16,0 | 0,28        |
|                     | Отжиг    | 200      | 36,0 | 20,9 | 18,6 | –    | 3,2  | 12,8 | 1,45        |
|                     |          | 500      | 36,1 | 18,4 | 20,2 | –    | 7,9  | 13,2 | 1,53        |
|                     |          | 1000     | 36,0 | 21,6 | 13,7 | –    | 8,9  | 14,4 | 0,95        |
| CsGeBr <sub>3</sub> | Свежий   | 0        | 29,5 | 14,3 | –    | 24,6 | 6,9  | 12,3 | <b>2,00</b> |
|                     | Свет     | 200      | 28,3 | 39,3 | –    | 6,5  | 17,4 | 14,2 | 0,45        |
|                     |          | 500      | 36,2 | 35,0 | –    | 5,9  | 5,4  | 20,5 | 0,28        |
|                     |          | 1000     | 44,7 | 31,6 | –    | 4,9  | 5,3  | 17,6 | 0,27        |
|                     | Отжиг    | 200      | 33,4 | 17,7 | 0,4  | 21,4 | 4,1  | 14,7 | 1,45        |
|                     |          | 500      | 29,0 | 16,9 | 0,6  | 21,5 | 11,2 | 15,0 | 1,43        |
|                     |          | 1000     | 31,8 | 24,0 | 0,6  | 16,0 | 16,3 | 15,7 | 1,01        |

В связи с этим возникает вопрос о природе этого эффекта: является ли это следствием окисления Ge или обусловлено нестабильностью решетки и образованием дефектов (эндогенный процесс) [274]. Для анализа возможности окисления германия в процессе внешних воздействий (отжига и облучения) [275] были изучены O 1s спектры, результаты которых представлены на рисунке 3.20д,е. Их сравнение со спектрами оксида GeO<sub>2</sub> показало, что в облученных и отожженных образцах перовскитов на основе Ge не обнаружено следов окисления Ge, а измеренные РФЭС O 1s спектры совпадают по энергетическому положению со спектром адсорбированной воды. Примечательно, что даже в свежеприготовленных образцах перовскитов наблюдается значительный вклад четырехвалентного Ge. Как следует из

работы [274] это, возможно, связано с предварительным окислением Ge в растворе прекурсора, например, молекулярным йодом или бромом.

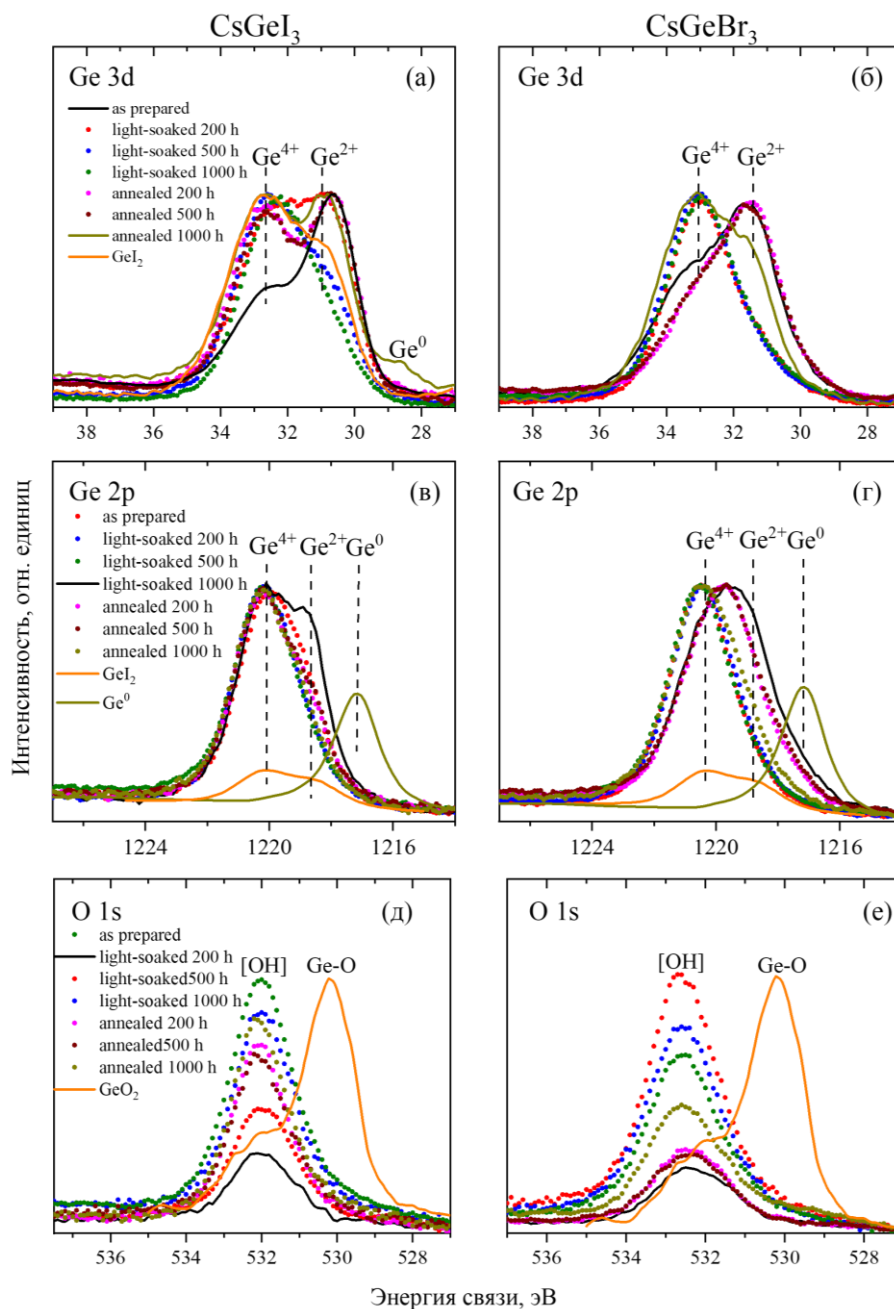


Рисунок 3.20 – РФЭС спектры  $\text{CsGeI}_3$  (а, в, д) и  $\text{CsGeBr}_3$  (б, г, е) после облучения светом и нагрева: Ge 3d (а, б), Ge 2p (в, г) и O 1s (д, е). Спектры  $\text{GeO}_2$  взяты из работы [276], а  $\text{GeI}_2$  из [277, 278].

Из представленных для перовскитов германия (рисунки 3.20 и 3.21) следует, что эффект самодопирования действительно наблюдается даже для



свежеприготовленного образца и еще больше усиливается при воздействии видимого света и температуры. Измерения O 1s спектров показывают, что этот эффект никак не связан с окислением образцов и является следствием механизма деградации Ge(II)/Ge(IV). Кроме того, изменение соотношения X:Ge при постепенном увеличении вклада Ge<sup>4+</sup> также подтверждает версию дырочного допирования.

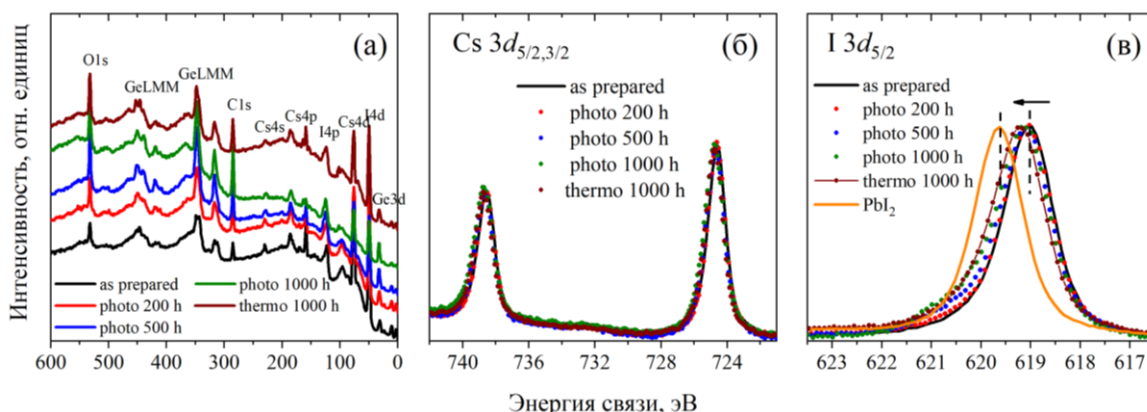


Рисунок 3.21 – РФЭС спектры CsGeI<sub>3</sub> после облучения светом и нагрева: обзорные спектры (а), Cs 3d (б) и I 3d (в)

### 3.4.2 Деградация перовскитов A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>I<sub>9</sub> (A – MA, FA, Cs; B – Sb, Bi)

Обзорные спектры РФЭС перовскитов MA<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> (в исходном состоянии и после воздействия света и отжига) представлены на рисунке 3.22, а в таблице 3.8 приведен состав поверхности, определенный для этих спектров. Важными параметрами, определяемыми из этих спектров, являются отношения N:Sb и I:Sb, которые характеризуют стабильность органического компонента и прочность химических связей Sb–I, соответственно. Как выяснилось в случае перовскитов MA<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>, такие оценки выполнить довольно сложно. Из-за сильного перекрытия линий Sb 3d<sub>5/2</sub> и O 1s такие линии практически неразличимы, и возможно оценить N:(Sb+O) и I:(Sb+O) отношения. Согласно этим данным, приведенным в таблице 1, отношения N:(Sb + O) и I:(Sb + O) резко уменьшаются при воздействии видимого света и отжиге.

Чтобы понять причины такого поведения, были измерены спектры остовных уровней и валентных зон. С 1s спектр MA<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> (рисунок 3.22б)

состоит из двух пиков, расположенных при 285,0 и 286,0 эВ, которые могут быть отнесены C–H и C–N, соответственно. Как видно из рисунка 3.22б, относительная интенсивность пика с высокой энергией (C–N) уменьшается при облучении светом и нагреве, что в конечном итоге указывает лишь на частичное разложение органического катиона.

Как упоминалось выше, сложность анализа химического состояния атомов сурьмы и их возможного окисления в перовскитах на основе Sb с использованием спектров РФЭС состоит в том, что линии Sb 3d<sub>5/2</sub> и O 1s сильно перекрываются. Ранее было показано, что в этом случае наличие окисления атомов сурьмы можно проследить по изменению отношения интенсивностей  $I(\text{Sb } 3d_{5/2})/I(\text{Sb } 3d_{3/2})$ , поскольку более интенсивный пик около 530 эВ содержит вклады как от линий Sb 3d<sub>5/2</sub>, так и от O 1s, в то время как пик около 540 эВ содержит только компонент Sb 3d<sub>3/2</sub>. Следовательно, увеличение отношения  $I(\text{Sb } 3d_{5/2})/I(\text{Sb } 3d_{3/2})$  по сравнению со спектром эталонного образца, несомненно, окажет влияние на окисление атомов сурьмы. Как следует из рисунка 3.22д, отношение интенсивностей увеличивается с увеличением фотооблучения. Принимая во внимание также небольшой сдвиг линии Sb 3d<sub>5/2</sub> в сторону высоких энергий, можно предположить, что облучение видимым светом приводит к частичному окислению атомов сурьмы:

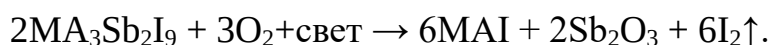


Таблица 3.8 – Состав поверхности перовскитов MA<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> (в ат.%)

| Образец     | C    | N    | Sb+O | I    | Si   | Na   | N:(Sb+O) | I:(Sb+O) |
|-------------|------|------|------|------|------|------|----------|----------|
| свежий      | 40,5 | 12,6 | 12,2 | 34,7 |      |      | 1,03     | 2,84     |
| photo 100 h | 43,7 | 1,9  | 37,4 | 17,0 |      |      | 0,05     | 0,45     |
| thermo 5 h  | 33,3 | 7,7  | 12,6 | 20,3 | 13,3 | 12,8 | 0,61     | 1,61     |

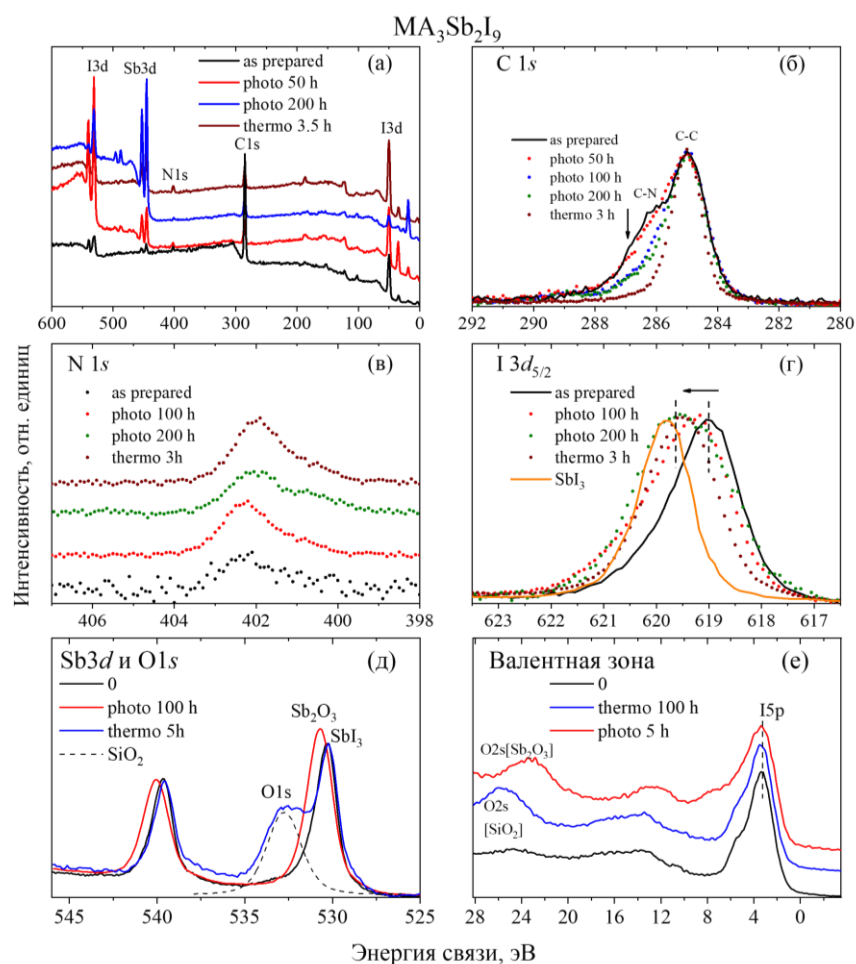
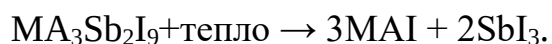


Рисунок 3.22 –РФЭС спектры перовскитов  $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  после облучения светом и нагрева: (а) – обзорные спектры, (б) – C 1s, (в) – N 1s, (г) – I 3d, (д) – Sb 3d и O 1s и (е) – VB

После отжига энергия связи линии Sb 3d<sub>5/2</sub> остается такой же, как и в исходном образце, и, скорее всего, относится к энергии связи SbI<sub>3</sub>, но появляется дополнительная линия, энергетическое положение которой ( $E = 532,6$  эВ) соответствует O 1s спектру стекла. Это можно объяснить тем, что термическое разложение вызывает изменение морфологии образца с нарушением целостности перовскитного слоя и образованием пустот, через которые на спектре виден материал подложки (стекло). В этом случае термическое разложение перовскита подразумевает появление трийодида сурьмы (SbI<sub>3</sub>) как продукта реакции, в которой ионы сурьмы находятся в том же трехвалентном состоянии, что и исходный перовскит:



В этой связи не кажется случайным, что присутствие кремния четко фиксируется в обзорном спектре отожженного перовскита. Интерпретация спектров основных уровней согласуется с анализом валентной зоны (рисунок 3.22е). Энергетическое положение дополнительной низкоэнергетической подзоны в спектре отожженного перовскита при 25,7 эВ согласуется с таковым в спектре стекла. С другой стороны, подобная подзона облученного светом перовскита имеет более низкую энергию связи 23,2 эВ и может быть отнесена к O 2s-состояниям Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Аналогичные эффекты наблюдаются в спектрах перовскитов FA<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> (рисунки 3.23 и 3.24 и таблица 3.9). Как и в случае MA<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>, наблюдается уменьшение вклада состояний C–N в C 1s спектрах FA<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> после воздействия, эти изменения являются весьма умеренными, а связь C–N сохраняется до существенных времён воздействия. Такой же вывод можно сделать из отношения N:(Sb+O).

Таблица 3.9 – Состав поверхности перовскитов FA<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> (в ат.%)

| Образец      | C    | N    | Sb+O | I    | Si  | Na  | N:(Sb+O) | I:(Sb+O) |
|--------------|------|------|------|------|-----|-----|----------|----------|
| 0            | 33,0 | 24,2 | 8,8  | 34,0 | –   | –   | 2,75     | 3,86     |
| photo 100 h  | 40,4 | 9,5  | 26,9 | 19,3 | –   | 3,9 | 0,35     | 0,71     |
| photo 500 h  | 46,6 | 7,1  | 32,0 | 14,3 | –   | –   | 0,22     | 0,44     |
| photo 1000 h | 56,3 | 3,9  | 30,9 | 5,7  | –   | –   | 0,12     | 0,18     |
| thermo 100 h | 45,0 | 17,1 | 8,8  | 22,9 | 6,2 | –   | 1,94     | 2,60     |
| thermo 500 h | 41,4 | 14,4 | 11,1 | 20,0 | 9,0 | 4,0 | 1,29     | 1,80     |

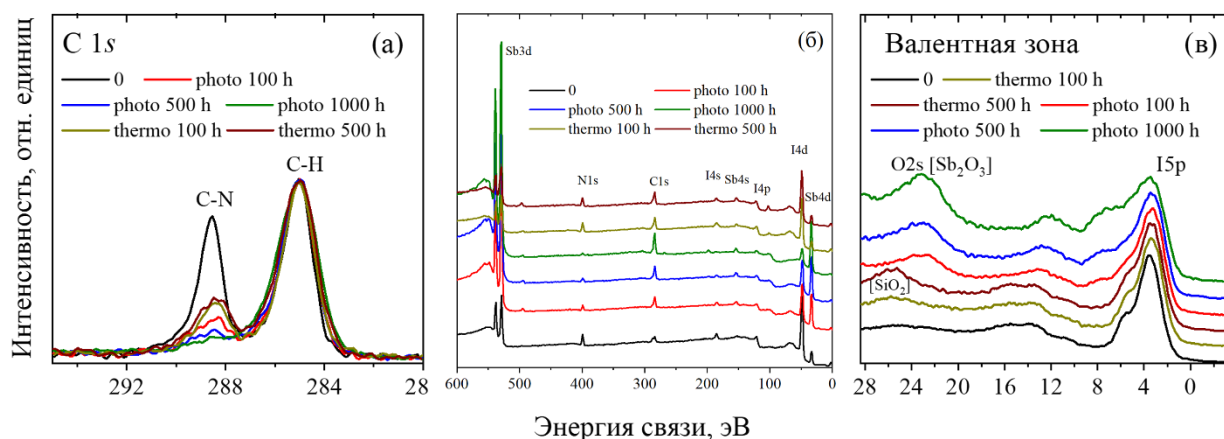


Рисунок 3.23 – РФЭС C 1s (а), обзорные (б) и VB (в) спектры перовскитов  $\text{FA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  после облучения светом и нагрева

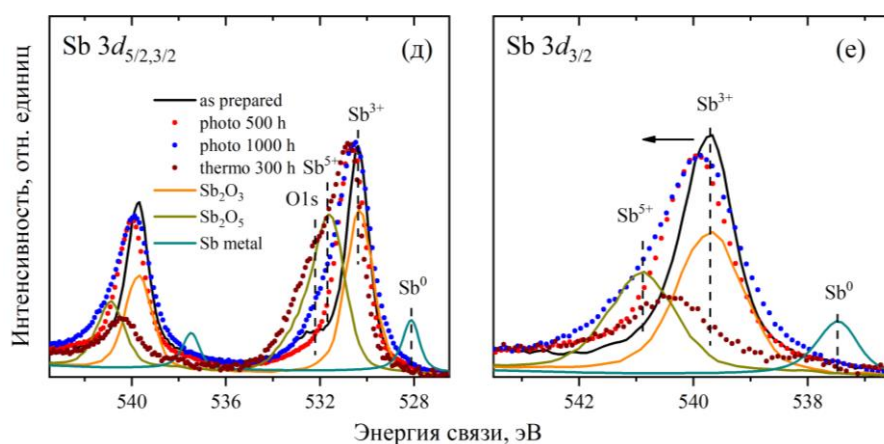


Рисунок 3.24 – РФЭС спектры Sb 3d<sub>5/2,3/2</sub> и O 1s (а) и Sb 3d<sub>3/2</sub> (б)  $\text{FA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  после облучения светом и нагрева (спектры оксидов и Sb взяты из [240, 279])

Из анализа Sb 3d (рисунок 3.24д) следует, что при фотооблучении наблюдается частичное окисление ионов сурьмы с образованием оксида  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Отжиг приводит к нарушению целостности слоя перовскита и образованию пустот, в результате чего появляется вклад от O 1s состояний, совпадающий по энергетическому положению со спектром подложки  $\text{SiO}_2$ . Как и в предыдущем случае, это подтверждается появлением кремния на поверхности отожженных перовскитов (таблица 3.9) и различным энергетическим положением O 2s-подзон в спектрах VB для облученного светом и отожжённого  $\text{FA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (рисунок 3.23в).

Учитывая, что анализ РФЭС  $\text{Sb } 3d_{5/2}$  спектров перовскита несколько затруднен из-за наложения  $\text{O } 1s$  линии, то обратим внимание на полосу  $\text{Sb } 3d_{3/2}$  (рисунок 3.24б), которая свободна от мешающих эффектов и может быть использована для анализа механизма деградации перовскитов на основе  $\text{Sb}$ . Как и в случае перовскитов на основе  $\text{Sn}$  и  $\text{Ge}$ , воздействие видимого света в  $\text{FA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  приводит к дырочному легированию и, соответственно, к образованию  $\text{Sb}^{5+}$  и, в связи с этим, к реализации тот же механизм деградации.

Детальные исследования рентгеновских фотоэлектронных спектров перовскитов на основе  $\text{Sb}$  с органическими катионами ( $\text{MA}$  и  $\text{FA}$ ) показали частичное фотохимическое окисление ионов  $\text{Sb}$  при воздействии видимого света. С другой стороны, при нагреве было обнаружено нарушение целостности слоя перовскита с органическими катионами с образованием пустот, через которые вклады стекла видны в спектрах  $\text{O } 1s$  и валентной зоны. При этом механизм деградации связан не только с разрушением органического катиона, но и с дырочным допированием сурьмы в паре  $\text{Sb(III)/Sb(V)}$ .

Обратим теперь внимание на перовскиты на основе висмута. Результаты измерений оптических спектров перовскита  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  до и после отжига и светового воздействия представлены на рисунке 3.25а. Как видно, заметное снижение оптического поглощения наблюдается после светового воздействия. Это означает, что происходит фотохимическая деградация  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_3$ .

Измерения обзорных спектров (рисунок 3.25б) показывают отсутствие каких-либо неконтролируемых примесей и обнаружены только компоненты гибридного перовскита ( $\text{C}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{I}$ ) и подложки ИТО ( $\text{In}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{O}$ ). Прежде всего следует отметить, что в отличие от свинцовых перовскитов в этом случае содержание азота в органическом катионе сохраняется до 1000 часов облучения (таблица 3.10) Это определенно подтверждает относительно умеренную фотохимическую деградацию перовскита висмута.

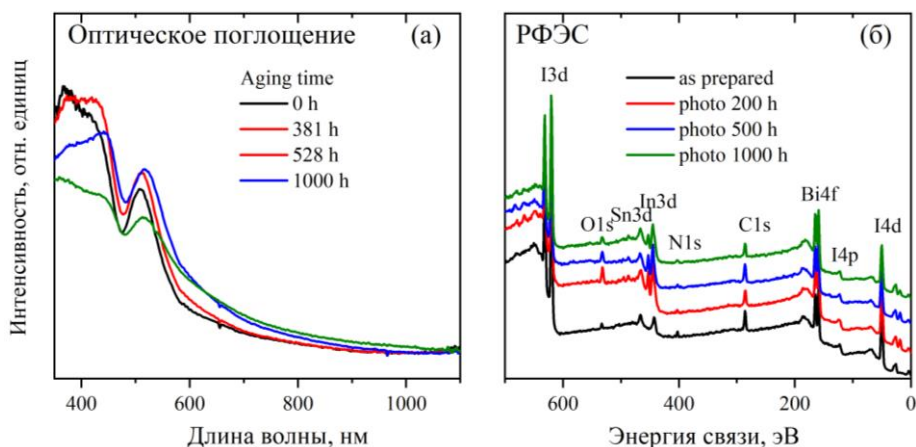


Рисунок 3.25 – Спектры оптического поглощения (а) и обзорные РФЭС спектры (б)  $\text{ITO/MA}_3\text{Bi}_2\text{I}$  после светового воздействия

Таблица 3.10 – Состав поверхности перовскитов  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  (в ат. %)

| $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ | C    | O    | N   | Bi   | I    | In  | Sn  |
|------------------------------------|------|------|-----|------|------|-----|-----|
| свежий                             | 54,1 | 6,6  | 7,4 | 8,0  | 23,9 | —   | —   |
| photo, 200 h                       | 41,3 | 11,9 | 5,7 | 11,2 | 22,8 | 4,8 | 0,3 |
| photo, 500 h                       | 51,3 | 16,1 | 3,8 | 7,1  | 16,2 | 5,0 | 0,5 |
| photo, 1000 h                      | 43,3 | 19,5 | 5,0 | 8,3  | 19,4 | 5,9 | 0,6 |

Спектры основных уровней представлены на рисунке 3.26. Спектры C 1s показывают наличие как связей C–H, так и связей C–N, характерных для метиламмония. Вклады связей C–N сохраняются вплоть до высоких доз облучения. Энергия связи РФЭС N 1s спектров также характерна для данного органического катиона и сохраняется при исследуемых временах воздействия. Спектры Bi 4f и I 3d основных уровней, показывают, что после светового облучения сохраняются валентные состояния металла ( $\text{Bi}^{3+}$ ) и галогена (I). С другой стороны, при высоких дозах облучения вклад фазы  $\text{Bi}^0$  увеличивается, что видно в спектрах Bi 4f (рисунок 3.26г) и VB (рисунок 3.27а).

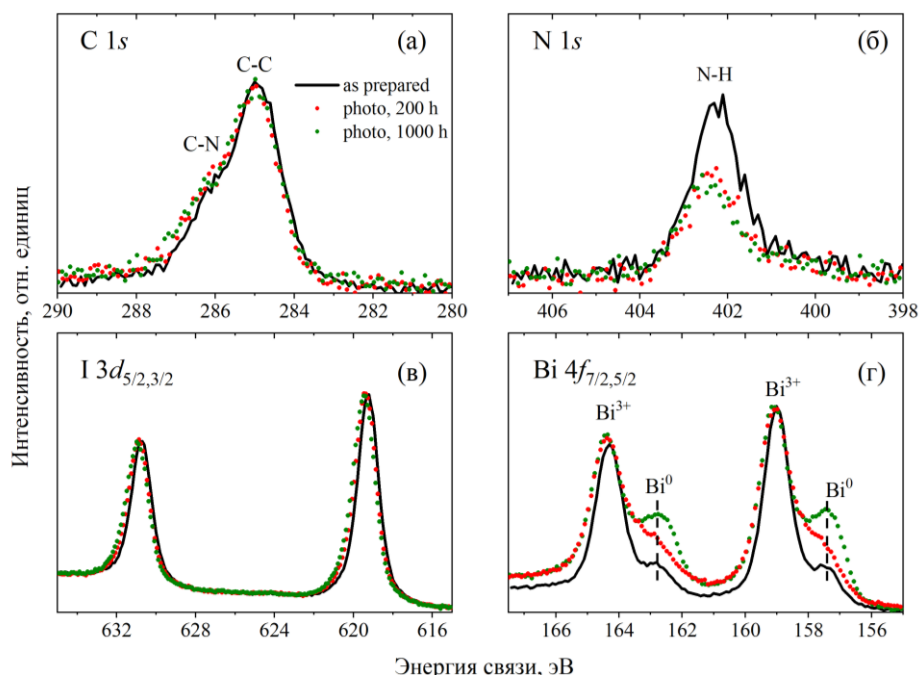


Рисунок 3.26 – РФЭС спектры C 1s (а), N 1s (б), I 3d (в) и Bi 4f (г) образцов ИТО/МА<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> до и после облучения светом

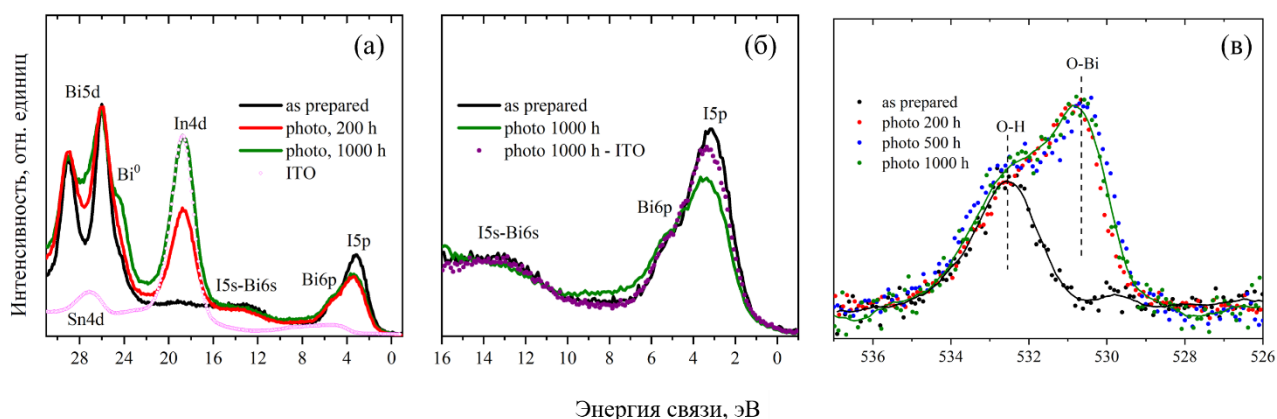


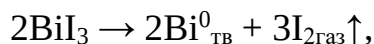
Рисунок 3.27 – РФЭС VB спектры МА<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> до и после облучения светом в диапазоне энергий 0-29 эВ (а) и 0-16 эВ (б), O 1s спектры (в)

Возвращаясь снова к данным, приведенным в таблице 3.10, отметим, что малые времена воздействия приводят к систематическому увеличению содержания компонентов ИТО в поверхностном слое перовскита висмута, скорее всего, за счет миграции ионов In, Sn и O. Особый интерес в этом отношении представляет миграция ионов кислорода и их взаимодействие с висмутом, поскольку считается, что окисление висмута и образование Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и BiOI благоприятны для обеспечения воздушной стабильности перовскита



висмута. Измеренные O 1s спектры (рисунок 3.27в) показывают, что если в свежеприготовленных образцах перовскита на поверхности фиксируется только кислород O–H, то после облучения видимым светом появляется кислород второго типа, химически связанный с висмутом (O–Bi).

По аналогии с общепринятым механизмом деградации перовскита свинца можно записать:



Поскольку наблюдается лишь умеренная деградация перовскита висмута, можно предположить, что при воздействии видимого света на  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  происходит лишь частичная фотохимическая деградация, продуктами которой могут быть  $\text{BiI}_3$ ,  $\text{Bi}^0$  и  $\text{BiOI}$ . Однако-спектры остовных уровней Bi 4f и I 3d не могут быть использованы для обнаружения выделения фазы  $\text{BiI}_3$  из-за одинакового зарядового состояния атомов висмута и йода в соединениях  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  и  $\text{BiI}_3$ . Тем не менее обнаружение металлического висмута как продукта частичного разложения перовскита предполагает образование трийодида висмута в результате фотохимического разложения.

Рассмотрим теперь возможность определения фазы  $\text{BiI}_3$  как продукта разложения по рентгеновским фотоэлектронным спектрам валентной полосы, отражающим (с точностью до разности сечений фотоионизации атомов) распределение полной плотности электронные состояния и, следовательно, могут быть непосредственно сопоставлены с результатами моделирования DFT. Расчеты DFT для  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  и  $\text{BiI}_3$ , приведенные на рисунке 3.28а, показывают аналогичное энергетическое распределение полной плотности состояний для обоих соединений и близкие относительные веса удвоенной полной плотности электронных состояний  $2\text{BiI}_3$  к таковым для перовскита  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ .

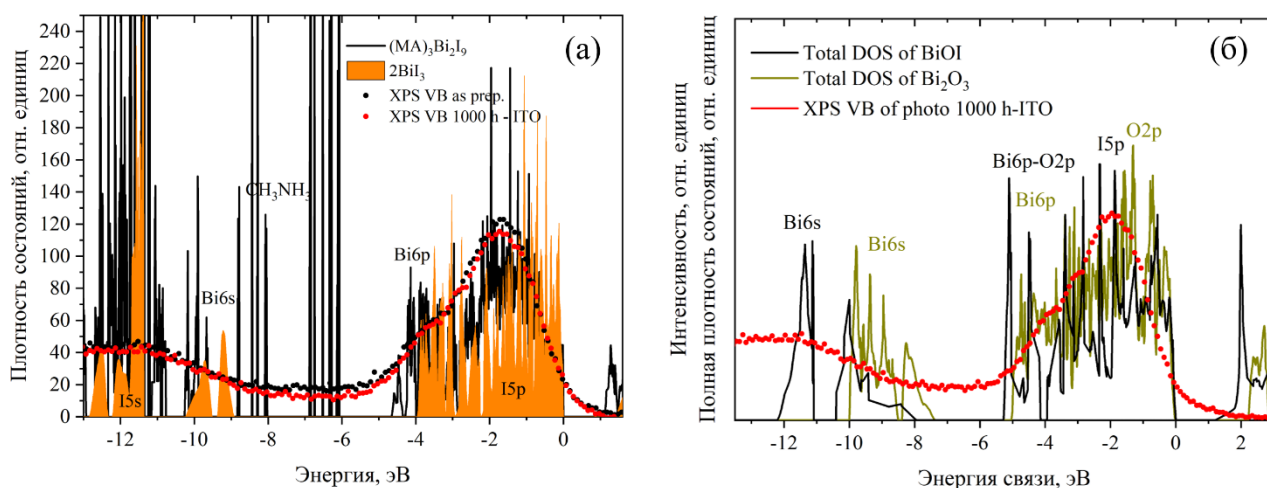


Рисунок 3.28 – Сравнение расчетной полной плотности состояний  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  и  $\text{BiI}_3$  с РФЭС VB спектрами  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  до и после облучения (а); сравнение РФЭС VB спектров состаренного  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  с расчётами DFT для  $\text{BiOI}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (б)

На рисунке 3.27а показаны измеренные спектры VB перовскита висмута до и после облучения светом, нормированные на интенсивность  $5d$  линии  $\text{Bi}$ . Это сравнение выявило, в соответствии с измерениями  $\text{Bi } 4f$  спектров (рисунок 3.26г), появление вклада  $\text{Bi}^0$  при высоких дозах облучения. Тем не менее определенное снижение относительной интенсивности основного максимума валентной зоны, связанного с  $\text{I } 5p$  состояниями, определенно наблюдается при больших временах облучения. В соответствии с данными, представленными на рисунке 3.27а, в спектрах видны вклады от подложки ИТО (линия  $\text{In } 4d$ ). Для облученного в течение длительных времен перовскита висмута эти вклады оказались достаточно большими и без их учета сравнение относительных интенсивностей основных валентных полос РФЭС было бы некорректным. На рисунке 3.27б вклад специально измеренного спектра валентной полосы ИТО вычтен из спектра  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ , облученного 1000 ч. С учетом указанного снижения интенсивности нормировка спектра РФЭС VB на интенсивность  $5d$  линии  $\text{Bi}$  не показала существенных изменений по сравнению со спектром свежеприготовленного образца. Таким образом, результаты измерений спектров РФЭС VB подтверждают расчетные данные DFT и показывают, что в случае перовскита висмута ни основные уровни, ни

спектры валентной зоны не могут быть использованы для определения вклада  $\text{BiI}_3$  как продукта фотохимической деградации. С другой стороны, спектры  $\text{Bi } 4f$  и  $\text{VB}$  последовательно и достоверно демонстрируют выделение металла при длительных временах облучения.

Рассмотрим теперь возможность образования окисленного висмута как вторичного продукта фотохимической деструкции  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ , обусловленной миграцией ионов кислорода с подложки ИТО под действием света и последующим их химическим взаимодействием с трийодидом висмута. Обычно в результате взаимодействия  $\text{Bi-O}$  предполагают образование не только оксидиода висмута ( $\text{BiOI}$ ), но и оксида висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), и, в связи с этим, рассмотрим возможности РФЭС спектров для разделение этих фаз.

С этой целью мы сравнили спектры валентной полосы перовскита висмута  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  после облучения (1000 ч) и результаты расчетов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{BiOI}$  методом DFT (рисунок 3.28б). Сравнение показывает, что если распределение полной плотности занятых электронных состояний в области 0-5,5 эВ с определяющими вкладами состояний  $\text{I } 5p - \text{Bi } 5p - \text{O } 2p$  для  $\text{BiOI}$  и  $\text{O } 2p - \text{Bi } 6p$  для  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  очень близко, то в области энергий 7-12 эВ, где сосредоточены  $6s$  состояния  $\text{Bi}$ , наблюдаются определенные отличия эксперимента от теоретических расчетов. Эксперимент однозначно показывает, что низкоэнергетический пик состаренного  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  в спектре  $\text{VB}$  гораздо лучше соответствует теоретическому распределению  $6s$  состояний  $\text{Bi}$  в  $\text{BiOI}$ , чем в  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, все изученные галогенидные перовскиты можно условно разделить на три группы. К первой группе относятся перовскиты на основе  $\text{Pb}$  ( $\text{APbX}_3$ ) с метавалентной химической связью – промежуточной между металлической и ионно-ковалентной связью, дающей два возможных продукта распада –  $\text{PbX}_2$  и  $\text{Pb}^0$ . Ко второй группе относятся перовскиты  $\text{ASnX}_3$ ,  $\text{AGeX}_3$  и  $\text{A}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$  со степенью окисления (2+) или (3+), деградация которых сопровождается дырочным легированием с образованием ионов (4+) и (5+), соответственно. Долгое время считалось, что образование этих видов с высокой степенью окисления является результатом воздействия влаги,

воздуха или миграции ионов кислорода из подложек, что также возможно, судя по данным РФЭС. Однако эксперименты по воздействию света и тепла, проведенные на капсулированных образцах, позволили объяснить наблюдаемые изменения РФЭС спектров перовскитов  $ASnX_3$ ,  $AGeX_3$  и  $A_3Sb_2X_9$  дырочным легированием. И, наконец, третью группу представляют перовскиты  $A_3Bi_2X_9$ , для которых трехвалентное состояние атомов металла ( $Bi^{3+}$ ) оказалось чрезвычайно устойчивым к теплу и свету, а наблюдаемая деградация связана с высвобождением атомов металла ( $Bi^0$ ).

### 3.5 Выводы по главе 3

1. Методом РФЭС исследованы галогенидные перовскиты  $ABX_3$  (где  $A$  – MA, FA или Cs;  $B$  – Pb или Sn;  $X$  – Br или I). Из этих данных извлечены энергии связи ( $\mu$ ) и ширина пиков РФЭС ( $\sigma_{int}$ ). Со ссылкой на литературные исследования, изучающие химическую связь с использованием рассчитанного переноса заряда  $Q$  и распределения заряда  $\delta$  между парами атомов, предложено феноменологическое линейное преобразование от ( $\mu$ ,  $\sigma_{int}$ ) в ( $Q$ ,  $\delta$ ), позволяющее визуализировать характер химической связи по числу переданных и обобществленных электронов. Эти результаты подтверждают предыдущее предположение о том, что связи Pb–X и Sn–X являются метавалентными или электрон-дефицитными многоцентровыми; однако полученные данные дополнительно предполагают, что реальные эффекты, например вакансии йода, в этих материалах имеют тенденцию усиливать металлический характер связи Pb–X в  $APbX_3$  и ковалентный характер связи Sn–X в  $ASnX_3$ . Эта модель позволяет идентифицировать наблюдаемые изменения в РФЭС спектрах после деградации образца, химического легирования, работы устройства и т. д. с точки зрения изменений усреднённого типа связи. Результаты представлены на 3<sup>rd</sup> Sino-Russia Forum on Science and Technology (Харбин, Китай, 2023), и 4<sup>th</sup> School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics HOPE-PV (Москва, 2023) в виде приглашенных докладов.

2. Далее была проанализирована возможность применения РФЭС для исследования метавалентной связи в термоэлектрических халькогенидах

(SnTe, PbTe, PbS). Сравнение Sn 3*d* и Pb 4*f* спектров халькогенидов со спектрами чистых металлов (Sn и Pb) и эталонных ионно-ковалентных соединений (SnSe, SnSe<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub>) показало, что их энергии связи находятся между значениями для чистых металлов и эталонных соединений, что указывает на «ослабленный» перенос заряда металл-халькоген и образование «зарождающихся» металлических связей по сравнению с таковым в ионно-ковалентных и ионных соединениях. Эти данные экспериментально подтверждают концепцию метавалентной химической связи в термоэлектрических халькогенидах.

3. Проведено систематическое исследование РФЭС спектров APbX<sub>3</sub> перовскитов с анионным и катионным замещением после облучения солнечным светом и нагрева. При дальнейшем сопоставлении спектров валентной зоны облученных и отожженных перовскитов с DFT-расчетами соединений MAPbI<sub>3</sub> и PbI<sub>2</sub> выявлено систематическое уменьшение вклада состояний I 5*p*, что позволяет определить соответствующий порог фото- и терморазрушения гибридных перовскитов с образованием PbX<sub>2</sub>. Кроме того, обнаружено, что отжиг гибридного перовскита является более сильным фактором разложения, чем видимый свет. Это может быть связано с тем, что релаксация тепловых возбуждений системы осуществляется только фононами (которые являются безызлучательными физическими процессами). С другой стороны, при фотовозбуждении наряду с безызлучательными процессами происходят преимущественно излучательные процессы, упруго или неупруго отводящие большую часть внешней энергии от системы, уменьшая влияние на деградацию перовскита. Результаты опубликованы в работах [41, 97, 222, 259, 271, 280, 281, 282].

4. Показано, что использование полного набора РФЭС спектров (обзорных, остовных уровней, валентной зоны, поверхностных концентраций) является эффективным подходом для составления полной картины, отражающей процесс разложения перовскитов галогенидов свинца под воздействием света и тепла. Кроме того, это позволило глубже понять наблюдаемые изменения различных локальных характеристик химической

связи (C–N, Pb–I и Pb–Br) в процессе светового или теплового старения. Впервые обнаружен фотолиз  $\text{PbI}_2$  до  $\text{Pb}^0$  в полностью неорганическом перовските  $\text{CsPbI}_3$ . Результаты опубликованы в работах [107, 109, 135, 280, 283, 284].

5. В качестве развития предложенная методика применена к анализу механизма термического и фотохимического старения перовскитов  $\text{ABX}_3$  и  $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$  ( $A$  – MA, FA, Cs;  $B$  – Pb, Sn, Ge, Sb, Bi;  $X$  – I, Br) в отсутствие окисления металлов. Установлено, что для перовскита  $\text{APbI}_3$  энергии связи Pb  $4f$  занимают промежуточное положение между металлом и  $\text{PbI}_2$ , а деградация проходит по механизму:  $\text{APbI}_3 \rightarrow \text{AI} + \text{PbI}_2$  с последующим разложением  $\text{PbI}_2 \rightarrow \text{Pb}^0 + \text{I}_{2\text{газ}} \uparrow$ . Для перовскитов  $\text{ASnI}_3$ ,  $\text{CsGeX}_3$  и  $\text{A}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  спектры Sn  $3d$ , Ge  $3d$  и Sb  $3d$  свежеприготовленных перовскитов имеют те же энергии связи, что и для  $\text{SnI}_2$ ,  $\text{GeI}_2$  и  $\text{SbI}_3$ , и деградация приводит к «самодопированию» дырками с образованием  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  и  $\text{Sb}^{5+}$ , соответственно. В облученных перовскитах  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  состояния  $\text{Bi}^{3+}$  спектры Bi  $4f$  имеют те же энергии связи, что и в  $\text{BiI}_3$ , а в РФЭС фиксируется только конечный результат частичного распада  $\text{Bi}^0$ . Результаты опубликованы в работах [55, 285, 286].

Все представленные в главе результаты получены автором лично, интерпретация производилась совместно с научным консультантом.

## ГЛАВА 4 ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТАХ ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ И РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

### 4.1 Методика определения некоординированного свинца и подавление вакансий йода в галогенидных перовскитах

Как показано в параграфе 3.1 образующиеся дефекты в реальных галогенидных перовскитах сильно влияют на существование метавалентной связи и, как следствие, время жизни носителей заряда и эффективность преобразования солнечного света в устройствах на их основе. Снижение степени дефицита галогенидов повышает эффективность и стабильность перовскитов. Было предложено несколько стратегий для эффективного заполнения или подавления образования вакансий йода [287, 288]. Например, включение избытка йодид-ионов в раствор органического катиона позволило компенсировать потери галогенид-анионов на стадии термообработки и уменьшить количество вакансий йода в слое перовскита [289]. Другим эффективным способом подавления йодидных вакансий и пассивации многовакансионных дефектов является использование некоторого количества галогенидов щелочных металлов или аммония путем образования водородных связей [290], ионных связей [291] или релаксации деформаций решетки [292]. Будем отталкиваться от гипотезы формирования некоординированных ионов  $Pb^{2+}$  (рисунок 4.1), которые имеют суммарный положительный заряд, который способствует образованию связей с молекулами, богатыми электронами, и считаются основными источниками электронных ловушек. Большой интерес для контроля пассивации таких дефектов представляет разработка прямых методов идентификации некоординированного свинца в галогенидных перовскитах. В данном параграфе сделана попытка, во-первых, разработать надежный метод подтверждения подавления йодидных вакансий в перовскитах путем изучения особенностей локальных связей свинец–йод, а, во-вторых, рассмотреть возможность применения различных добавок для подавления йодидных вакансий и пассивации некоординированного свинца.

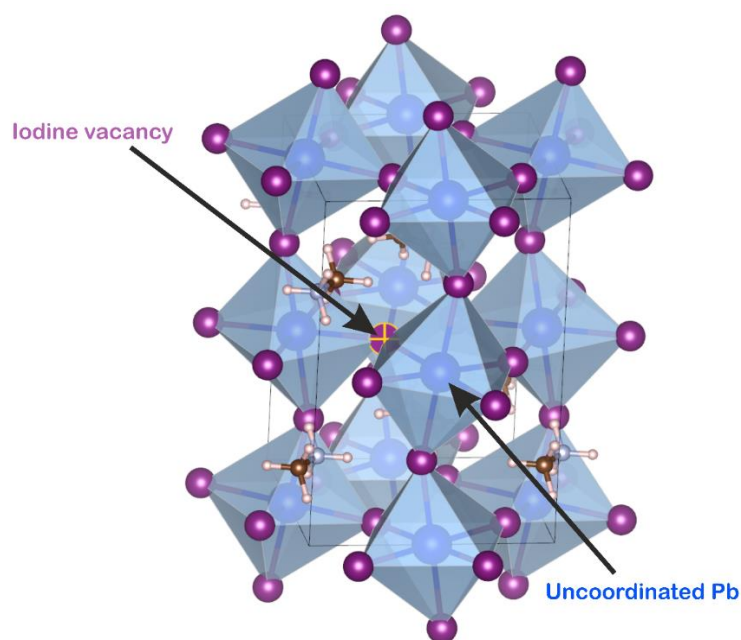


Рисунок 4.1 – Кристаллическая структура перовскита  $\text{MAPbI}_3$  с вакансией йода и недокоординированным Pb. «Недокоординированный свинец» — это полиэдр  $[\text{PbI}_5]$  и вакансия йода

Прежде всего нам необходимо определить, как наличие вакансий йода проявляется в РФЭС спектрах. В качестве йододефицитного перовскита был выбран перовскит  $\text{MAPbI}_3$ , полученный из раствора, который имел йодидные вакансии и соотношение атомных концентраций йода к свинцу (I:Pb) равное 2,5. Вторым контрольным образцом был перовскит  $\text{MAPbI}_3$ , приготовленный с избытком  $\text{PbI}_2$  и имеющий соотношение I:Pb равное 3,25. Результаты измерений Pb  $4f_{7/2}$  и I  $3d$  спектров этих двух перовскитов и их сравнение со спектрами эталонных образцов ( $\text{PbI}_2$  и металлический Pb) представлены на рисунке 4.2.

Заполнение такого большого количества йодидных вакансий (около 17%) должно повлиять на локальные связи свинец–йод. Как видно, спектры двух перовскитов существенно различаются из-за наличия низкоэнергетического вклада в области энергий 137-138 эВ в спектре йододефицитного перовскита. Можно предположить, что этот вклад обусловлен изменением ближайшего окружения атомов свинца за счет появления дефицитных по йоду  $[\text{PbI}_5]$  октаэдров и, соответственно,



недокоординированного  $\text{Pb}^{2+}$ . Сужение низкоэнергетической части спектра обусловлено изменением координационного окружения атомов свинца вследствие заполнения галогенидных вакансий избыточным  $\text{PbI}_2$ .

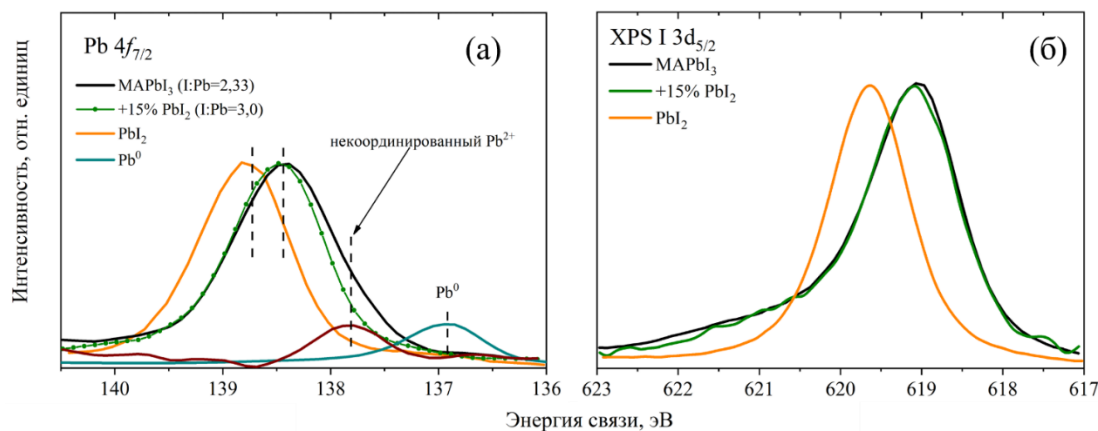


Рисунок 4.2 – РФЭС  $\text{Pb } 4f_{7/2}$  спектры йододефицитного  $\text{MAPbI}_3$  (I:Pb=2,50) и с избытком  $\text{PbI}_2$  (I:Pb=3,25)

Разница между спектрами двух образцов даёт энергию связи ( $E \sim 137,8$  эВ) неполностью координированного  $\text{Pb}^{2+}$  в решетке перовскита, который представляет собой атомы свинца с неполностью насыщенными связями  $\text{Pb-I}$  из-за присутствия вакансии йода. Так, координированные атомы свинца в решетке перовскита имеют  $\sim 138,4$  эВ, неполностью координированные атомы свинца (некоординированный  $\text{Pb}^{2+}$ ) с энергией связи  $\sim 137,4\text{--}137,8$  эВ и продукты распада: атомы металла ( $\text{Pb}^0$ ) с энергией связи 136,9 эВ и атомы свинца в  $\text{PbI}_2$  с энергией связи 138,7 эВ.

Отметим, что в спектрах  $\text{I } 3d$  подобные изменения отсутствуют. Данное поведение ожидаемо, так как с точки зрения атомов йода их координация со свинцом остается полной, а образование вакансий по свинцу энергетически невыгодно (см. раздел 3.3). Вторая координационная сфера оказывает пренебрежимо малое влияние, поэтому вакансии по йоду не проявляются в спектрах.

Рассмотрим теперь, как будет проявляться пассивация галогенидных вакансий в перовскитах органическими молекулами (так называемыми мягкими основаниями Льюиса) и, соответственно, недокоординированного свинца в РФЭС  $\text{Pb } 4f$  спектрах. Для этой цели были выбраны перовскиты

MAPbI<sub>3</sub>, пассивированные известными органическими молекулами: два слоя для транспорта заряда, поверх которых формировался перовскит (РТАА, РСВМ), два молекулярных модификатора (иодид N,N,N-триметилфениламмония (ТМРА) и иодид n-тетрадециламмония (ТДА)), а также два модификатора, содержащих другие галогениды (2,3,8,9,14,15-гексафтордихинаксолино[2,3-а:2',3'-с]феназин (с-НАТНА-F6) и теофиллин гидрохлорид (ThPhy-Cl)). Результаты измерения их Pb 4f спектров и их сравнение со спектром немодифицированного перовскита MAPbI<sub>3</sub> представлены на рисунке 4.3. Это сравнение наглядно показывает, что, как и в предыдущем случае, пассивация перовскита MAPbI<sub>3</sub> органическими молекулами приводит к сужению РФЭС Pb 4f спектра за счет низкоэнергетической части в области энергий ~137,8 эВ, где предполагается наличие вклада некоординированного свинца (Pb<sup>2+</sup>). Отметим, что пассивация перовскита MAPbI<sub>3</sub> этими органическими молекулами сопровождается увеличением отношения I:Pb с 2,33 до 2,52-2,76, что прямо указывает на заполнение йодидных вакансий и подтверждает связь этого эффекта с пассивацией некоординированного свинца.

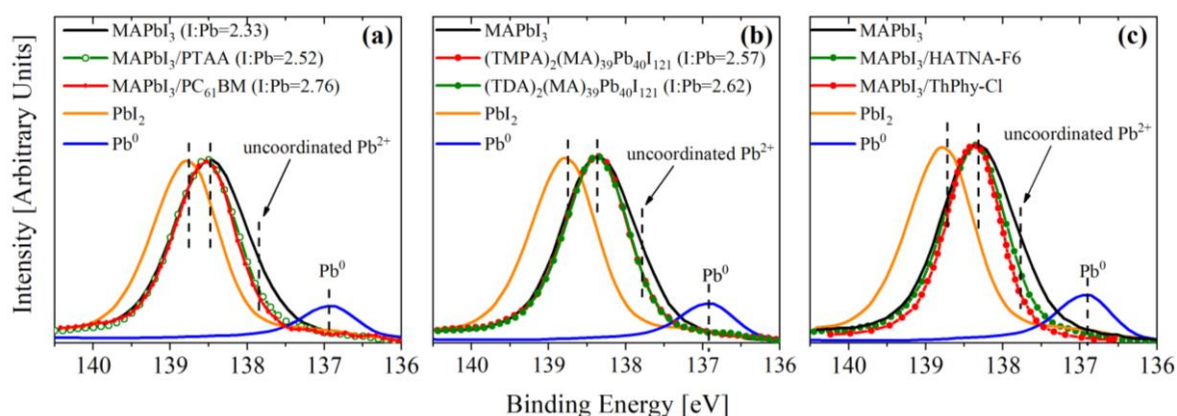


Рисунок 4.3 – РФЭС Pb 4f<sub>7/2</sub> спектры MAPbI<sub>3</sub>, MAPbI<sub>3</sub>/РТАА и MAPbI<sub>3</sub>/РС<sub>61</sub>ВМ (а), ТМРА и ТДА (б), MAPbI<sub>3</sub>/НАТНА-F6 и MAPbI<sub>3</sub>/ThPhy-Cl (в) в сравнении со спектрами PbI<sub>2</sub> и чистого металла (Pb<sup>0</sup>)

Можно предположить следующий механизм пассивации вакансий йода. Введение молекулярных модификаторов в раствор способствует последующей кристаллизации перовскитной пленки за счет снижения

количества дефектов, формирующихся в процессе кристаллизации. Это, в свою очередь, приводит к изменению соотношения I:Pb и отражается в спектрах Pb 4*f*. Важно отметить, что наиболее вероятным местом локализации дефектов типа недокоординированного свинца являются поверхность и границы зерен, которые преимущественно и исследуются методом РФЭС.

Ключевым аспектом является то, что РТАА и РСВМ, часто используемые в качестве зарядово-транспортных слоев, взаимодействуют с поверхностью перовскита и оказывают положительное влияние на его структуру, пассивируя дефекты, хотя в данном случае корректнее говорить об улучшении кристалличности перовскитной пленки и снижении её дефектности при кристаллизации на подложках РТАА и РСВМ. Это может приводить как к повышению термической и фотохимической стабильности таких интерфейсов, так и к улучшению переноса заряда между перовскитом и транспортным слоем.

В заключение данного параграфа рассмотрим пассивацию недокоординированного свинца в йододефицитных перовскитах легированием металлами. Перейдем к рассмотрению влияния жестких оснований Льюиса (металлов) на пассивацию дефектов в перовските  $\text{MAPbI}_3$  (рис. 3–4). В качестве допантов были выбраны металлы с относительно большими ионными радиусами:  $\text{Ca}^{2+}$  (1,19 Å),  $\text{Ba}^{2+}$  (1,35 Å),  $\text{Ag}^+$  (1,15 Å) [293]. Данные, представленные на рисунке 4.4, демонстрируют сужение низкоэнергетической области Pb 4*f* спектров в области энергии связи ~137.8 эВ для всех допантов при концентрации 10%, тогда как при более низком содержании (1–5%) изменения отсутствуют по сравнению со спектром нелегированного перовскита. Можно заключить, что при концентрации металлических допантов (Ca, Ba, Ag) 10% происходит пассивация некоординированного свинца на границах зерен и поверхности, а также частичное заполнение вакансий иодида. Как показано в работе [294], при низких концентрациях металлических допантов (1–5%) они могут внедряться в перовскитную решетку с замещением координированных атомов свинца, тогда как при высоких концентрациях локализуются на границах зерен и

пассивируют недокоординированный свинец. Кроме того, спектры остоного уровня йода указывают на формирование бинарных иодидов металлов на поверхности образцов. Учитывая, что свинец входит в состав перовскитной структуры, такое поведение спектров йода может свидетельствовать об образовании «покрытия» из бинарных иодидов допанта при высоких концентрациях замещающих металлов.

С другой стороны, легирование перовскита  $\text{MAPbI}_3$  металлами с малыми ионными радиусами –  $\text{Mn}^{2+}$  (0,83 Å),  $\text{Fe}^{2+}$  (0,78 Å),  $\text{Cu}^+$  (0,77 Å) – не приводит к каким-либо изменениям в  $\text{Pb } 4f$  спектрах во всем исследованном диапазоне концентраций (рисунок 4.4). Вероятно, это связано с тем, что такие допаны не замещают координированные атомы свинца и не накапливаются на границах зерен, а занимают междоузельные позиции [295].

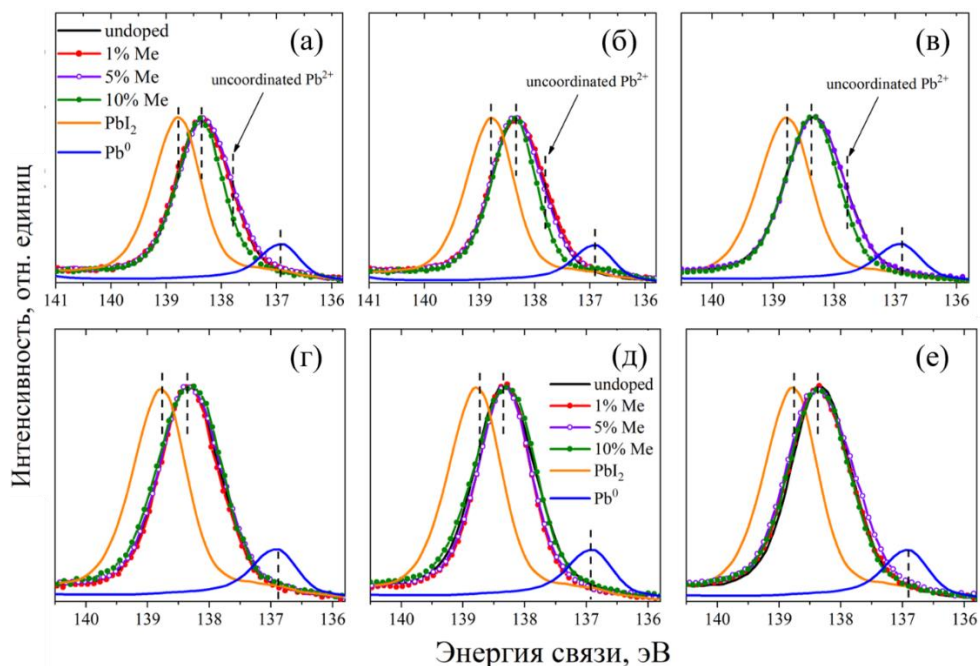


Рисунок 4.4 – Эффект пассивации ненасыщенных связей  $\text{Pb-I}$  в плёнках  $\text{MAPbI}_3$  при взаимодействии с «твёрдыми основаниями Льюиса:  $\text{CaI}_2$  (а),  $\text{BaI}_2$  (б) и  $\text{AgI}$  (в); эффект введения переходных  $3d$ -металлов: (г)  $\text{Mn}^{2+}$ , (д)  $\text{Fe}^{2+}$  и (е)  $\text{Cu}^+$

Таким образом, на основе проведенных исследований можно предложить новый метод обнаружения некоординированного  $\text{Pb}^{2+}$  в перовскитах, который может быть полезен при анализе степени пассивации

вакансий йода. Пассивация недокоординированных ионов  $Pb^{2+}$  в галогенидных перовскитах очень важна, поскольку она не только подавляет безызлучательную рекомбинацию, но и предотвращает образование новых дефектов. До сих пор для решения этой проблемы используются малые молекулы, имеющие в своей структуре свободную неподелённую пару электронов, т.е. основную характеристику Льюиса, для пассивации галогенидных вакансий. На наш взгляд, для эффективной пассивации таких дефектов и частичной замены токсичного свинца представляет интерес более простой способ использования частичной замены недокоординированного свинца путем его легирования щелочноземельными и благородными металлами.

## **4.2 Дырочное легирование гибридных перовскитов**

### **4.2.1 Самодопирование при введении германия**

Базовые принципы использования РФЭС для исследования легирования галогенидных перовскитов можно сформулировать следующим образом. Во-первых, необходимо измерять обзорные спектры для исключения неконтролируемых примесей и подтверждения внедрения допанта в перовскитную решетку. Во-вторых, требуются измерения спектров остовных уровней допанта с высоким энергетическим разрешением для определения их зарядового состояния. В-третьих, нужен анализ отклика ближайших атомов свинца на введение примеси и сравнение со спектрами референсных соединений. В случае внедрения легко окисляемых примесей (например, свинца или олова) необходимо также контролировать возможность окисления путем измерения спектров O 1s. Следуя этим принципам, было проведено РФЭС исследование систем  $MAPb_{1-x}Me_xI_3$  ( $Me = Ge, Ca, Sr, Ba, Eu$ ;  $x = 0,01-0,20$ ). Можно заключить, что были изучены системы с частичным замещением  $ns^2$  ионами, щелочноземельными металлами и редкоземельными элементами. В данном параграфе сформулированы результаты изучения влияния внедрения Ge на структуру перовскита  $MAPbI_3$ , которые в целом характерны

и для других перовскитов и допантов со схожими свойствами (Sn). Результаты представлены на рисунках 4.5 и 4.6 и в таблице 4.1.

Измерения обзорных спектров (рисунок 4.5а) показали отсутствие неконтролируемых примесей и последовательное увеличение интенсивности Оже-линий Ge LMM с ростом содержания германия. Определенный поверхностный состав демонстрирует согласованное увеличение концентрации германия и рост соотношения I:Pb, что подтверждает частичное замещение свинца допантом в исследуемых образцах. Рост соотношения I:Pb при легировании также наблюдается в VB спектрах, нормированных на интенсивность пика I 5p (рисунок 4.5б).

Таблица 4.1 – Поверхностный состав образцов, легированных Ge (в ат. %)

| Образец              | C    | O    | N   | Pb  | I    | Si  | K   | Ge   | I:Pb | I:(Pb+Ge) |
|----------------------|------|------|-----|-----|------|-----|-----|------|------|-----------|
| MAPbI <sub>3</sub>   | 45,9 | 9,2  | 6,6 | 9,8 | 22,9 | 5,6 | –   | –    | 2,34 | 2,34      |
| 1% Ge <sup>2+</sup>  | 41,9 | 13,6 | 6,7 | 9,6 | 22,0 | 5,8 | –   | 0,4  | 2,29 | 2,20      |
| 5% Ge <sup>2+</sup>  | 40,7 | 15,9 | 5,3 | 7,6 | 19,5 | 6,0 | –   | 5,0  | 2,56 | 1,55      |
| 10% Ge <sup>2+</sup> | 38,2 | 19,8 | 4,9 | 3,5 | 14,5 | 5,2 | 3,8 | 10,2 | 4,14 | 1,05      |
| 20% Ge <sup>2+</sup> | 42,0 | 22,8 | 4,5 | 3,2 | 12,1 | 5,7 | 1,0 | 17,0 | 3,78 | 0,60      |

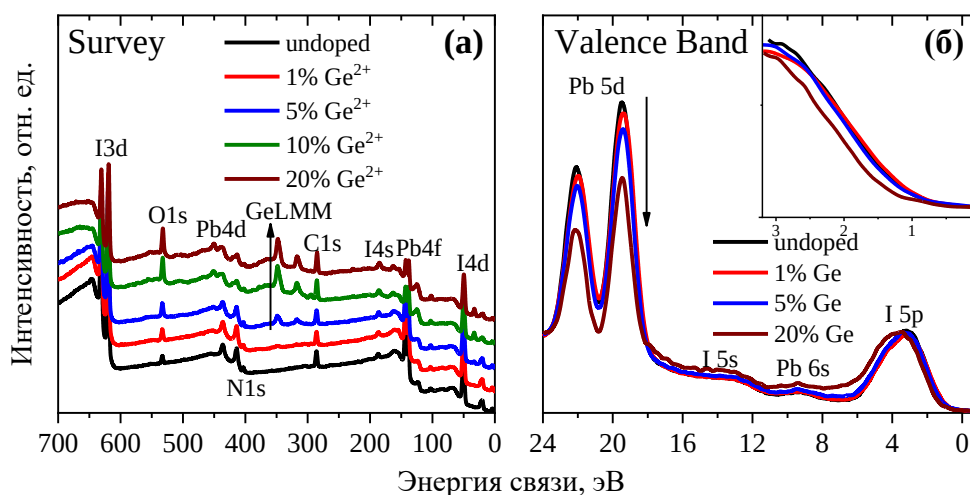


Рисунок 4.5 – Обзорные спектры XPS (а) и спектры валентной зоны (б) Ge-легированного MAPbI<sub>3</sub>

Pb 4*f* спектры MAPbI<sub>3</sub> легированного Ge и их сравнение со спектрами PbI<sub>2</sub> и Pb<sup>0</sup> (рисунок 4.6а) не выявили признаков основных продуктов разложения перовскита, что согласуется с выводом о внедрении германия в перовскитную решетку. Наблюдаемое сужение линии Pb 4*f*<sub>7/2</sub> для образцов с 10% и 20% Ge может быть связано с увеличением расстояния Pb–Pb из-за замещения допантом и, как следствие, уменьшением перекрытия 4*f* волновых функций соседних атомов Pb. С другой стороны, дефекты типа недокоординированного свинца ([PbI<sub>5</sub>] на поверхности зерен перовскита) могут пассивироваться при внедрении элементов, предоставляющих дополнительные электронные пары.

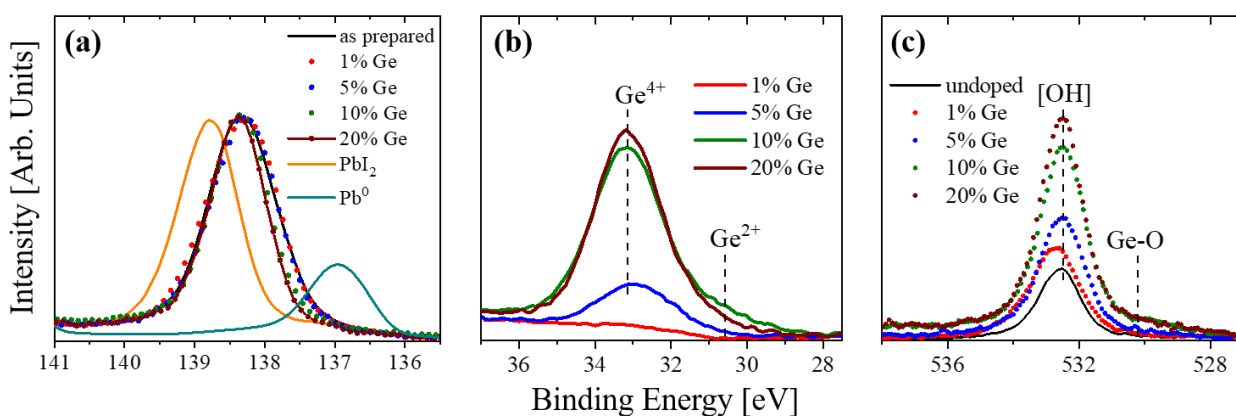


Рисунок 4.6 – РФЭС спектры (а) Pb 4*f*<sub>7/2</sub>, (б) Ge 3*d* и (с) O 1*s* MAPb<sub>1-x</sub>Me<sub>x</sub>I<sub>3</sub>

Резкое снижение соотношения I:(Pb+Ge) для образцов с высоким содержанием германия (таблица 4.1) позволяет предположить, что при высоких концентрациях германий не внедряется в решетку, а остается на поверхности. Таким образом, на поверхности зерен перовскита может формироваться слой GeI<sub>2</sub>, пассивирующий недокоординированный свинец. Это косвенно подтверждается сдвигом края валентной зоны для образца с 20 % Ge (вставка на рисунке 4.5б). По-видимому, в данном случае сдвиг обусловлен образованием бинарного иодида GeI<sub>2</sub>, который имеет большую ширину запрещенной зоны по сравнению с MAPbI<sub>3</sub> (2.59 эВ [296] против 1.55 эВ [297]). Незначительный сдвиг краев VB при низких концентрациях Ge вызван перестройкой электронных уровней при внедрении ионов Ge<sup>2+</sup> в

перовскитную решетку. На основании этих данных для последующих экспериментов были выбраны более низкие концентрации германия.

Наиболее интересным аспектом РФЭС является определение зарядового состояния внедренного германия, которое анализировалось на основе Ge 3d спектров (рисунок 4.6b). Энергетическое положение этих спектров в основном соответствует тетравалентному германию, хотя присутствует и незначительный вклад  $\text{Ge}^{2+}$  [286]. Согласно спектру O 1s (рисунок 4.6с), спектры кислорода не показали наличия химических связей Ge–O, а лишь вклад адсорбированного кислорода и OH<sup>–</sup>-групп. Таким образом, РФЭС измерения подтвердили, что частичное изовалентное замещение ( $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ge}^{2+}$ ) в перовските  $\text{MAPbI}_3$  приводит к появлению  $\text{Ge}^{4+}$ , что соответствует дырочному легированию.

Перовскиты на основе Sn и Ge обладают меньшими энергиями ионизации по сравнению со свинцовыми аналогами [298] из-за ослабленного спин-орбитального взаимодействия. DFT расчеты показывают, что вакансии Sn и Ge в таких перовскитах достаточно стабильны [29]. В условиях избытка этих допантов происходит окисление  $\text{Ge}^{2+}$  [298], что реализует *p*-тип легирования.

#### 4.2.2 РФЭС данные о *p*-легировании на поверхности зерен перовскита

##### $\text{MAPb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{I}_{3-x}$

Для изучения эффекта *p*-легирования, вызванного частичным замещением  $\text{Pb}^{2+}$  на  $\text{Cu}^+$  в структуре  $\text{MAPb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{I}_{3-x}$ , проведен комплексный анализ методом РФЭС (рисунок 4.7).

Обзорные спектры (рисунок 4.7a) подтвердили отсутствие неконтролируемых примесей, что свидетельствует о высокой чистоте синтезированных образцов. Данные количественного анализа (таблица 4.2) показали, что содержание элементов органического катиона (C, N) остается практически неизменным, что исключает его замещение или дестабилизацию при введении Cu. В то же время, спектры валентной зоны (рисунок 4.7б) продемонстрировали снижение отношения интенсивностей пиков I 5p / Pb 5d



при легировании, что прямо указывает на замещение  $\text{Pb}^{2+}$  на  $\text{Cu}^+$  в поверхностном слое перовскитной решетки.

Таблица 4.2 – Поверхностный состав образцов, легированных Cu (в ат. %)

| Образец | C    | O    | N   | Pb  | I    | Si  | Cu  | Cu:Pb | I:Pb |
|---------|------|------|-----|-----|------|-----|-----|-------|------|
| undoped | 45,9 | 9,2  | 6,6 | 9,8 | 22,9 | 5,6 | -   |       | 2,34 |
| 1% Cu   | 39,9 | 13,2 | 7,7 | 9,5 | 23,3 | 6,4 | 0   | 0,00  | 2,45 |
| 5% Cu   | 43   | 11,6 | 5,9 | 9,7 | 23,4 | 6,3 | 0   | 0,00  | 2,41 |
| 10% Cu  | 41,2 | 11   | 7,7 | 9,4 | 23   | 7,3 | 0,7 | 0,07  | 2,45 |
| 20% Cu  | 44   | 11,3 | 6,3 | 9,1 | 22,4 | 6,5 | 0,4 | 0,04  | 2,46 |

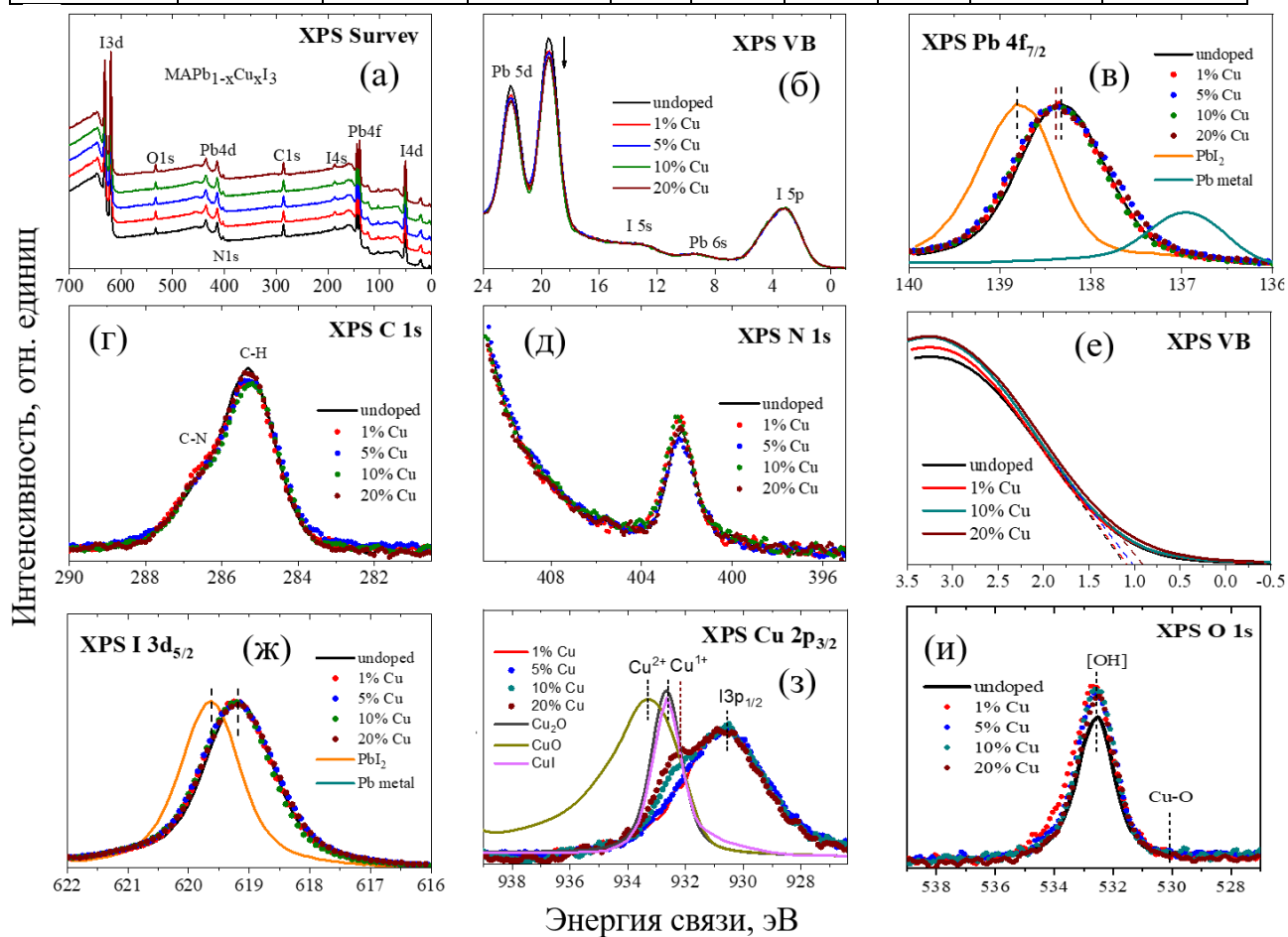


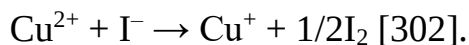
Рисунок 4.7 – РФЭС спектры пленок  $\text{MAPb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{I}_{3-x}$  (а) обзорный, (б) VB (b), (в) Pb 4f, (г) C 1s, (д) N 1s, (е) край VB, (ж) I 3d, (з) Cu 2p и (и) O 1s

Для оценки влияния замещения на локальное окружение атомов Pb и I в октаэдрах  $[PbI_6]$  проведен анализ спектров Pb 4*f* и I 3*d* (рисунок 4.7в,ж). Спектры  $MAPb_{1-x}Cu_xI_{3-x}$  демонстрируют полное соответствие по ширине линий и энергетическому положению с немодифицированным  $MAPbI_3$ , а также отсутствие признаков вторичных фаз ( $PbI_2$ ,  $Pb^0$ ). Наблюдается постепенный сдвиг пика Pb 4*f*<sub>7/2</sub> в область высоких энергий при увеличении доли Cu, обусловленный, вероятно, локальным искажением электронной структуры из-за разницы ионных радиусов  $Pb^{2+}$  (119 пм) и  $Cu^+$  (77 пм), что согласуется с литературными данными [299].

Спектры валентной зоны (рисунок 4.7е) выявили низкоэнергетический сдвиг края зоны, прогрессирующий с ростом содержания Cu, что свидетельствует о сужении запрещенной зоны вследствие *p*-легирования. Исходный  $MAPbI_3$  характеризуется собственной проводимостью *n*-типа, связанной с вакансиями йода [300]. Введение Cu приводит к увеличению концентрации йода в приповерхностной области, что способствует формированию отрицательно заряженных междоузельных дефектов  $I^-$  или вакансий катионов ( $MA^+$ ,  $Pb^{2+}$ ), характерных для *p*-типа проводимости [247]. Данный эффект усиливается вблизи границ зерен, где преимущественно локализованы ионы Cu [301]. Дополнительный вклад в *p*-легирование вносит CuI – известный *p*-проводник, где проводимость обусловлена вакансиями меди [302].

Спектры O 1*s* исключили влияние кислородсодержащих примесей, показав лишь наличие адсорбированного O<sub>2</sub> на поверхности.

Анализ спектров Cu 2*p* (рисунок 4.7з) подтвердил присутствие  $Cu^+$  во всем диапазоне замещения (1-20% Cu). Отсутствие  $Cu^{2+}$  согласуется с его термодинамической нестабильностью в присутствии  $I^-$  из-за окислительно-восстановительного перехода:



Энергетическое положение пиков Cu 2*p* близко к таковому в CuI и Cu<sub>2</sub>O, однако небольшой низкоэнергетический сдвиг в  $MAPb_{1-x}Cu_xI_{3-x}$  может быть связан с координационным влиянием перовскитной решетки.

#### 4.3 Анализ электронной структуры образцов $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )

РФЭС спектры пленок  $\text{MAPb}_{1-x}\text{Me}_x\text{I}_3$ , легированных Ca, Sr и Ba с уровнями замещения в диапазоне от 1 до 10%, представлены на рисунке 4.8. Данные о составе поверхности приведены в таблице 4.3. Содержание азота на поверхности пленки, отражающее концентрацию катионов МА, сопоставимо для всех образцов независимо от типа катиона замещения и уровня замещения. Это свидетельствует о том, что введенные иодиды  $\text{MeI}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$ ) образуют с иодидом метиламмония комплексные соли, как и  $\text{PbI}_2$ , что обеспечивает устойчивую концентрацию органических веществ на поверхности пленок.

является разумным и находится в пределах 0-0,04.

Таблица 4.3 – Состав поверхности  $\text{MAPbI}_3$ , легированного Ca, Sr и Ba (в ат. %)

| Образец | C    | O    | N   | Pb   | I    | Si  | Me  | Me:Pb | I:Pb |
|---------|------|------|-----|------|------|-----|-----|-------|------|
| undoped | 45,9 | 9,2  | 6,6 | 9,8  | 22,9 | 5,6 |     | -     | 2,33 |
| 1% Ca   | 40,7 | 11,5 | 7,6 | 9,8  | 24   | 6,1 | 0,3 | 0,03  | 2,44 |
| 5% Ca   | 40,4 | 18,2 | 4,6 | 7,7  | 19,3 | 5,9 | 1,8 | 0,23  | 2,50 |
| 10% Ca  | 43,4 | 15,3 | 6   | 6,9  | 20,5 | 4,5 | 3,4 | 0,49  | 2,97 |
| 1% Sr   | 42,6 | 12,2 | 6,7 | 8,7  | 22,6 | 6,3 |     | 0,00  | 2,59 |
| 5% Sr   | 42,6 | 14,2 | 5,8 | 7,3  | 23,6 | 5,4 | 1,1 | 0,15  | 3,23 |
| 10% Sr  | 45,2 | 18,4 | 4,6 | 3,5  | 20,4 | 3,4 | 4,5 | 1,29  | 5,82 |
| 1% Ba   | 42,6 | 10,8 | 5,8 | 9,6  | 23,6 | 6,3 | 0,4 | 0,04  | 2,45 |
| 5% Ba   | 39,1 | 11,5 | 6,9 | 9,2  | 24,5 | 6,1 | 2,7 | 0,29  | 2,66 |
| 10% Ba  | 37,3 | 7,6  | 6,7 | 11,3 | 32,1 |     | 5   | 0,44  | 2,84 |

Атомное соотношение I:Pb постепенно увеличивается в результате замещения  $\text{Pb}^{2+}$  катионами щелочноземельных металлов, поскольку количество свинца уменьшается, тогда как содержание йода остается постоянным. Концентрация катионов-заместителей следует ожидаемой тенденции и увеличивается с ростом уровня замещения  $x$ . РФЭС спектры полос Ca 2p, Sr 3p и Ba 3d (рисунок 4.8) показали, что введенные катионы

ожидаемо двухвалентны. Важным параметром является атомное соотношение катионов-заместителей и  $\text{Pb}^{2+}$  на поверхности пленки. Для самых низких уровней замещения (1%) атомное отношение

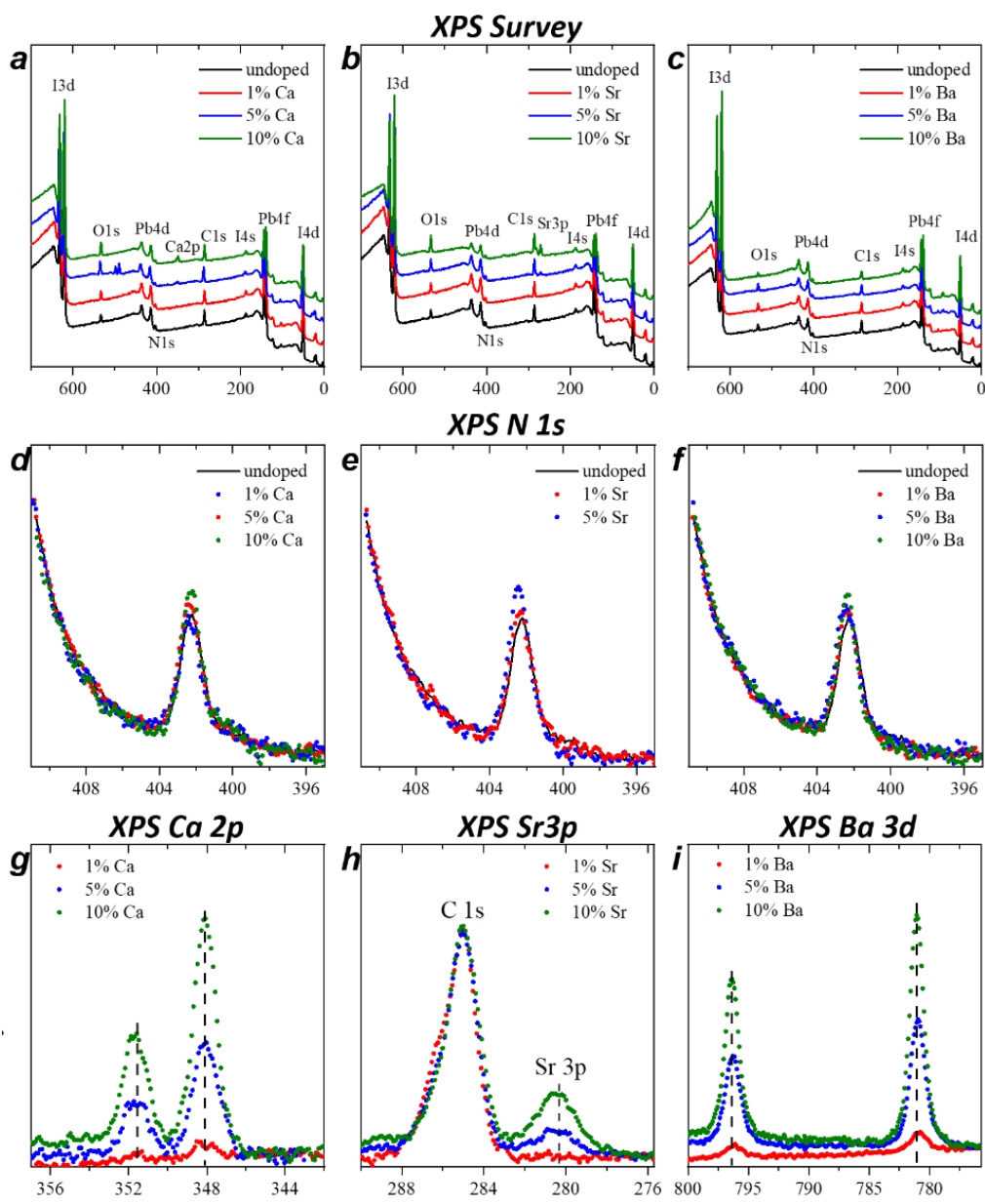


Рисунок 4.8 – Обзорные РФЭС спектры (а-с), спектры N 1s (d-f), Ca 2p (g), Sr 3p (h), Ba 3d (i) пленки  $\text{MAPb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{I}_3$  (левый столбец), пленки  $\text{MAPb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{I}_3$  (средний столбец) и  $\text{MAPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$  (правый столбец)

Однако более высокие содержания катионов щелочноземельных металлов приводят к тому, что атомные отношения значительно превышают уровни замещения  $x$ , определяемые составом раствора прекурсора. Так, при

$x=0,05$  (5%) отношение  $Me:Pb$  приближалось к 0,15 для  $Sr^{2+}$ , 0,23 для  $Ca^{2+}$  и 0,29 для  $Ba^{2+}$ . Ситуация становится еще более драматичной при  $x=0,1$  (10%): экспериментальные значения составили 0,44 для  $Ba^{2+}$ , 0,49 для  $Ca^{2+}$  и выдающиеся 1,29 для  $Sr^{2+}$ . Таким образом, вместо ожидаемого значения  $0,1/0,9 \approx 0,11$  для отношения  $Me:Pb$  мы имеем в четыре раза большую концентрацию  $Ca^{2+}$  и  $Ba^{2+}$  на поверхности пленок, тогда как в случае замещения стронция концентрация катионов  $Sr^{2+}$  становится выше, чем концентрация  $Pb^{2+}$ . Эти результаты ясно показывают, что катионы щелочноземельных металлов могут замещать  $Pb^{2+}$  в решетке перовскита только при низких концентрациях (вероятно, около 1%), тогда как при большем количестве они сегрегируются на поверхности и границах зерен.

Интересно, что спектры  $Pb\ 4f_{7/2}$  практически идентичны спектру эталонного образца  $MAPbI_3$  при концентрации  $M^{2+}$  ниже 10%, как отмечалось в параграфе 4.1. Однако в образцах такой анализ затруднен для образцов  $MAPb_{1-x}Sr_xI_3$  из-за перекрытия полос  $Pb\ 4f_{7/2}$  и  $Sr\ 3d$  в РФЭС- спектрах. Спектры РФЭС  $I\ 3d$  (рисунок 4.9) демонстрируют лишь небольшой сдвиг в сторону более высокой энергии связи при допировании катионами щелочноземельных металлов, что указывает на то, что связь  $Pb-I$  лишь незначительно ослаблена в модифицированных перовскитах.

РФЭС VB спектры были измерены в диапазоне энергий 24-0 эВ, который также включает остовные уровни  $Pb\ 5d$ . Согласно расчетам электронной структуры, основной вклад в края валентной зоны в  $MAPbI_3$  вносят  $I\ 5p$ -орбитали. Спектры РФЭС VB пленок  $MAPb_{1-x}MxI_3$  нормированы на интенсивность  $I\ 5p$  полосы, расположенной вблизи потолка валентной зоны. Интенсивность остовных уровней РФЭС  $Pb\ 5d$  в нормализованных спектрах последовательно снижается с увеличением уровня замещения  $x$  (рисунок 4.10а-с), что подтверждается данными об атомном составе образцов. РФЭС измерения потолка валентной зоны для образцов  $MAPb_{0,9}Me_{0,1}I_3$  с наибольшим уровнем замещения 10% показывают небольшой высокоэнергетический сдвиг (на 0,1-0,2 эВ) зоны (рисунок 4.10d-f), что должно привести и к соответствующему увеличению запрещенной зоны этих материалов.

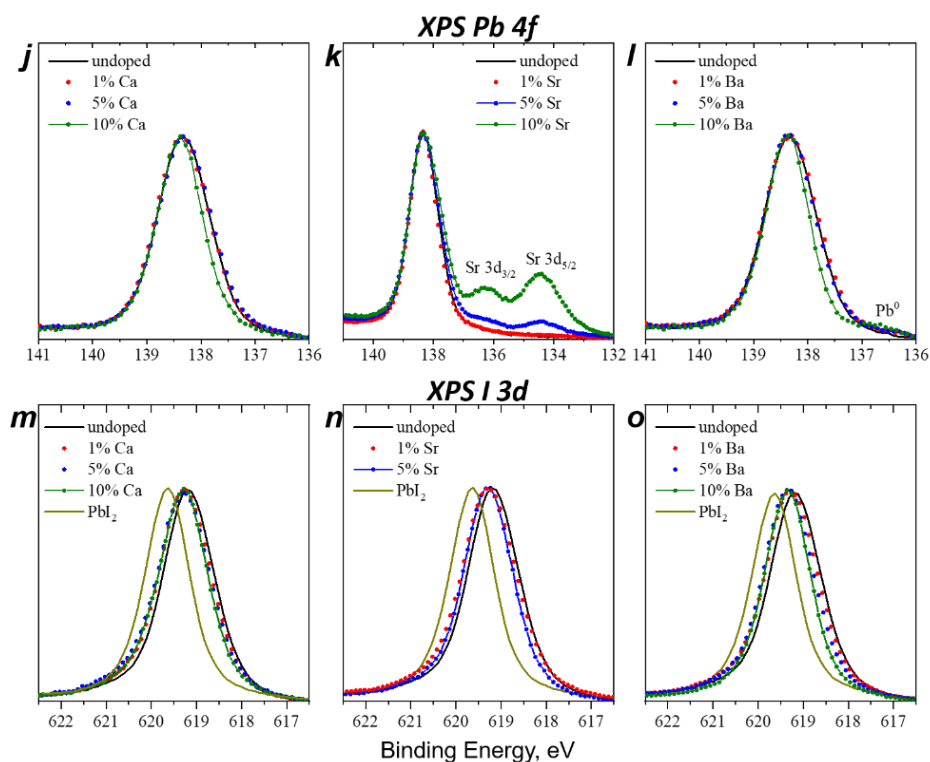


Рисунок 4.9 – РФЭС спектры (Pb 4f (j-l) и I 3d (m-o) пленки  $\text{MAPb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{I}_3$  (левый столбец), пленки  $\text{MAPb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{I}_3$  (средний столбец) и  $\text{MAPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$  (правый столбец)

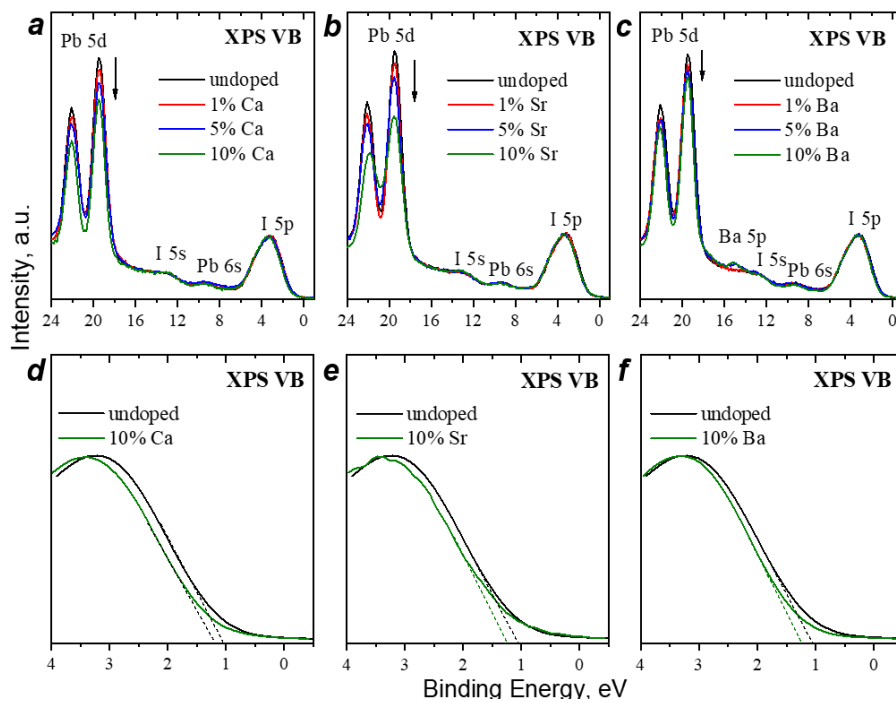


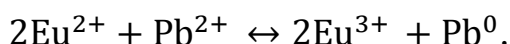
Рисунок 4.10 – РФЭС спектры VB (a-c) и края VB (d-f) пленок  $\text{MAPb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{I}_3$  (левый столбец),  $\text{MAPb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{I}_3$  (средний столбец) и  $\text{MAPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$  (правый столбец)

Таким образом, полученные результаты позволяют предположить, что определенная часть катионов щелочноземельных металлов, скорее всего, интегрирована в решетку перовскита и влияет на оптоэлектронные свойства полупроводникового материала (например, на ширину запрещенной зоны), тогда как основное количество ионов, замещающих  $Me^{2+}$ , накапливаются на поверхности зерен и границах зерен. Разумно также предположить, что процентное содержание катионов  $Me^{2+}$ , интегрированных в объем перовскитной фазы, увеличивается до определенного уровня с увеличением концентрации катионов-заместителей в соответствующих растворах-прекурсорах, используемых для выращивания тонких пленок перовскита.

#### 4.4. Структура пленок $MAPb_{1-x}Eu_xI_3$

Концентрация европия в пленках перовскита постепенно менялась от 1% ( $x=0,01$ ) до 10% ( $x=0,10$ ) с целью изучения влияния концентрации ионов легирующей примеси на структуру и свойства полученных материалов. Спектры РФЭС плёнок  $MAPb_{1-x}Eu_xI_3$  показаны на рисунке 4.11, а данные о составе поверхности суммированы в таблице 4.4.

Частичное композиционное (не структурное) замещение  $Pb^{2+}$  на  $Eu$  в пленках  $MAPb_{1-x}Eu_xI_3$  подтверждается РФЭС спектрами валентной зоны по аналогии с щелочноземельными металлами и пропорционально количеству добавленного европия (рисунок 4.11b). Прямым доказательством присутствия катионов европия в пленках  $MAPb_{1-x}Eu_xI_3$  являются РФЭС спектры  $Eu\ 3d_{5/2}$  (рисунок 4.11c). Эти спектры ясно показывают, что европий включен в пленки в двух валентных состояниях, присутствующих практически в равных количествах. Это наблюдение позволяет предположить, что часть катионов  $Eu^{2+}$  окисляется до  $Eu^{3+}$ . Поскольку все эксперименты проводились в строго бескислородных условиях, можно предположить, что  $Pb^{2+}$  частично окисляет  $Eu^{2+}$  по реакции:



Этот процесс протекает при термодинамическим равновесии, поэтому во всех образцах наблюдается одинаковое соотношение  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$ . Кроме того,

добавление  $\text{EuI}_2$  к раствору прекурсора  $\text{MAPbI}_3$  приводит к изменению цвета и образованию некоторого количества зеленого осадка, который, скорее всего, представляет собой смесь неидентифицированных комплексов солей  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  с молекулами растворителя и металлическим свинцом.

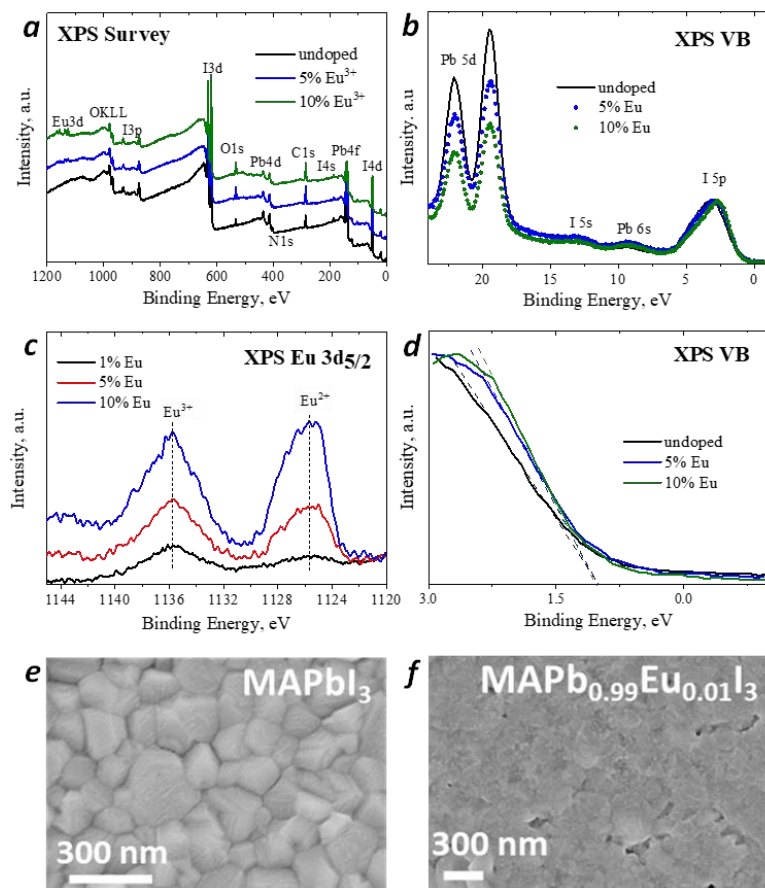


Рисунок 4.11 – Обзорные РФЭС спектры (a), VB (b),  $\text{Eu } 3d_{5/2}$  (c) и VB спектры вблизи потолка зоны (d) пленок перовскита с различным содержанием Eu; СЭМ изображения пленок  $\text{MAPbI}_3$  (e) и  $\text{MAPb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{I}_3$  (f).

Другой важный вопрос связан с локализацией катионов европия в пленках  $\text{MAPb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{I}_3$  и возможностью прямого замещения  $\text{Pb}^{2+}$  на  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  в кристаллической решетке. Как следует из таблицы 4.4, атомное соотношение Eu и Pb на поверхности пленок существенно превышает ожидаемый уровень замещения. Например, при легировании 1% Eu соотношение  $\text{Eu}:\text{Pb}$  уже приближается к 0,11 (вместо ожидаемого 0,01), что свидетельствует о том, что подавляющее большинство введенного европия локализовано на поверхности, а не в объеме пленок. При более высоких концентрациях европия эффект



становится еще более серьезным: при  $x=0,05$  фактическое соотношение  $\text{Eu:Pb}$  на поверхности составляло 0,34 (вместо ожидаемого  $5/95 \approx 0,052$ ), тогда как при  $x=0,1$  экспериментальное значение  $\text{Eu:Pb}$  составляло 0,78 (ожидаемое значение  $10/90 \approx 0,11$ ). Таким образом, полученные результаты доказывают, что введенные катионы европия не распределяются однородно в объеме пленки, а сильно накапливаются на ее поверхности.

Таблица 4.4 – Состав поверхности  $\text{MAPbI}_3$ , легированного Ca, Sr и Ba (в ат. %)

| Образец | Si  | C    | O    | N   | N:(Pb+Eu) | Pb  | I    | I:(Pb+Eu) | Eu  | Eu:Pb |
|---------|-----|------|------|-----|-----------|-----|------|-----------|-----|-------|
| undoped | 5,6 | 45,9 | 9,2  | 6,6 | 0,67      | 9,8 | 22,9 | 2,33      | –   | –     |
| 1% Eu   | 6,1 | 44,3 | 14,2 | 5   | 0,48      | 9,3 | 20,1 | 1,95      | 1,0 | 0,11  |
| 5% Eu   | 4,4 | 54,0 | 13,3 | 3,9 | 0,36      | 6,2 | 16,1 | 1,93      | 2,1 | 0,34  |
| 10% Eu  | 3,0 | 53,7 | 13,7 | 4,5 | 0,49      | 5,1 | 16,0 | 1,76      | 4,0 | 0,78  |

Другой интересный результат связан с тем, что экспериментально полученные соотношения  $\text{I:(Pb+Eu)}$ , а также  $\text{N:(Pb+Eu)}$  уменьшаются для пленок  $\text{MAPb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{I}_3$  с увеличением уровня замещения  $x$ , что позволяет предположить, что европий интегрирован в виде бинарного иодида  $\text{EuI}_{\sim 2,5}$ , а не в виде некоторых комплексных галогенидов с органическими катионами, например  $\text{MAEuI}_{x+1}$ . Таким образом, отсутствие компонента «MAI», связанного с катионами европия, приводит к снижению концентрации йода и азота на поверхности пленок. Анализ прикраевых спектров VB (рисунок 4.11d) показывает, что независимо от концентрации катионов европия положение полос не меняется, что позволяет предположить, что модификация перовскитного материала не влияет на его электронную структуру.

Данная интерпретация РФЭС-спектров полностью подтверждается данными СЭМ (рисунке 4.11e,f). Эталонные пленки  $\text{MAPbI}_3$  имели типичную зернистую структуру, тогда как концентрации 1% катионов  $\text{Eu}^{2+/3+}$  было достаточно для создания на поверхности пленки «маскирующего» слоя, обогащенного галогенидами европия.

Таким образом, все представленные данные позволяют заключить, что ионы европия, скорее всего, не замещают сколько-нибудь заметной доли катионов  $Pb^{2+}$  в кристаллической решетке. Вместо этого бинарная фаза йодида  $EuI_{\sim 2,5}$  сегрегируется на поверхности пленки и границах зерен, образуя, таким образом, своего рода защитную оболочку, окружающую ядро из фазы перовскита.

#### 4.5 Использование легирования для повышения радиационной стойкости гибридных перовскитов

##### 4.5.1 Влияние радиационного дефектообразования на электронное строение $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}Ge_{0,01}I_3$

Применение ПСЭ в космических условиях требует понимания процессов образования радиационных дефектов. Традиционно материалы космической отрасли исследуются как в отношении воздействия фотонного излучения, так и ускоренных частиц [303]. В последнем случае особое значение имеют быстрые электроны, которые, с одной стороны, обладают высокой проникающей способностью, а с другой способны эффективно взаимодействовать с ядерной и электронной подсистемами, формируя дефекты ударным механизмом и участвуя в процессах создания электронных возбуждений. На рисунке 4.12 представлены РФЭС спектры исследуемых перовскитов до и после облучения электронами с плотностью потока  $10^{16} \text{ см}^{-2}$ . В таблице 4.5 приведен поверхностный состав.

Таблица 4.5 – Состав поверхности перовскитов  $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$  и  $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}Ge_{0,01}I_3$  до и после облучения электронами (в ат. %).

| Образец                                   | Флюенс,<br>$e/\text{см}^2$ | C    | O   | N    | Pb   | I    | Cs  | I:Pb | N:Pb |
|-------------------------------------------|----------------------------|------|-----|------|------|------|-----|------|------|
| $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$                 | 0                          | 51,1 | 9,8 | 9,4  | 7,0  | 17,2 | 0,3 | 2,45 | 1,34 |
| $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$                 | $10^{16}$                  | 35,4 | 8,3 | 13,0 | 11,0 | 27,0 | 0,3 | 2,45 | 1,18 |
| $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}Ge_{0,01}I_3$ | 0                          | 34,7 | 9,9 | 12,9 | 10,7 | 26,0 | 0,4 | 2,43 | 1,21 |
| $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}Ge_{0,01}I_3$ | $10^{16}$                  | 57,3 | 7,4 | 10,2 | 5,4  | 14,8 | 0,4 | 2,74 | 1,89 |

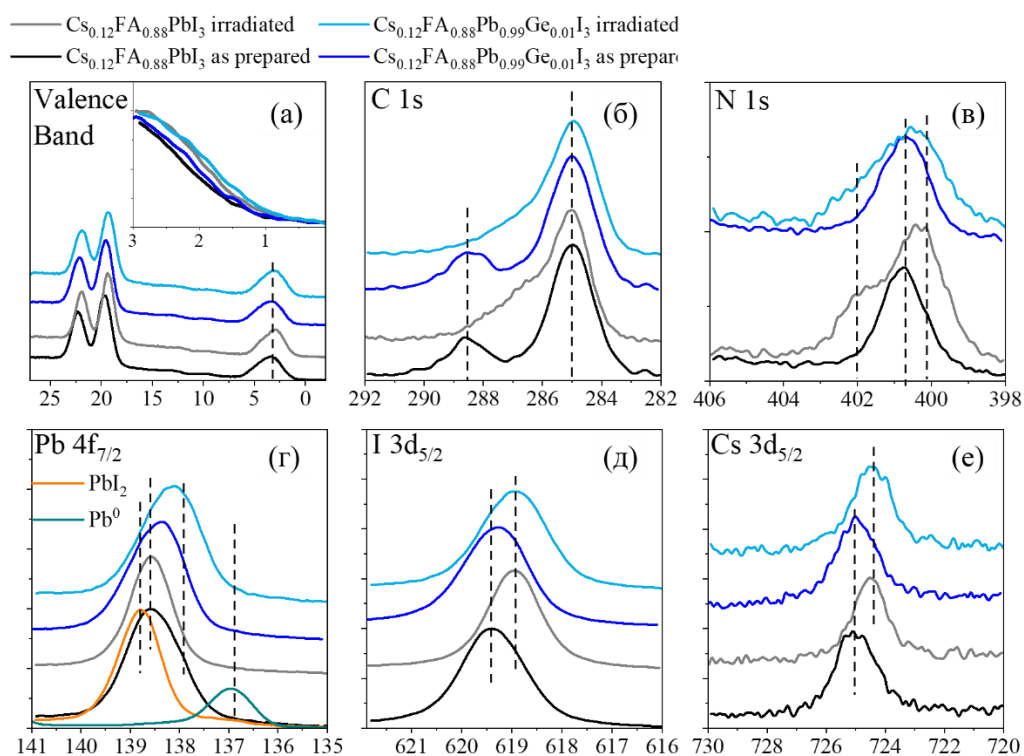


Рисунок 4.12 – Спектры XPS основных уровней  $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{PbI}_3$  и  $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{Pb}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}\text{I}_3$  до и после облучения: (а) валентная зона, (б) C 1s, (в) N 1s, (г) Pb 4f<sub>7/2</sub>, (д) I 3d<sub>5/2</sub>, (е) Cs 3d<sub>5/2</sub>

Для анализа влияния облучения электронами и частичного замещения ионов  $\text{Pb}^{2+}$  на  $\text{Ge}^{2+}$  были изучены спектры основных уровней. В  $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{PbI}_3$  соотношение I:Pb не изменяется под действием электронного пучка, что указывает на отсутствие образования радиационных дефектов, таких как вакансии йода. Этот вывод подтверждается измерениями линии Pb 4f, где положение пика остается неизменным (рисунок 4.12г, черная и серая кривые). Кроме того, спектры Pb 4f сужаются в низкоэнергетической области, что может свидетельствовать о радиационно-индуцированном «залечивании» дефектов (недокоординированного свинца и вакансий йода) [304]. Также не наблюдается разложения органического катиона с образованием фазы  $\text{PbI}_2$  или восстановления свинца до металлического состояния.

Однако облучение электронами вызывает перестройку органического  $\text{FA}^+$  катиона. В спектрах C 1s и N 1s (рисунок 4.12б,в) образцов  $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{PbI}_3$  исчезают полосы, соответствующие связям C–N в  $\text{FA}^+$ . При этом содержание

азота относительно свинца снижается (таблица 4.5). Появление новых связей C–N, нехарактерных для  $\text{FA}^+$ , а также высокоэнергетического «плеча» в спектре N 1s может указывать на частичное окисление органического катиона, несмотря на бескислородные условия облучения. Это свидетельствует о возможной радиационно-индуцированной сшивке соседних органических катионов на границах зерен.

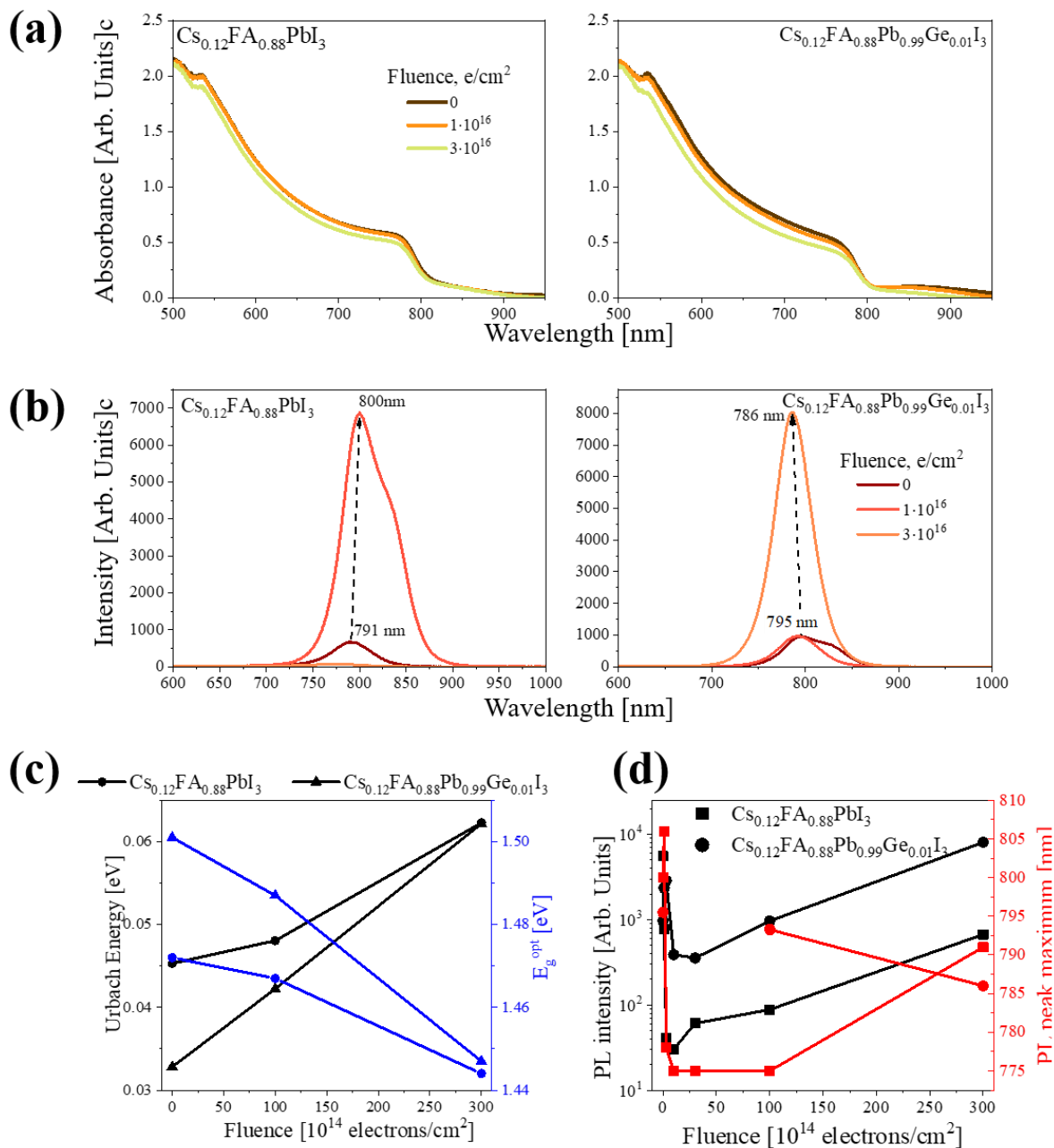


Рисунок 4.12 – Спектры оптического поглощения (a), ФЛ (b), энергия Урбаха и ширина оптической щели (c), интенсивность и положение пика ФЛ (d) под действием электронного пучка

Данная перестройка влияет на ионы йода и цезия. В спектрах  $I\ 3d$  наблюдается смещение пика с 619,4 эВ до 618,9 эВ (рисунок 4.12д), аналогичный сдвиг фиксируется для  $Cs\ 3d$  (рисунок 4.12е). Таким образом, облучение  $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$  приводит к искажению кристаллической решетки и изменению электронной структуры: край валентной зоны смещается в низкоэнергетическую область (вставка на рисунке 4.12), причем эффект от электронов сильнее, чем от замещения Pb на Ge.

В образце  $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}Ge_{0,01}I_3$  после облучения наблюдаются аналогичные изменения в РФЭС спектрах, однако соотношения  $I:Pb$  и  $N:Pb$  значительно меняются. Увеличение концентраций N, I и Cs может указывать на снижение поверхностной концентрации Pb, что связано с образованием вакансий свинца. Однако формирование таких дефектов ударным механизмом под действием электронов маловероятно из-за высокой массы атомов Pb.

Ранее было показано, что фотодеградация  $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$  сопровождается миграцией  $Cs^+$  из позиций A-катионов и разрушением  $[PbI_6]$  октаэдров с образованием  $Pb^0$  и  $I^-$  [263]. В данном случае облучение электронами не приводит к появлению металлического свинца, что исключает разрушение структурных фрагментов. Однако в  $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}Ge_{0,01}I_3$  в спектрах  $Pb\ 4f$  наблюдается низкоэнергетическое «плечо», что может соответствовать недокоординированному свинцу и образованию  $[PbI_5]$  структурных фрагментов.

Снижение поверхностной концентрации Pb в Ge-допированном перовските, вероятно, связано с миграцией продуктов распада  $FA^+$ ,  $Cs^+$  и  $I^-$  в приповерхностный слой. Таким образом, при облучении электронами высокой энергии дефекты формируются преимущественно в виде вакансий  $FA^+$ ,  $Cs^+$  и  $I^-$ .

Оптические свойства обоих составов демонстрируют высокую стабильность. Спектры поглощения (рисунок 4.13а) и ширина оптической щели изменяются незначительно (рисунок 4.13с), энергия Урбаха, характеризующая степень беспорядка, возрастает. Причем для Ge-содержащего образца после облучения она сравнивается с  $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$ .

Важно отметить, что разупорядочение при электронном облучении существенно меньше, чем под действием света. Усиление фотолуминесценции (рисунок 4.13b,d) указывает на снижение концентрации безызлучательных рекомбинационных центров и частичное «залечивание» дефектов в объеме пленки.

Оба перовскита демонстрируют высокую радиационную стабильность при облучении электронами, эквивалентном  $> 10$  годам в околоземной орбите. Однако слабая фотостабильность, связанная с возможной дырочной легируемостью, может ограничивать их применение.

#### **4.5.2 Поведение пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{Me}_x\text{I}_3$ ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) под действием высокоэнергетических электронов**

Электроны представляют собой один из наиболее распространенных типов ионизирующего излучения в космосе, а частицы с достаточно высокой энергией могут проникать глубоко в структуру солнечных панелей и вызывать серьезную деградацию. Кроме того, деградация плёнок перовскита часто проявляется не только и не столько в формировании точечных, к которым свойства перовскитов достаточно толерантны. Важнейшими факторами, возникающими при внешних воздействиях, могут стать структурная перестройка, изменения фазового состава и морфологии плёнок.

В эталонных пленках  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$  в этих условиях воздействия электронов  $8,2 \text{ МэВ}$  наблюдались явные признаки деградации, проявляющиеся в снижении оптической плотности во всем спектральном диапазоне (рисунок 4.14a). Подобные эффекты наблюдались для некоторых образцов  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{I}_3$ , но невоспроизводимым образом (некоторые образцы переносили радиационное воздействие, а другие – нет, рисунок 4.14b). Однако все пленки, модифицированные катионами  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , не показали каких-либо изменений в спектрах оптического поглощения после воздействия электронов с флюенсами вплоть до  $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (рисунок 4.14c,d).

Спектры ФЛ образцов оказались очень чувствительны к радиационному воздействию. В частности, излучение  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$  и  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Ba}_{0,01}\text{I}_3$

практически полностью тушилось после получения флюенса  $3 \times 10^{14}$   $\text{см}^{-2}$  (рисунок 4.14e,h).  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{I}_3$  показал относительно стабильное, но довольно слабое свечение (рисунок 4.14f), что позволяет предположить, что этот материал имел высокую плотность ловушек и, следовательно, страдал от безызлучательной рекомбинации. Напротив, пленки  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Sr}_{0,01}\text{I}_3$  показали сильную и стабильную ФЛ, которая затухала менее чем в 5 раз после флюенса  $10^{16}$   $\text{см}^{-2}$  (рисунок 4.14g).

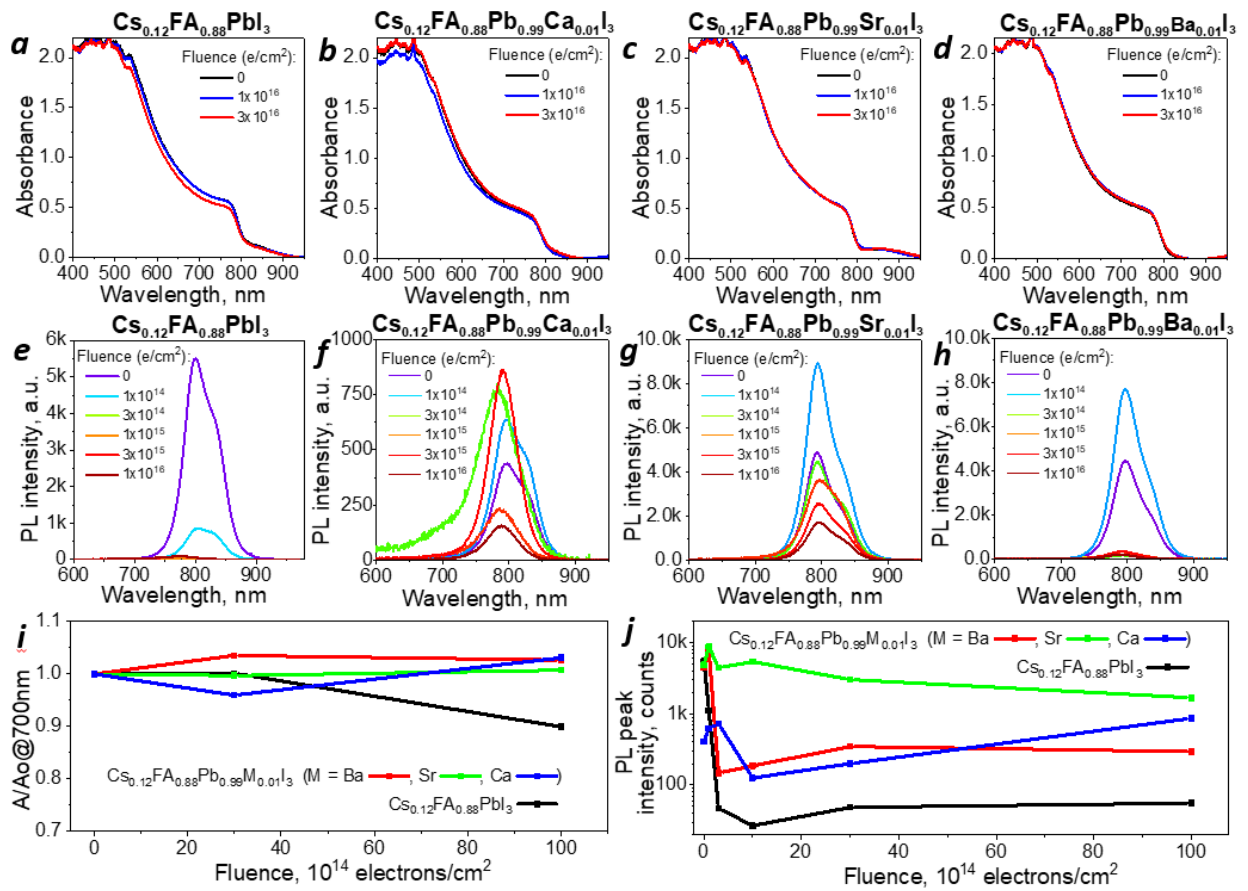


Рисунок 4.14 – Эволюция спектров поглощения (a-d) и ФЛ (e-h) плёнок перовскитов при воздействии электронов с энергией 8,2 МэВ. Динамика нормированного поглощения при 700 нм (i) и абсолютной интенсивности ФЛ (j) иллюстрирует положительное влияние катионов щелочноземельных металлов на радиационную стойкость пленок перовскита

Количественное сравнение радиационной стойкости перовскитных поглотителей показано на рисунке 4.14i-j путем построения графиков нормированного поглощения пленок, а также интенсивности ФЛ в зависимости от полученного флюенса электронов высокой энергии. Видно, что все модифицированные материалы, легированные катионами щелочноземельных металлов, демонстрируют значительно более высокую радиационную стойкость, чем эталонный перовскитный поглотитель  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ . Однако  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Sr}_{0,01}\text{I}_3$  кажется наиболее перспективной системой как с точки зрения поглощения, так и с точки зрения динамики ФЛ.

Анализ рентгенограмм пленок перовскита до и после воздействия электронов подтвердил выводы, сделанные на основе данных оптической спектроскопии. Эталонные пленки  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$  и  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{I}_3$  показали радиационно-индуцированную сегрегацию  $\delta$ -фазы  $\text{FAPbI}_3$ , в результате которой образовался перовскитный материал, обогащенный Cs (рисунок 4.15). Этот вывод подтверждается также смещением некоторых дифракционных пиков в сторону больших углов  $2\theta$ , что указывает на сжатие элементарной ячейки из-за меньшего размера катионов  $\text{Cs}^+$  по сравнению с вылетевшими ионами  $\text{FA}^+$ : например, пик при  $31,58^\circ$  сдвигается до  $31,62^\circ$  в случае  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ , тогда как для  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{I}_3$  аналогичный сдвиг составил от  $31,70^\circ$  до  $31,75^\circ$ . Эти данные также хорошо согласуются с возможной диффузией катионов Cs на поверхность с образованием фазы, богатой Cs, как было показано в предыдущем параграфе.

Самый стабильный материал по данным оптической спектроскопии  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Sr}_{0,01}\text{I}_3$  также не выявил признаков фазовой сегрегации  $\delta$ - $\text{FAPbI}_3$  и сдвигов дифракционных пиков, что свидетельствует об эффективном подавлении фазового расслоения в этом случае. Действительно, параметр ячейки  $a$  был одинаковым для исходных и облученных образцов в пределах ошибки эксперимента ( $6,3340(8) \text{ \AA}$  и  $6,3347(9) \text{ \AA}$ , соответственно, таблица 4.6).



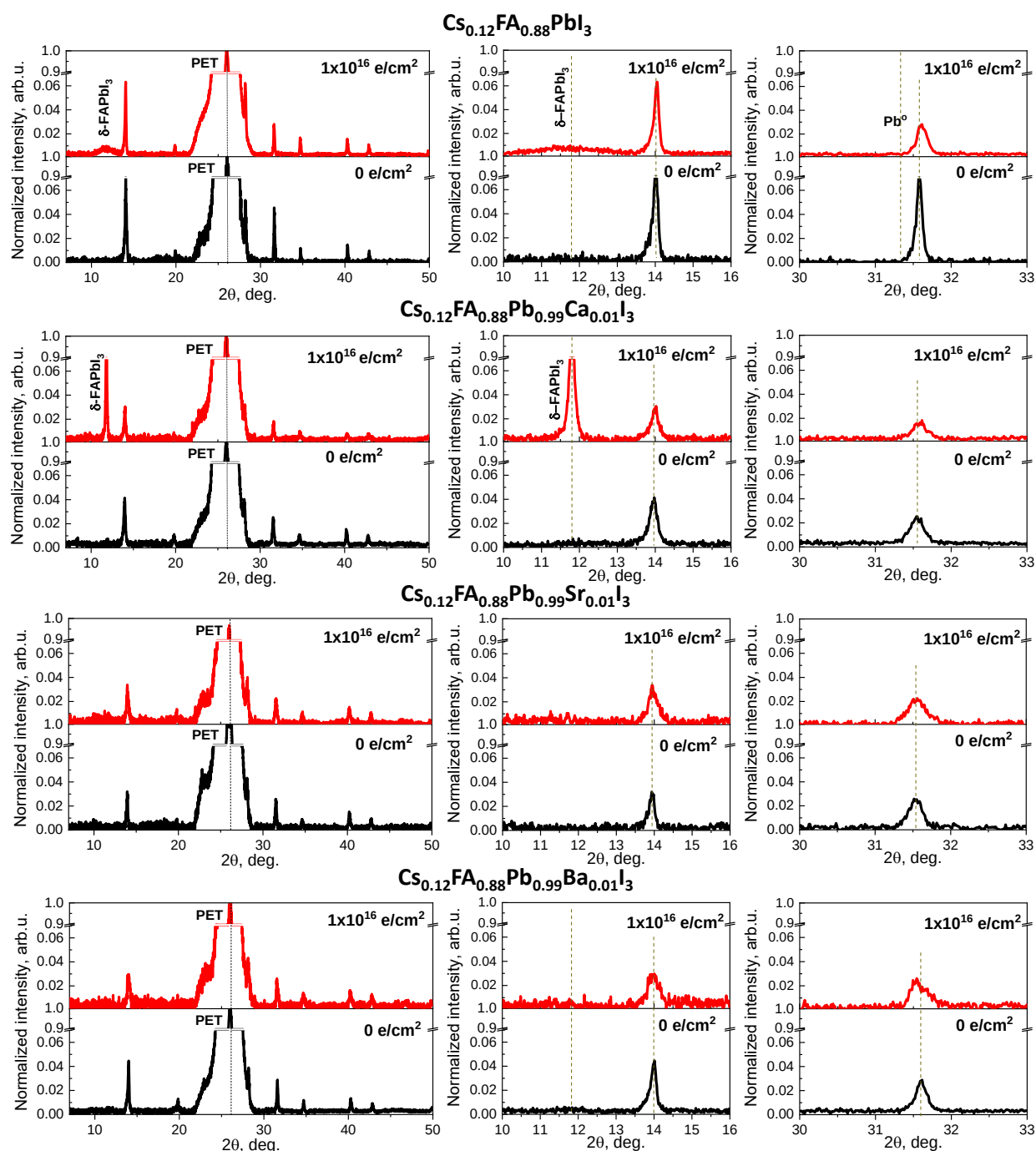


Рисунок 4.15 – Рентгенограммы пленок перовскита до и после воздействия электронов с энергией 8,5 МэВ: полный диапазон (левый столбец) и увеличенные области  $10^\circ$ - $16^\circ$  (средний) и  $30^\circ$ - $33^\circ$  (правый столбец)

Наконец,  $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{Pb}_{0.99}\text{Ba}_{0.01}\text{I}_3$  продемонстрировал сдвиг дифракционных пиков в противоположном направлении (например, с  $31,64^\circ$  до  $31,59^\circ$ ), что может свидетельствовать об увеличении объема элементарной

ячейки за счет частичного выделения  $\text{CsPbI}_3$  и образование перовскитной фазы, обогащенной FA. Обычно  $\text{CsPbI}_3$  выделяется в виде сильно аморфизованной желтой  $\delta$ -фазы, которую невозможно обнаружить методом рентгеноструктурного анализа. Параметр элементарной ячейки  $a$  увеличился с  $6,330(1) \text{ \AA}$  до  $6,349(2) \text{ \AA}$ , что подтверждает вывод об образовании фазы, обогащенной FA, при воздействии электронных пучков.

Таблица 4.6 – Эволюция уточненных параметров (псевдо)кубической решетки после воздействия на пленки перовскита высокоэнергетическими электронами.

| Образец                                                                      | Исходный $a$ ,<br>$\text{\AA}$ | $a$ после<br>облучения, $\text{\AA}$ | $\delta_e(a)$ , % |
|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-------------------|
| $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$                               | $6,3432(9)^1$                  | $6,3423(5)^2$                        | -0,04             |
| $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{I}_3$ | $6,3399(14)$                   | $6,3247(14)^3$                       | -0,24             |
| $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Sr}_{0,01}\text{I}_3$ | $6,3340(8)$                    | $6,3347(9)$                          | +0,01             |
| $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Ba}_{0,01}\text{I}_3$ | $6,330(1)$                     | $6,349(2)^3$                         | +0,30             |

Таким образом, данные как оптической спектроскопии, так и рентгеноструктурного анализа показали превосходную радиационную

---

<sup>1</sup> Явно асимметричная форма пиков на рентгенограмме исходного (до облучения) образца, что указывает на более низкую симметрию (вероятно, тетрагональную). Качество данных (статистика/разрешение) не позволяет надежно определить параметры тетрагональной решетки. (Тетрагональное) искажение приводит к «неидеальному» подбору профиля, предполагающему кубическую решетку, и, следовательно, может возникнуть систематическая ошибка в уточненной величине параметра (псевдо)кубической решетки, вызванная этим.

<sup>2</sup> Также присутствуют незначительные доказательства некубической симметрии.

<sup>3</sup> Фактическое значение средней ошибки для «облученного» образца может быть выше, поскольку качеству подбора профиля препятствует низкая статистика и одновременно большая  $FWHM$ .

стойкость состава перовскита  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Sr}_{0,01}\text{I}_3$ , который мог переносить воздействие электронов высокой энергии намного лучше, чем традиционная система  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ . Этот материал также ранее показал высокую устойчивость к гамма-излучению [305], что указывает на его потенциал в качестве ключевого компонента перовскитных солнечных элементов для космического применения и, возможно, также детекторов ионизирующего излучения для медицинской диагностики.

#### **4.5.3. Использование редкоземельных металлов для повышения радиационной стойкости перовскитных пленок**

Исследована устойчивость пленок  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{I}_3$  и  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Dy}_{0,01}\text{I}_3$  к потоку электронов с энергией 8,2 МэВ с флюенсом  $3 \times 10^{16} \text{ e/cm}^2$ . Пленки  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{I}_3$  увеличили свою оптическую плотность, что могло быть связано с эффектом термического отжига, поскольку при электронном облучении образцы находились более 3 недель при температуре  $\sim 60^\circ\text{C}$  (рисунок 4.16b). Таким образом, пленки, модифицированные Eu, могут гораздо лучше переносить воздействие высокоэнергетических электронов, чем исходный немодифицированный перовскит с двойным катионом (рисунок 4.16c).

Также проанализировано поведение ФЛ пленок перовскита при воздействии электронного облучения. Образцы  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$  продемонстрировали очень сильное тушение ФЛ после получения наименьшего флюенса электронов  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (рисунок 4.16d), что указывает на радиационно-индуцированное образование дефектов, играющих роль глубоких ловушек для носителей заряда и вызывающих их радиационно-стимулированную рекомбинацию. Пленки, легированные Eu, показали совершенно иную динамику ФЛ. Воздействие с флюенсом  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  даже немного усиливало свечение, затем интенсивность ФЛ стабилизировалась после небольшого спада, вызванного флюенсом  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (рисунок 4.16e). Эволюция ФЛ двух исследованных систем, сопоставленная на рисунок 4.16f,

иллюстрирует весьма положительное влияние модификации европия на радиационную стойкость галогенидов свинца.

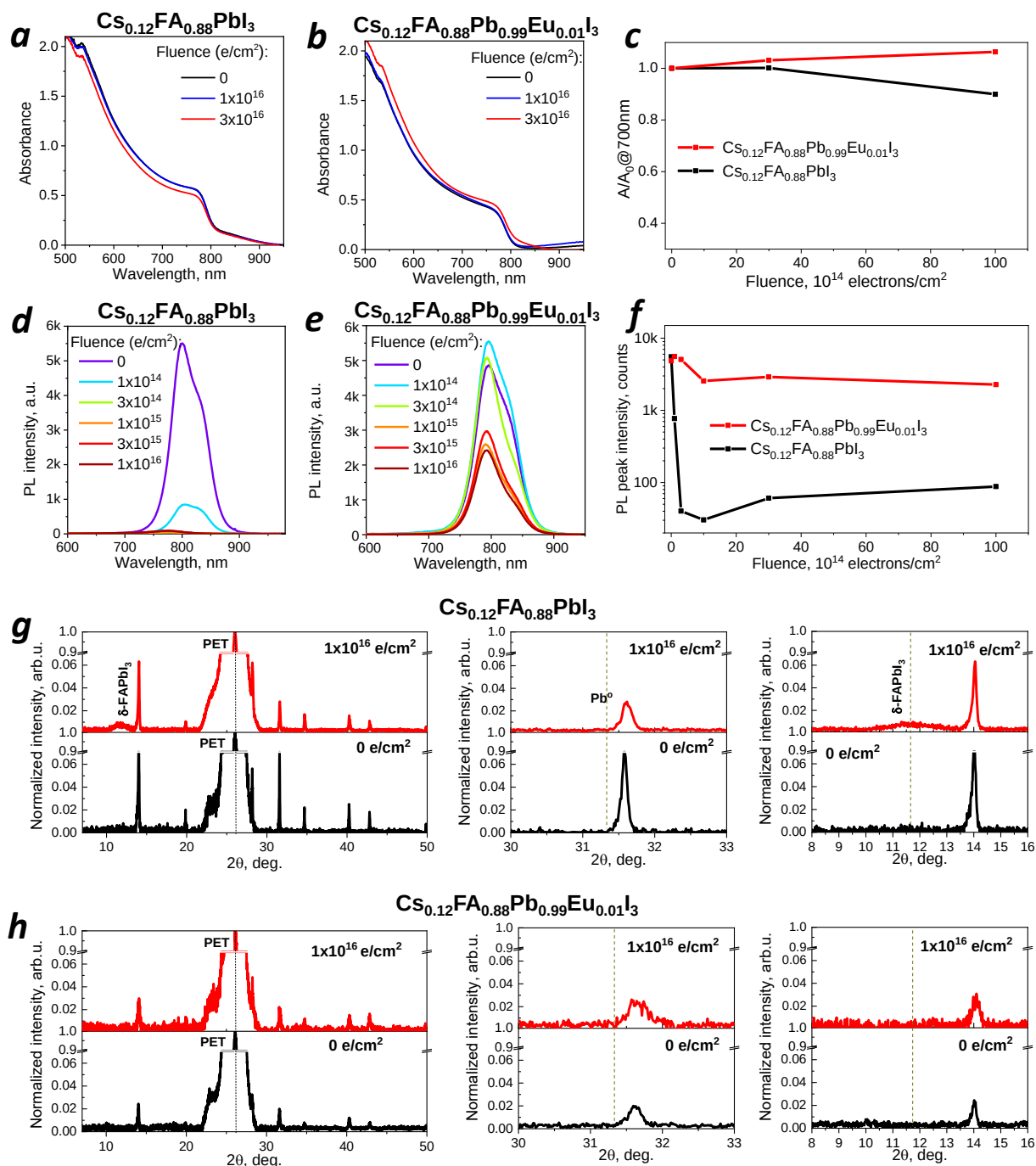


Рисунок 4.16 – Устойчивость пленок  $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{Pb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{I}_3$  к потоку электронов: эволюция спектров поглощения (a-b), зависимость нормированного поглощения при 700 нм от полученного флюенса (c); эволюция спектров ФЛ (d-e) и динамика интенсивности пика ФЛ в зависимости от флюенса (f); рентгенограммы пленок до и после облучения (g-h)

Анализ рентгенограмм до и после электронов подтверждает выводы, основанные на данных оптической спектроскопии. В частности, в немодифицированных пленках наблюдалось выделение аморфизованной  $\delta$ -фазы  $\text{FAPbI}_3$ , проявляющейся в виде широкого пика при  $\sim 12^\circ$  (рисунок 4.16g). Сегрегация  $\delta$ - $\text{FAPbI}_3$  под воздействием света и гамма-лучей является распространенным путем деградации перовскита с двойным катионом [284]. Введение катионов европия подавляет радиационно-индуцированную фазовую сегрегацию, о чем можно судить по рентгенограммам экспонированных пленок  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{I}_3$ , не имеющих признаков  $\delta$ - $\text{FAPbI}_3$  (рисунок 4.16h).

СЭМ изображения эталонных пленок  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ , подвергнутых воздействию электронов с флюенсом  $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , показали «плавление» зерен на границах зерен и образование новой фазы, проявляющейся в виде множества деталей округлой формы на поверхности пленки (правый нижний угол изображения, показанного на рисунке 4.17б). Наиболее вероятно, что эта вновь образовавшаяся фаза представляет собой  $\delta$ - $\text{FAPbI}_3$ , что также подтверждается изображениями ближнепольной микроскопии (s-SNOM), представленными на рисунке 4.17д и показывающими самую высокую концентрацию катионов FA в этих малых частицах. Пленки перовскита  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{I}_3$  продемонстрировали превосходную радиационную стойкость, поскольку после облучения не наблюдалось никаких изменений в их морфологии (рисунке 4.17в,г).

Таким образом, полученные результаты убедительно свидетельствуют о том, что наличие окислительно-восстановительной пары  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  снижает образование дефектов в пленках перовскита под воздействием ионизирующего излучения, а также подавляет неблагоприятную динамику фазового расслоения.

На следующем этапе работы мы также исследовали влияние Dy. Спектры оптического поглощения плёнок  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Dy}_{0,01}\text{I}_3$  существенно не изменились даже после получения максимального флюенса электронов (рисунок 4.18a,b). Незначительное увеличение поглощения в

области 840–930 нм указывает на усиление рассеяния света пленками, подвергшимися воздействию электронов, что предполагает возможное огрубление морфологии пленки и/или ухудшение ее однородности (рисунок 4.18a).

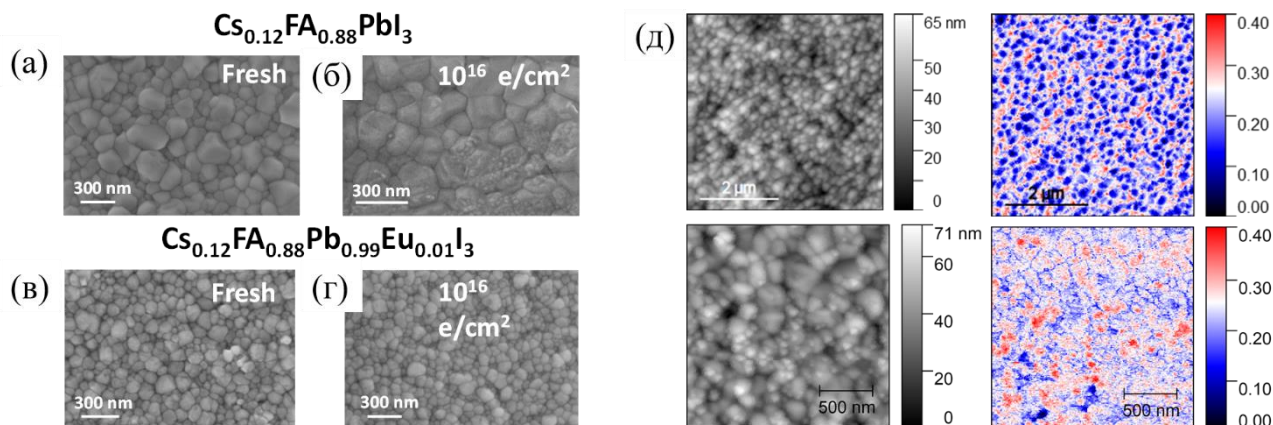


Рисунок 4.17 – (а-г) СЭМ изображения пленок перовскита до и после облучения электронами; (д) топография атомно-силовой микроскопии (левый столбец) и изображения ближнепольной микроскопии, полученные на характерной частоте колебаний FA для пленок  $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{PbI}_3$ , изображения представлены масштабными линейками  $5 \times 5$  мкм (вверху) и  $2 \times 2$  мкм (внизу), чтобы показать, что вновь образовавшиеся зерна на поверхности обогащены катионами FA

Интенсивность ФЛ возрастает почти на порядок при накоплении флюенса  $3 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  для модифицированных плёнок  $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{Pb}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{I}_3$ , а затем начинает затухать при значениях, всё ещё превосходящих первичные образцы (рисунок 4.18d). Такое поведение позволяет предположить, что дефекты, присутствующие в первичных пленках, залечиваются под воздействием электронов, что является установленным эффектом, о котором сообщалось ранее [306]. Известно, что перовскитный поглотитель начинает разрушаться от дефектов, поэтому места дефектов сначала «выжигаются» электронным облучением, а продукты деградации диффундируют к границам зерен, где рекомбинируют и таким образом образуют высококачественную перовскитную фазу [109]. Следует отметить, что максимальная интенсивность

ФЛ пленок  $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{Pb}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{I}_3$  превышает таковую у эталонных образцов  $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{PbI}_3$  в 3–4 раза, что позволяет предположить, что при внедрении катионов  $\text{Dy}^{2+}$  имеет место положительное влияние на электронные свойства материала поглотителя.

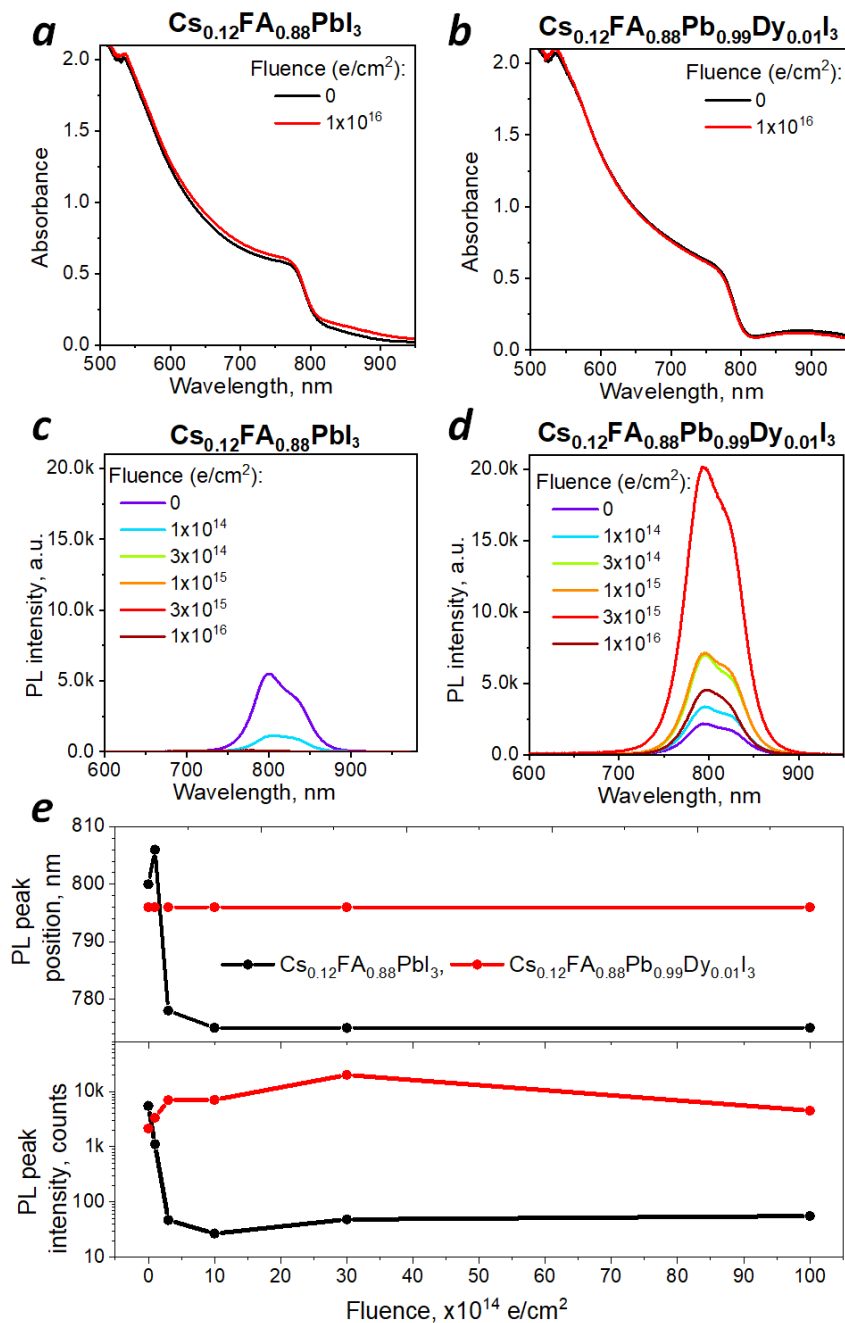


Рисунок 4.18 – Влияние ускоренных электронов на оптоэлектронные свойства пленок  $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{PbI}_3$  (а, с, е) и  $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{Pb}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{I}_3$  (b, d, е). Спектры оптического поглощения до и после облучения (а, b), динамика спектров ФЛ (с, d) и эволюция интенсивности и положения максимума ФЛ (е)

Важную информацию можно также получить из анализа динамики положения максимума ФЛ и интенсивности ФЛ в зависимости от полученной дозы ускоренных электронов. Таким образом, резкое тушение ФЛ эталонных пленок  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$  сопровождается значительным синим сдвигом максимума ФЛ от 800 до 775 нм, что согласуется с сильной деградацией перовскита (рисунок 4.18е, черный цвет). Напротив, пленки  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Dy}_{0,01}\text{I}_3$  демонстрируют интенсивную ФЛ и очень стабильное положение максимума ФЛ независимо от полученного флюенса электронов (рисунок 4.18е, красный цвет). Такая динамика ФЛ указывает на очень высокую устойчивость этого материала к электронному излучению.

Рентгенограммы пленок, подвергнутых наибольшему флюенсу, выявили четкие признаки фазового расслоения как в эталонных  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ , так и в модифицированных тонких пленках перовскита  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Dy}_{0,01}\text{I}_3$ . В частности, пик желтой  $\delta$ -фазы  $\text{FAPbI}_3$  возникал при  $12\text{--}13^\circ$  (рисунок 4.19). Наблюдаемое сильное уширение пика  $\delta$ - $\text{FAPbI}_3$  указывает на значительную аморфизацию этой фазы.

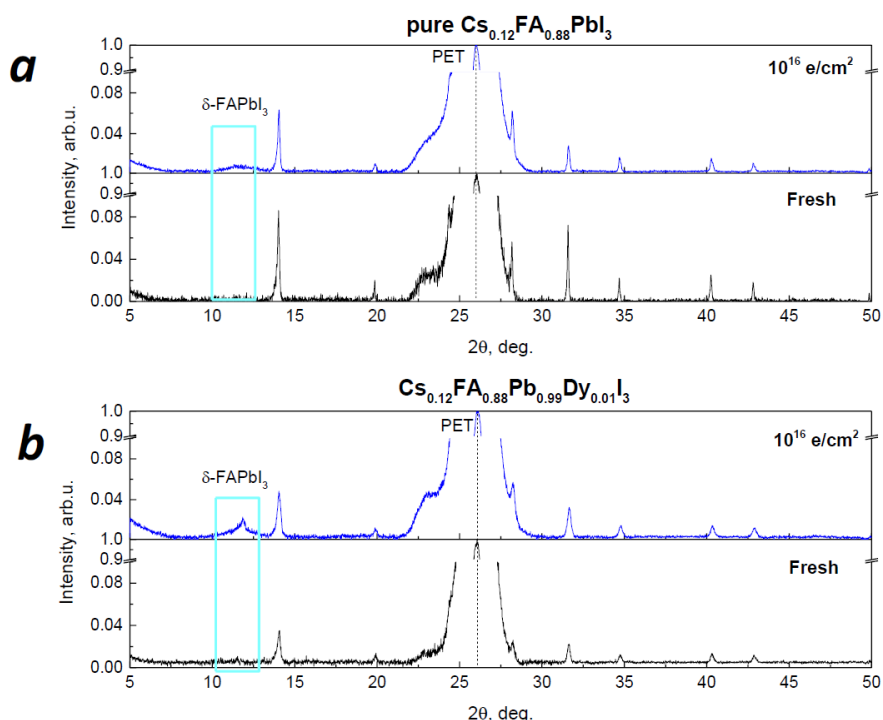


Рисунок 4.19 – Рентгенограммы пленок  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$  (a) и  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Dy}_{0,01}\text{I}_3$  (b) при облучении



Для оценки влияния электронного облучения на морфологию пленок перовскита использовалась комбинация трех взаимодополняющих методов микроскопии. СЭМ изображения эталонных пленок  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ , подвергнутых воздействию флюенса  $10^{16} \text{ e}/\text{см}^2$ , демонстрируют образование новой фазы продуктов старения (мелкие неупорядоченные зерна, образующиеся поверх крупных кристаллитов перовскита) и механическую деградацию, проявляющуюся в появлении трещин (рисунок 4.20а). Напротив, воздействие на пленки  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Dy}_{0,01}\text{I}_3$  того же флюенса электронов приводит к некоторому беспорядку в структуре пленки и, возможно, также к уменьшению среднего размера зерна, хотя этот эффект можно объяснить вариации морфологии пленки от образца к образцу (рисунок 4.20d). Важно отметить, что для пленок перовскита, содержащих диспрозий, не было обнаружено признаков образования новой фазы.

Изображения топографии атомно-силовой микроскопии (АСМ) подтвердили образование мелких зерен новой фазы для пленок  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$  (рисунок 4.20b) и отсутствие такого поведения в случае модифицированного перовскитного поглотителя  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Dy}_{0,01}\text{I}_3$  (рисунок 4.20e). Инфракрасное картирование s-SNOM, выполненное на характерной частоте  $\text{FA}^+$  ( $1712 \text{ см}^{-1}$ ), показало, что мелкие зерна обогащены катионами формамидиния и, таким образом, представляют собой небольшие домены  $\text{FAPbI}_3$ , сегрегированные из матрицы двухкатионного перовскита (рисунок 4.20c). Напротив, в пленках  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Dy}_{0,01}\text{I}_3$  наблюдается стандартное распределение катионов  $\text{FA}^+$  внутри зерен перовскита и отсутствуют признаки сегрегации фазы  $\text{FAPbI}_3$ . Некоторое обеднение катионами  $\text{FA}^+$  по границам зерен пленок  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Dy}_{0,01}\text{I}_3$  позволяет предположить возможную потерю органических летучих компонентов с образованием  $\text{PbI}_2$  в количествах ниже порога обнаружения рентгеноструктурных измерений.

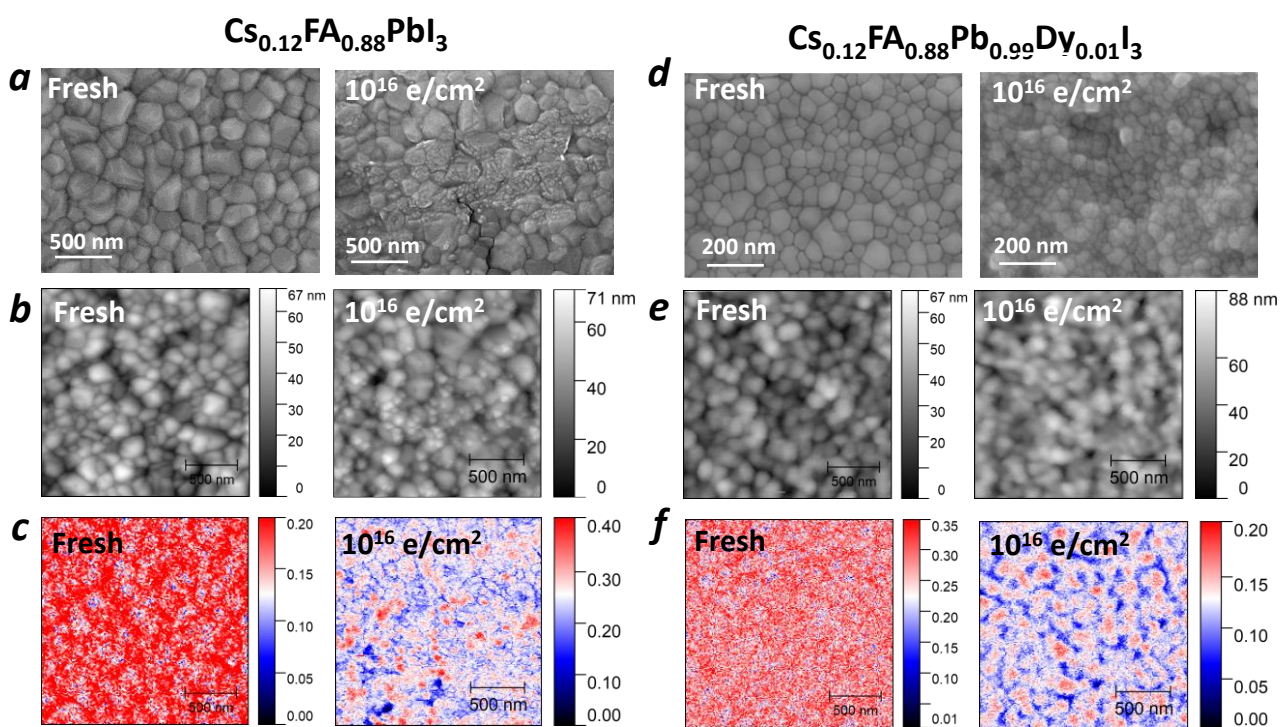


Рисунок 4.20 – Данные микроскопии пленок  $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{PbI}_3$  (a-c) и  $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{Pb}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{I}_3$  (d-f) на подложках из ПЭТФ до и после воздействия электронов с энергией 8,5 МэВ и флюенсом  $10^{16} \text{ e/cm}^2$ : СЭМ (a, d) и изображения топографии АСМ (b, e) вместе с ИК-картами s-SNOM, показывающими распределение катионов  $\text{FA}^+$  (c, f)

Таким образом, сочетание данных XRD, свидетельствующих об образовании  $\delta$ -фазы  $\text{FAPbI}_3$ , с данными микроскопии, свидетельствующими о появлении богатых FA зерен на поверхности пленок  $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{PbI}_3$ , дает исчерпывающие доказательства того, что расслоение фаз представляет собой основной путь деградации при воздействии на мультикатионные перовскиты электронного облучения.

#### 4.5.4 Повышение радиационной стойкости галогенидных перовскитных поглотителей за счет введения ионов 3d-металлов

Спектры оптического поглощения  $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{Pb}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{I}_3$  продемонстрировали деградацию после воздействия электронов (рисунок 4.21a-c).  $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{Pb}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{I}_3$  не проявил снижения поглощения в длинноволновой области (700–800 нм), но обнаружил красный сдвиг края

полосы поглощения, что свидетельствует о формировании ФА-обогащенной фазы, поскольку  $\text{FAPbI}_3$  имеет меньшую ширину запрещенной зоны по сравнению с  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{I}_3$ . Данный вывод согласуется со снижением поглощения пленки в коротковолновой области, что указывает на сегрегацию  $\delta\text{-CsPbI}_3$  из основной перовскитной фазы. Таким образом, внедрение катионов  $\text{Cu}^+$ , вероятно, способствует удалению  $\text{Cs}^+$  из решетки и стабилизации ФА-обогащенной фазы, устойчивой к высокоэнергетическим электронам.

Динамика спектров ФЛ подтверждает данную гипотезу. ФЛ модифицированных пленок  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{I}_3$  оставалась стабильной даже при больших флюенсах (рисунок 4.21d). Таким образом, Cu-легированный перовскитный материал демонстрирует на порядок более высокую устойчивость к электронному облучению по сравнению с  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$  (рисунок 4.21f).

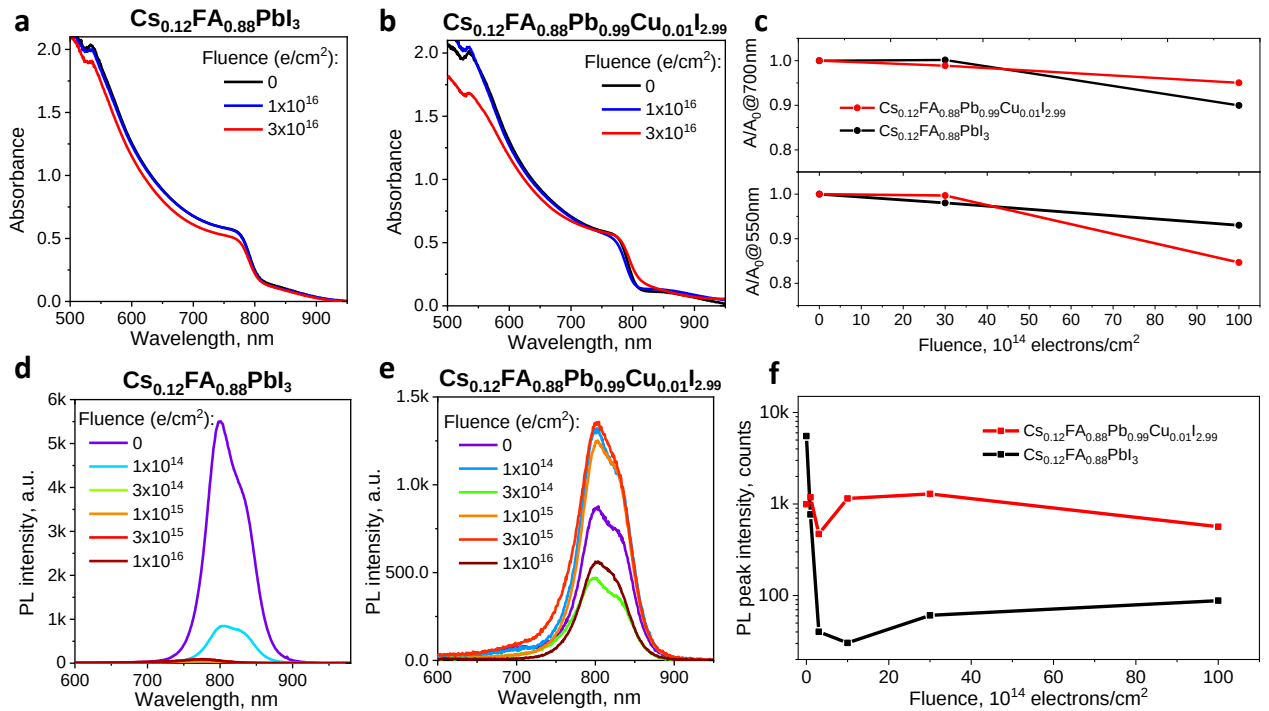


Рисунок 4.21 – Спектры оптического поглощения (a–b) и ФЛ (d–f); нормализованное поглощение при 550 и 700 нм (c) и интенсивность ФЛ (f) от полученного флюенса

XRD (рисунок 4.22) не выявил образования металлического свинца в обоих типах пленок.  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{I}_3$  не проявлял сегрегации  $\delta\text{-FAPbI}_3$ , но демонстрировал сдвиг пиков (например, пик при  $31,71^\circ$  сместился до  $31,67^\circ$ ) вследствие сегрегации  $\delta\text{-CsPbI}_3$  и образования FA-обогащенной перовскитной фазы. Эти данные подтверждают стабилизирующую роль катионов  $\text{Cu}^+$  в формировании FA-обогащенной фазы.

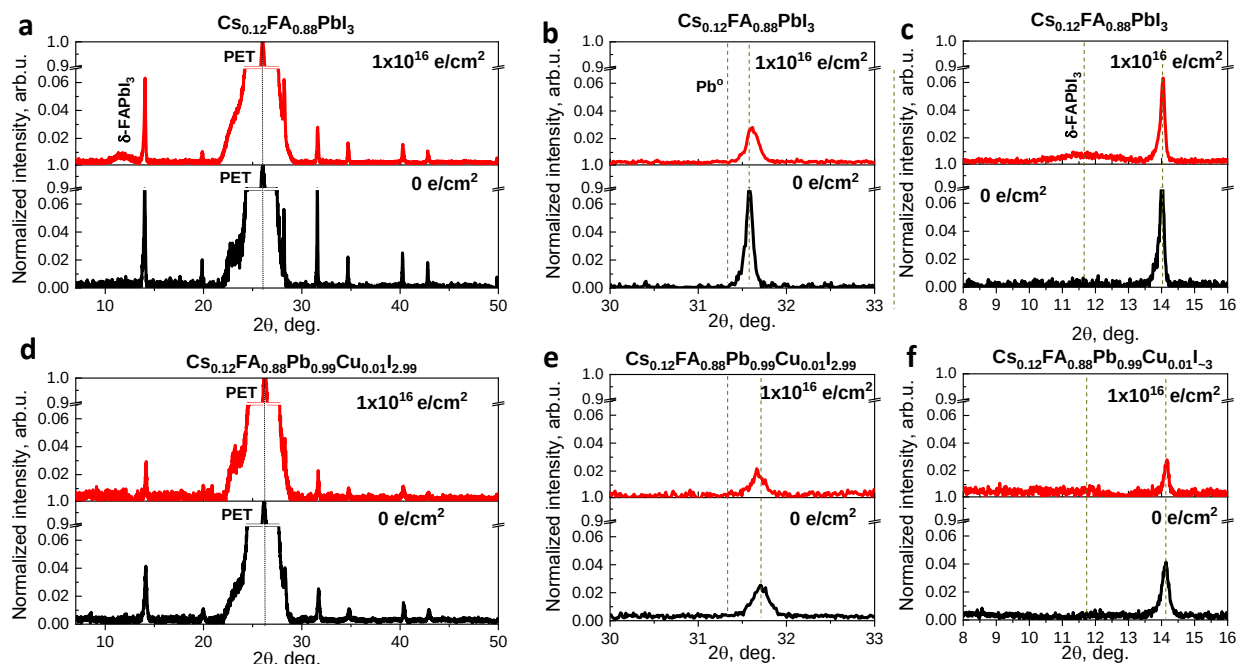


Рисунок 4.22 – Рентгенограммы перовскитных пленок до и после облучения электронами

Морфология  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{I}_3$  эволюционировала иначе (рисунок 4.23), чем  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ . Исходные зерна сохранили целостность, но на их поверхности сформировалась «белая» фаза, вероятно соответствующая  $\delta\text{-CsPbI}_3$ , что согласуется с данными оптической спектроскопии, XRD и РФЭС. Наблюдаемое образование пор на границах зерен связано, вероятно, с уменьшением размера исходных зерен вследствие сегрегации  $\delta\text{-CsPbI}_3$ . Таким образом, изменения морфологии подтверждают повышенную стабильность Cu-легированного материала по сравнению с  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ , что коррелирует со сниженной плотностью дефектов [307].

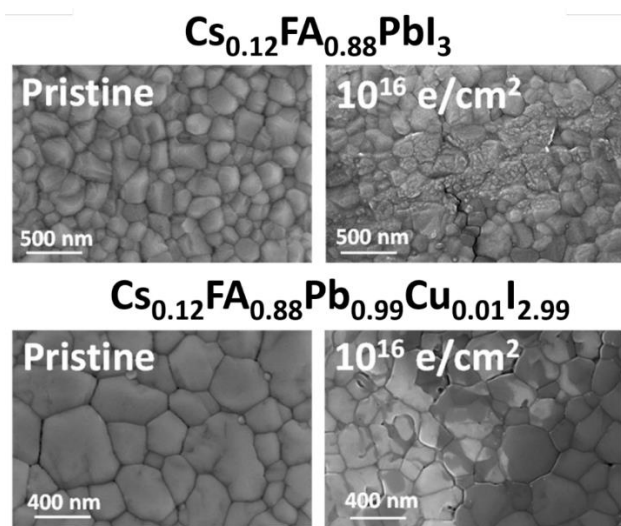


Рисунок 4.23 – СЭМ изображения перовскитных пленок  $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{Pb}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{I}_3$  до и после облучения электронами

#### 4.6 Выводы по главе 4

1. Наличие структурных дефектов в галогенидных перовскитах связано с достаточно дешевой растворной технологией их получения, востребованной для крупномасштабных приложений. Поэтому разработка прямых методов выявления таких дефектов и использования их для контроля степени пассивации имеет большое значение. К сожалению, до сих пор в основном используются косвенные методы контроля структурных дефектов в перовскитных пленках, которые не могут быть достаточно эффективными для этих целей. Сформулирована методика для определения с помощью РФЭС недокоординированного  $\text{Pb}^{2+}$  как прямого структурного элемента, связанного с вакансией йода в решетке перовскита. Показано, как использовать спектры РФЭС для изучения динамики пассивации этих дефектов. Кроме впервые продемонстрированной возможности идентификации недокоординированного свинца в перовските  $\text{MAPbI}_3$ , установлена возможность пассивации этого дефекта путем частичной замены токсичного свинца щелочноземельными и благородными металлами, а также введением малых органических молекул.

2. Введение  $\text{Ge}^{2+}$  в решётку  $\text{MAPbI}_3$  индуцирует дырочное легирование, обусловленное окислением  $\text{Ge}^{2+}$  до  $\text{Ge}^{4+}$ . Наблюдаемый эффект

дырочного легирования приводит к уменьшению ширины запрещённой зоны (1,2-1,6 эВ), что может представлять интерес для фотоэлектрических приложений, в частности, для достижения оптимальной эффективности многопереходных фотоэлектрических устройств, светодиодов и фотодетекторов. Достигнутое дырочное легирование обеспечивает увеличение электрической проводимости перовскита  $\text{MAPbI}_3$ , что также может быть полезно для его применения в термоэлектрических устройствах.

3. Ионы  $\text{Cu}^+$  частично интегрируются в кристаллическую решетку  $\text{MAPbI}_3$  и вызывают эффект *p*-допирования, что критически важно для ряда применений. Важно отметить, что присутствие  $\text{Cu}^+$  повышает фотостабильность перовскитных пленок и блокирует образование металлического свинца как продукта фотолиза.

4. Изучено влияние частичного замещения  $\text{Pb}^{2+}$  (1–10%) в сложных галогенидах свинца катионами щелочноземельных металлов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) на электронную структуру перовскитов с использованием комплекса спектров РФЭС. Установлено, что лишь незначительная доля замещающих катионов интегрируется в кристаллическую решетку перовскита, вызывая сдвиг потолка валентной зоны и соответствующее увеличение ширины запрещенной зоны. При высоких концентрациях ( $> 1\%$ ) основная часть катионов щелочноземельных металлов накапливается на поверхности и границах перовскитных зерен.

5. Продемонстрировано, что введение катионов  $\text{Eu}^{2+}$  в растворы-прекурсоры галогенидных перовскитов свинца сопровождается окислительно-восстановительными процессами с образованием  $\text{Eu}^{3+}$ . Катионы смешанной валентности  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  не замещают  $\text{Pb}^{2+}$  в кристаллической решетке и не формирует стабильных соединений с органическими солями. Вместо этого европий сегрегируется в виде бинарной фазы  $\text{EuI}_{\sim 2,5}$  на поверхности перовскитных зерен, формируя защитное покрытие. Сопряжение окислительно-восстановительных процессов  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0$  эффективно подавляет образование металлического свинца  $\text{Pb}^0$  и ионов  $\text{I}_3^-$  под действием света.

6.  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Ge}_{0,01}\text{I}_3$  демонстрируют высокую радиационную стойкость при облучении электронами с энергией 8,2 МэВ, сохраняя оптические свойства даже при плотностях потока, эквивалентных длительному пребыванию в космических условиях. Тем не менее, Ge-допированные плёнки проявляют снижение поверхностной концентрации Pb и разложение органического катиона  $\text{FA}^+$  под действием облучения, что объясняется миграцией ионов и радиационно-индуцированным разрывом химических связей.

7. Показано, что внедрение  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  или  $\text{Ba}^{2+}$  повышает стабильность. Часть модификаций блокирует радиационно-индуцированное образование металлического свинца  $\text{Pb}^0$ , тогда как другие эффективно подавляют радиационно-индуцированную сегрегацию фаз – основной путь деградации в случае многокатионных перовскитов. Состав  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Sr}_{0,01}\text{I}_3$  продемонстрировал значительно повышенную радиационную стойкость по сравнению с немодифицированным перовскитом.

8. Для аэрокосмических применений ПСЭ дополнительно требуется повышенная радиационная стойкость, которая также обеспечивается модификацией  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ . Присутствие европия не только блокирует радиолиз сложных галогенидов свинца с образованием  $\text{Pb}^0$ , но и подавляет радиационно-индуцированную сегрегацию  $\delta$ -фазы  $\text{FAPbI}_3$  при облучении пленок электронами. Дальнейшие исследования должны изучить устойчивость состава  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{I}_3$  к воздействию протонов,  $\alpha$ -частиц и других видов ионизирующего излучения, характерных для космического пространства. Однако уже полученные результаты указывают, что стратегия внедрения  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  может стать ключевой для разработки стабильных перовскитных материалов и ПСЭ как для наземных, так и аэрокосмических применений.

9. В рамках разработки новых материалов предложен перовскитный состав  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Dy}_{0,01}\text{I}_3$ . Незначительная модификация состава привела к значительному повышению радиационной стойкости. Данные СЭМ и s-SNOM микроскопии подтвердили, что присутствие  $\text{Dy}^{2+}$  эффективно

подавляет радиационно-индуцированную сегрегацию фаз в пленках  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Du}_{0,01}\text{I}_3$  при воздействии электронов.

10. Легирование  $\text{Cu}^+$  полностью изменяет пути радиационно-индуцированной деградации двухкатионного перовскита. В частности, в то время как  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$  деградирует преимущественно за счет сегрегации  $\delta$ -фазы  $\text{FAPbI}_3$  с образованием Cs-обогащенной перовскитной фазы, пленки  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{I}_3$  склонны к выделению  $\delta$ - $\text{CsPbI}_3$  и формированию FA-обогащенной перовскитной фазы, демонстрирующей высокую устойчивость к высокоэнергетическим электронам.

Полученные результаты открывают широкие возможности для проектирования материалов с улучшенными свойствами через инженерию *B*-катиона и контроль образования дефектов, открывая путь к практической реализации перовскитных фотоэлектрических технологий в аэрокосмических приложениях. Результаты опубликованы в работах [294, 297, 305, 307, 308, 309, 310, 311, 312].

Представленные в главе результаты РФЭС получены автором лично. Данные по электронному облучению проводились в рамках междисциплинарного гранта РНФ 22-61-00047 коллективом с участием ученых УрФУ и ФИЦ ПХФ и МХ РАН под руководством автора.



## ГЛАВА 5. ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ ЗА СЧЁТ ПАССИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ

### 5.1 Уменьшение количества дефектов при кристаллизации

Для понимания влияния различных флокулянтов на свойства CsPbI<sub>3</sub> ReQD применяли *in situ* измерение ФЛ. Возбуждение проводилось под лазером 365 нм с постоянной интенсивностью 0,3 мВт. ЕА и IPA добавляли к исходному раствору CsPbI<sub>3</sub> и наблюдали изменения интенсивности ФЛ с течением времени (рисунок 5.1а). Добавление флокулянтов уменьшает свечение ReQD с течением времени. Это связано с тем, что флокулянты являются полярными растворителями, а перовскит, как ионный кристалл, более чувствителен к полярным растворителям. Кроме того, флокулянты удаляют лиганды с поверхности ReQD, вызывая повреждение поверхности и, следовательно, снижение их люминесцентных свойств. Стоит отметить, что по сравнению с IPA, добавление ЕА вызывает меньшее относительное изменение интенсивности ФЛ и наносит относительно меньше повреждений. Сравнение нормированных ФЛ спектров показывают (рисунок 5.1б), что форма и положение пика люминесценции ReQD, обработанных ЕА, практически не изменяется со временем ( $FWHM = 41$  нм). Однако смещение спектра и уширение (42–43 нм) наблюдаются на образце, обработанном IPA. Это может быть связано с тем, что полярность IPA вызывает отрыв лигандов с поверхности ReQD. Порядок добавления этих двух растворителей (например, ЕА/IPA вместе, ЕА/IPA смешанные, ЕА введён первым, и IPA введён первым) также влияет на эффект очистки. Судя по всему, необходимо регулирование полярности ЕА/IPA.

По-видимому, необходимо комплексно учитывать удаление примесей IPA и относительно малое влияние ЕА на ReQD. Поэтому требуется более точная настройка смешанной полярности IPA и ЕА. Смешанные растворители IPA/ЕА с объёмными соотношениями 4:0, 3:1, 2:2, 1:3 и 0:4 далее использовались в качестве флокулянта.

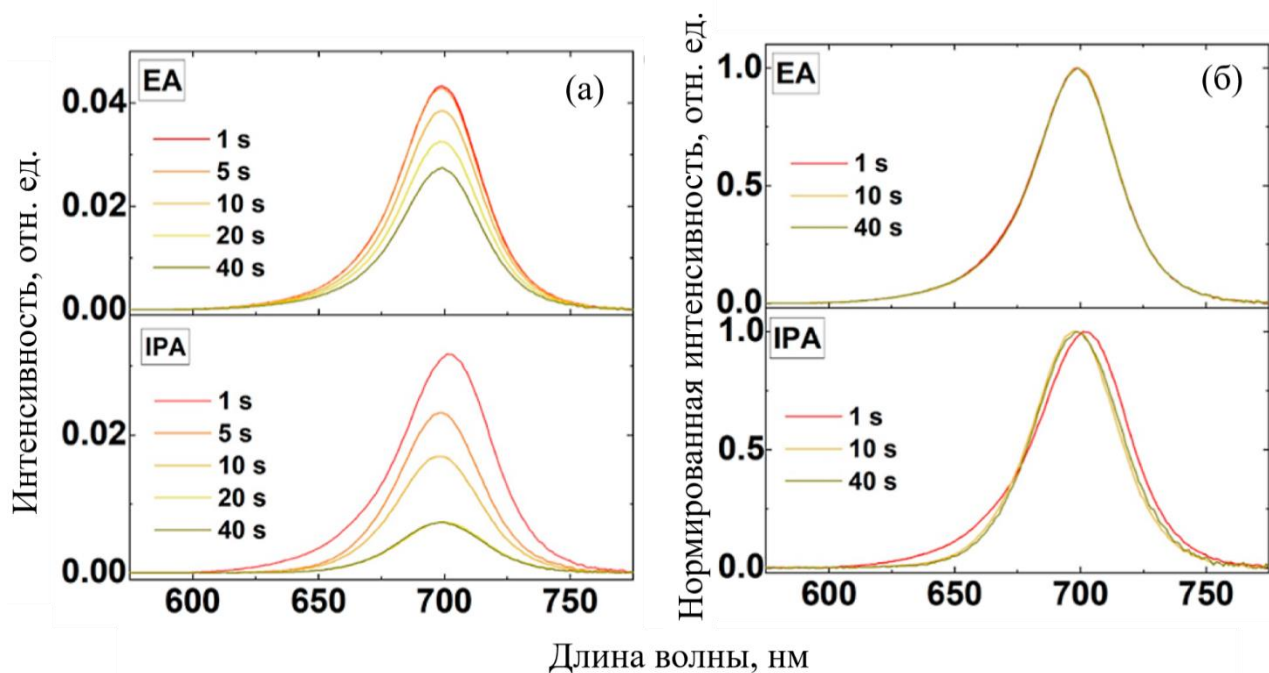


Рисунок 5.1 – (а) In situ ФЛ спектры исходного раствора  $\text{CsPbI}_3$ ;  
(б) нормированные ФЛ спектры

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) чётко характеризует морфологию ReQD (рисунок 5.2а). Регулировкой соотношения полярных растворителей можно настраивать морфологию ReQD можно добиться чётких границ и правильной кубической формы. Это связано с низкой коррозионной активностью EA по отношению к ReQD и целостностью лигандов, что также подтверждается результатами XRD (рисунок 5.2б). Дифракционные пики  $\text{CsPbI}_3$  ReQD находятся на  $14,1^\circ$ ,  $20,6^\circ$  и  $28,6^\circ$ . Эти положения пиков соответствуют кристаллическим плоскостям (100), (110) и (200) структуры перовскита  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ . Однако с регулировкой полярности интенсивность основного дифракционного пика постепенно увеличивается, а резкость дифракционного пика постепенно возрастает, что означает постепенное улучшение качества кристаллов. В частности, взяв дифракционный пик при  $28,6^\circ$  в качестве примера (рисунок 5.2в), его FWHM сужается с  $0,88^\circ$  (4:0) до  $0,68^\circ$  (2:2) и  $0,66^\circ$  (0:4). Это доказывает, что смешанный растворитель хорошо сохраняет кристаллическую структуру.

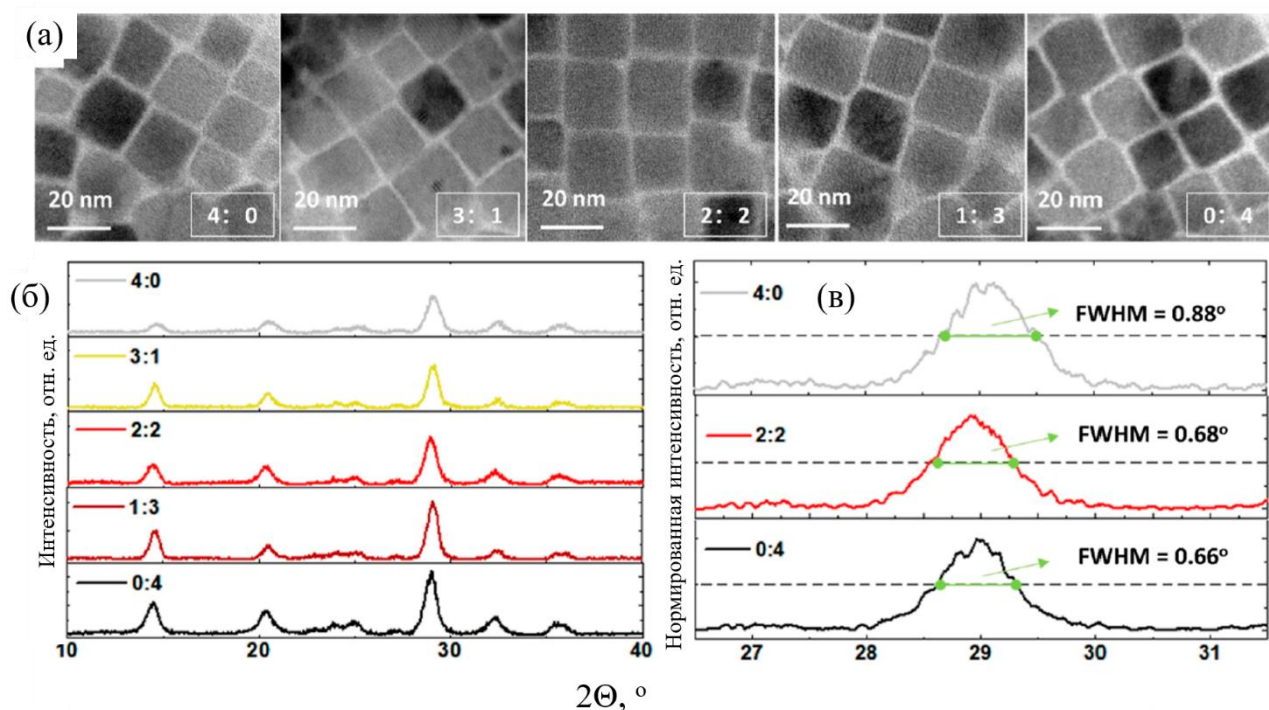


Рисунок 5.2 – (а) Изображения ПЭМ; (б) XRD после очистки смешанными полярными растворителями IPA/EA в различных пропорциях; (в) нормированные XRD

Для выявления влияния смешанных полярных растворителей изопропанол/этилацетат (IPA/EA) на люминесцентные свойства квантовых точек CsPbI<sub>3</sub> проведены измерения TRPL. При облучении образца ультрафиолетовым светом (365 нм) наблюдается флуоресценция, которая после прекращения возбуждения сохраняется в течение времени, необходимого для рекомбинации оставшихся экситонов. Данные TRPL (рисунок 5.3а) демонстрируют увеличение времени жизни флуоресценции при повышении доли EA в смеси, что коррелирует с уменьшением деградации поверхности ReQD, обусловленной более мягким воздействием EA по сравнению с IPA. Образцы, полученные смесями с преобладанием EA, характеризуются увеличением среднего времени жизни флуоресценции с 7.66 нс до 23.40 нс, что свидетельствует о снижении скорости излучательной рекомбинации вследствие минимизации дефектных состояний поверхности. Данный эффект объясняется избыточной полярностью IPA, приводящей к

десорбции лигандов с поверхности ReQD и ускоренному тушению флуоресценции.

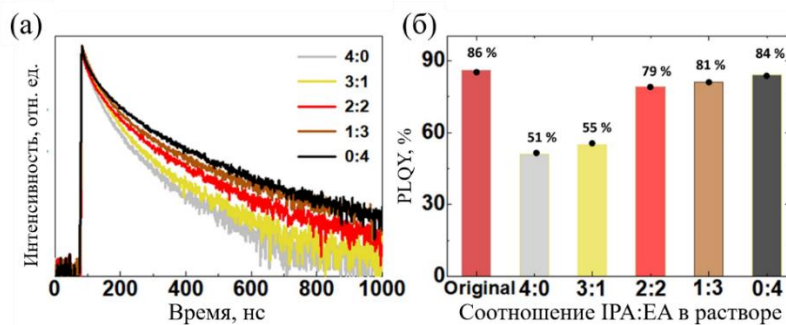


Рисунок 5.3 – (а) Кинетики тушения ФЛ; (б) квантовый выход фотолуминесценции (PLQY)

Результаты (PLQY) подтверждают данную тенденцию. При увеличении доли EA в системе наблюдается рост PLQY с 51% до 84%. При содержании  $EA \geq 50\%$  значения PLQY достигают 79%, 81% и 84%, приближаясь к характеристикам исходного раствора (86%). Это указывает на сохранение структурной целостности ReQD и подавление безызлучательной рекомбинации при использовании смесей с доминированием EA.

Для верификации электролюминесцентных характеристик ReQD на их основе были изготовлены квантовые светоизлучающие диоды (QLED). Архитектура устройства и схема энергетических уровней представлены на рисунке 5.4а. Все ReQD синтезированы в идентичных условиях, но очищены растворителями в различных соотношениях (4:0, 3:1, 2:2, 1:3, 0:4), что, как показано ранее, существенно влияет на кристаллическую структуру, концентрацию лигандов, поверхностные дефекты и, как следствие, люминесцентные свойства ReQD.

На ВАХ (рисунок 5.4б) наблюдается снижение плотности тока при увеличении доли EA, особенно в низковольтной области, что объясняется слабой полярностью EA и его ограниченной способностью к вымыванию лигандов. Однако избыточная концентрация лигандов затрудняет инжекцию зарядов, вызывая их накопление и деградацию функциональных слоёв (особенно заметно для составов 1:3 и 0:4 при высоких напряжениях, рисунок

5.4с). Напротив, недостаток лигандов (соотношения 4:0, 3:1) приводит к дисбалансу инжекции дырок/электронов, чрезмерному току и снижению яркости из-за роста поверхностных дефектов, что согласуется с данными по времени жизни флуоресценции.

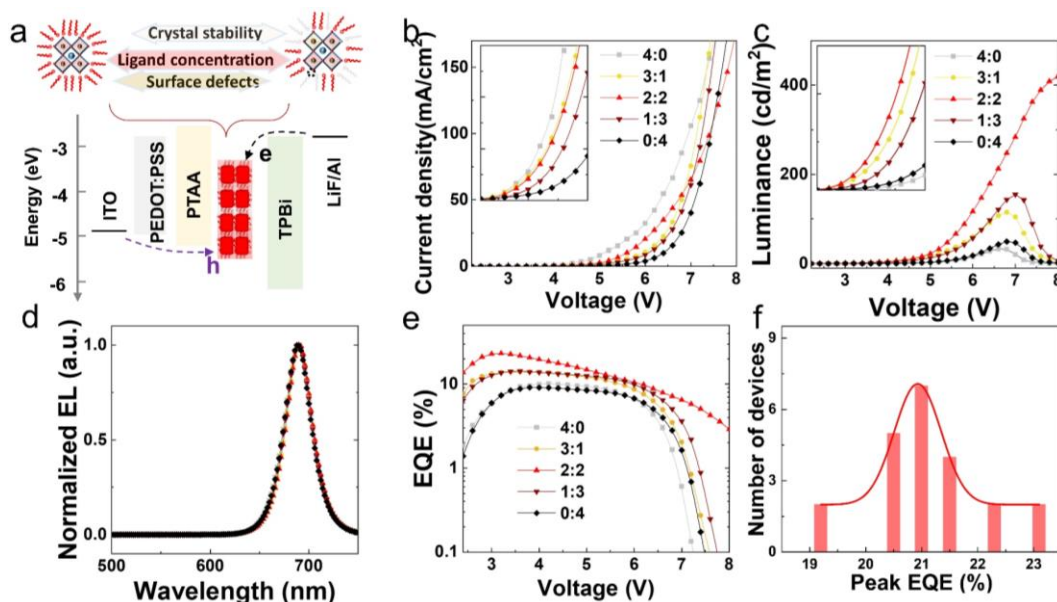


Рисунок 5.4 – (a) Структура и схема энергетических уровней QLED; (b) ВАХ; (c) зависимость яркости от напряжения; (d) нормированный спектр электролюминесценции при напряжении 4 В; (e) зависимость EQE от напряжения; (f) гистограмма распределения максимальных значений EQE для устройств

Электролюминесценция с временным разрешением (рисунок 5.5a) подтвердила, что КТ, очищенные смесью 2:2, демонстрируют наиболее быстрый рост яркости при инжекции и её быстрое затухание после импульса, что свидетельствует о минимальной плотности дефектов. При этом все ReQD сохраняют исходные люминесцентные характеристики (рисунок 5.4d).

EQE устройств составила 10,2 %, 14,3 %, 23,1%, 14,4 % и 9,1 % для смесей 4:0–0:4 соответственно (рисунок 5.4e). Оптимальное соотношение 2:2 обеспечивает сбалансированную концентрацию лигандов, эффективный транспорт зарядов и инжекцию, что подтверждается высокой воспроизводимостью: средний EQE для 22 устройств достиг 20,93% при стандартном отклонении  $\approx 1,4$  % (рисунок 5.4f). Данные результаты

демонстрируют, что регулирование состава растворителей при очистке позволяет контролировать поверхностные свойства КТ для создания высокоэффективных QLED.

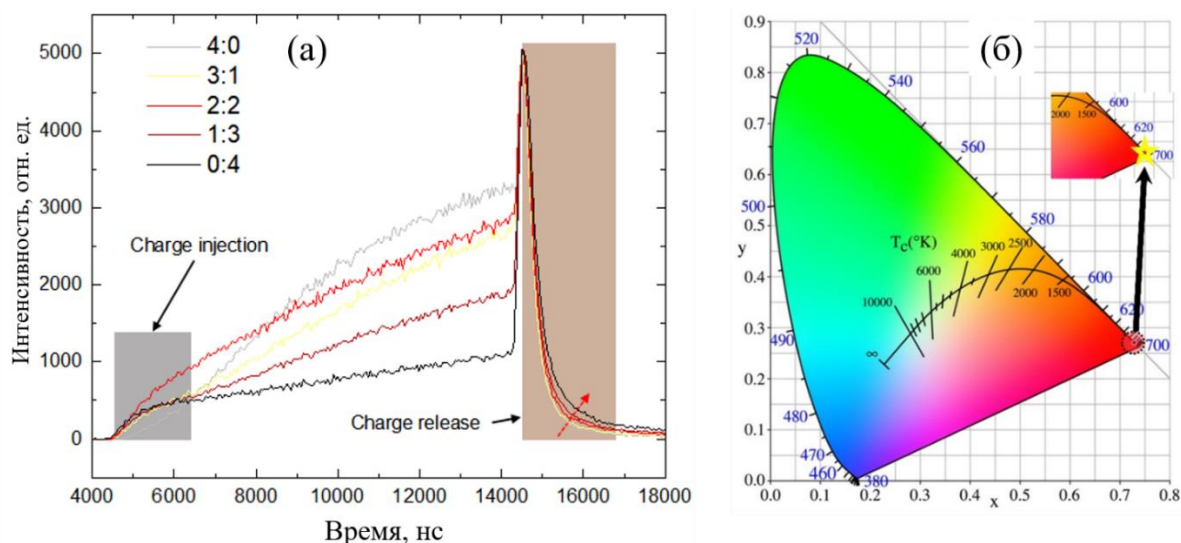


Рисунок 5.5 – (а) Электrolюминесценция ReQD с временным разрешением; (б) Соответствующая цветовая координата LED

## 5.2 Модификация интерфейса ДТС / перовскит для повышения эффективности и стабильности устройств

### 5.2.1 Влияние интерфейса на кристаллизацию перовскитов

В последние годы были достигнуты значительные прорывы в области внешней квантовой эффективности PeLED, которая превышает 20% для излучения от зеленого до ближнего инфракрасного диапазона. Однако производительность голубых PeLED все еще значительно отстает от других аналогов с точки зрения эффективности устройства и операционной стабильности. Кроме того, все заявленные площади устройств современных голубых PeLED остаются небольшими (несколько  $\text{мм}^2$ ) из-за неравномерной морфологии и большого количества дефектов в пленках перовскита, полученных из-за раствора с использованием смешанных галогенидов (например, Br и Cl).

Увеличение размеров пленок приводит к значительной потере производительности для перовскитных оптоэлектронных устройств. Границы или трещины между доменами перовскита неизбежны в крупноразмерных



пленках из-за неравномерного покрытия, ограниченной растворимости прекурсоров и тепловой конвекции во время испарения растворителя. Эта проблема серьезно препятствует практическому использованию в крупноразмерных дисплеях, поскольку случайное появление пор или дефектных участков неизбежно приводит к значительным потерям из-за рекомбинации, опосредованной ловушками, и широкому разбросу в люминесцентных характеристиках между множеством пикселей устройства. Кроме того, деградация голубых PeLED ускоряется, поскольку дефекты могут служить местами для миграции ионов под внешним напряжением.

Для создания равномерных перовскитных пленок с подавленными состояниями ловушек были предложены различные стратегии, включая инженерию стехиометрического состава, манипуляции с размерностью, легирование в положении *A*-катионов, пассивацию основаниями Льюиса и т.д. Кроме того, интерфейс между перовскитными пленками и нижележащим ДТС оказывает сильное влияние на *V* связи с чем интерес представляет метод интерфейсной инженерии с использованием многофункциональных органических молекул (например, APDO) для управления ростом зерен перовскитных пленок и улучшения эффективности инъекции дырок и баланса зарядов.

РФЭС подтверждает наличие APDO в модифицированном ДТС PEDOT:PSS (рисунок 5.6). Кроме того, для изучения распределения APDO в слое PEDOT:PSS были проведены угловые измерения РФЭС для расчета соотношений площади пика от *N* 1s к площади пика от *S* 2p (*N/S*) при 70° и 90° соответственно. Площади пиков могут быть использованы для сравнения содержания различных элементов. В результате соотношение *N/S* при 70° выше, чем при 90°, что указывает на то, что APDO предпочтительно распределяется на поверхности модифицированного ДТС PEDOT:PSS, поскольку в случае перовскита  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  сигнал *N* 1s исходит от молекул APDO (рисунок 5.6 и таблица 5.1. Заметное уменьшение угла контакта с 32,9° до 11,9° наблюдается для капель перовскитного прекурсора на голом и модифицированном ДТС (рисунок 5.7b), что свидетельствует об улучшенных

смачивающих свойствах для роста перовскита. Полученная голубая перовскитная пленка демонстрирует улучшенное покрытие подложки размером 50×50 мм (рисунок 5.7с). На рисунок 5.7d показаны СЭМ изображения голубых перовскитных пленок, подтверждающие более равномерную морфологию модифицированной APDO перовскитной пленки с меньшими размерами зерен по сравнению с пленкой на чистой подложке. Среднеквадратичная шероховатость (по данным АСМ, рисунок 5.8) значительно уменьшается с 3,44 нм до 1,47 нм благодаря модификации интерфейса.

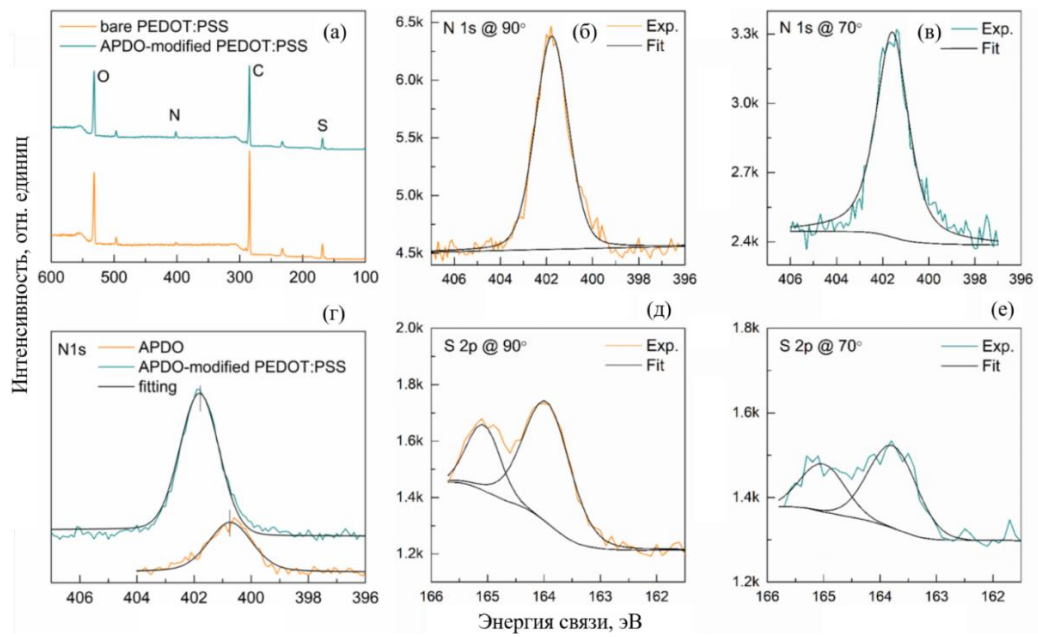


Рисунок 5.6 – РФЭС спектры исходного ДТС PEDOT:PSS и модифицированного с использованием APDO: (а) обзорные, (г) N 1s; N 1s, с углами фотоэмиссии электронов относительно поверхности образца: (б) 90° и (в) 70°, S 2p: (д) 90° и

Таблица 5.1 – Площади пиков N 1s и S 2p в APDO-модифицированном ДТС и их элементные соотношения при различных углах фотоэмиссии с учетом факторов атомной чувствительности

| Площадь пика |        |        |        | Соотношение N/S |      |
|--------------|--------|--------|--------|-----------------|------|
| 90°          |        | 70°    |        | 90°             | 70°  |
| N 1s         | S 2p   | N 1s   | S 2p   | N/S             | N/S  |
| 3640,1       | 657,62 | 2031,5 | 320,51 | 7,72            | 8,85 |



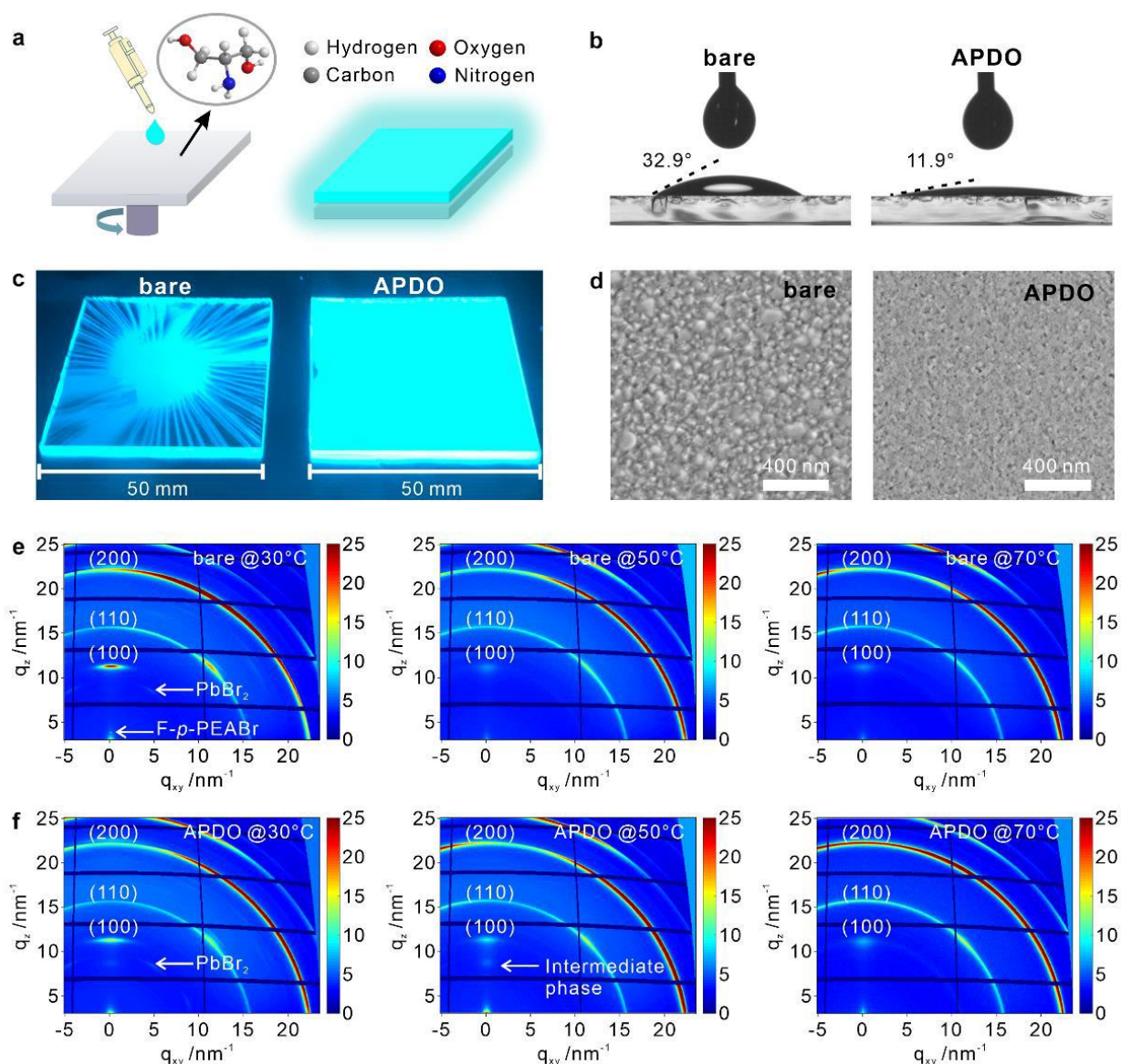


Рисунок 5.7 – Формирование перовскитных пленок на исходном и APDO-модифицированном PEDOT:PSS: (а) схема модификации границы раздела фаз, (b) углы смачивания капле перовскитного прекурсора на различных подложках, (с) фотографии перовскитных пленок 50×50 мм под УФ-лампой, (d) СЭМ изображения поверхности перовскитных пленок на разных подложках, GIWAXS дифрактограммы перовскитных пленок на (е) исходном и (f) APDO-модифицированном PEDOT:PSS после отжига в течение 3 мин при 30 °C, 50 °C и 70 °C

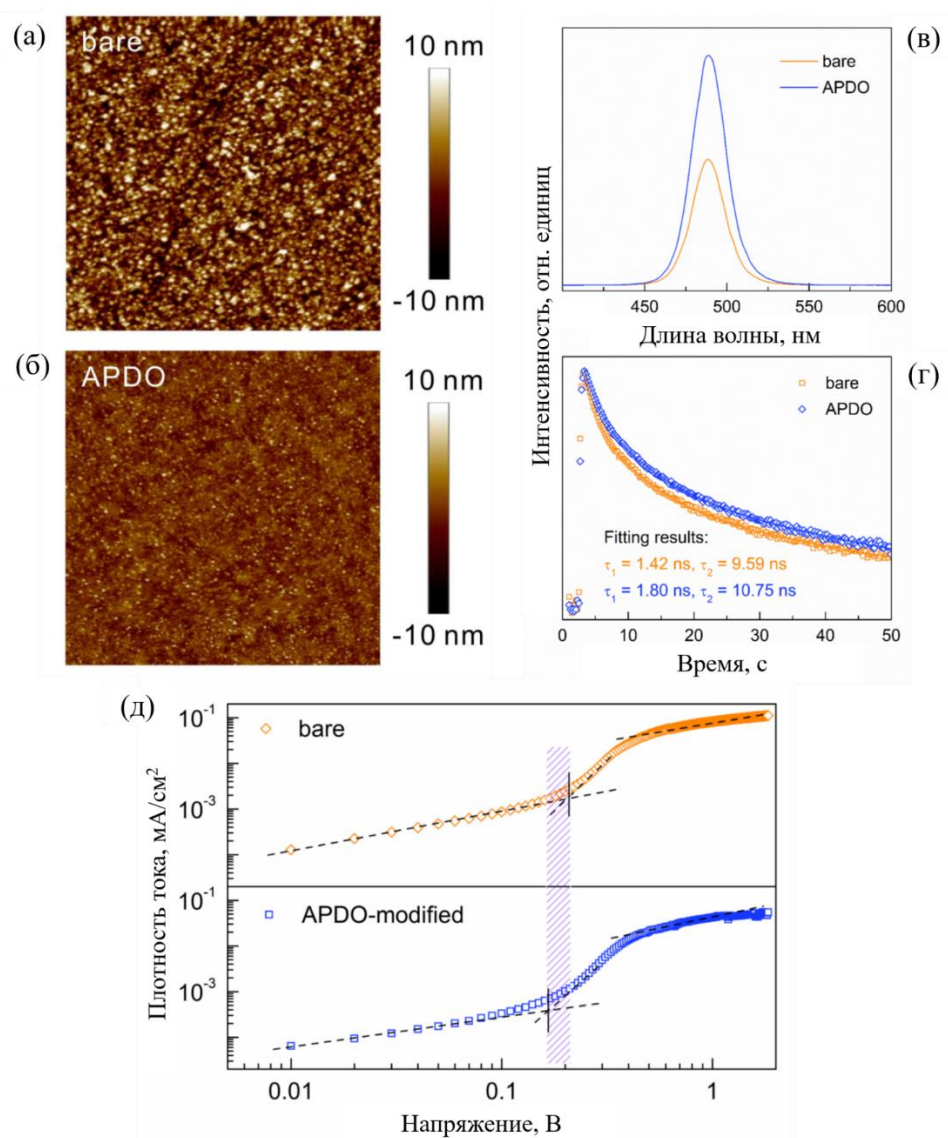


Рисунок 5.8 –АСМ изображения в режиме высот для перовскитных пленок, нанесенных на (а) неизмененный и (б) APDO-модифицированный ДТС; (в) ФЛ и (г) кинетики затухания ФЛ; (д) ВАХ устройств с дырочным транспортом, имеющих структуру ITO/PEDOT:PSS/перовскит/4,4'-N,N'-дикарбазол-бифенил (CBP)/MoO<sub>x</sub>/Ag

Для более глубокого понимания кинетики кристаллизации перовскитных пленок было измерено рентгеновское рассеяние под малыми углами (GIWAXS). На рисунке 5.7e,f, где сравниваются 2D GIWAXS изображения, можно идентифицировать три основные для перовскитов CsPbBr<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> плоскости (100), (110) и (200). Кольцо рассеяния PbBr<sub>2</sub> регистрируется для перовскитов, отожженных при 30 °C как на чистом, так и

на модифицированном ДТС, что указывает на неполный процесс кристаллизации при низкой температуре. Помимо этих паттернов, точечный пик рассеяния при малом значении  $q$  появляется в перовскитной пленке, сформированной на чистом PEDOT:PSS, что является результатом вклада 4-фторфенилэтиламмония бромиды (p-F-PEABr). Однако кольцо рассеяния p-F-PEABr исчезает благодаря интерфейсной инженерии, что, можно использовать для контроля фазового расслоения перовскита и распределения размера зерен. Когда температура отжига повышается до 50 °C, паттерн рассеяния  $PbBr_2$  исчезает в обоих случаях. В то же время незначительный сигнал рассеяния промежуточной 2D фазы перовскита появляется в модифицированной перовскитной пленке, что подразумевает важную роль APDO в стимулировании образования 2D фаз перовскита. При температуре отжига 70 °C можно обнаружить только кольца рассеяния от плоскостей (100), (110) и (200), что указывает на завершённый процесс кристаллизации для перовскитных пленок в обоих условиях. Сравнение 2D паттернов GIWAXS выявляет лучшую кристалличность перовскитных зерен в модифицированной APDO перовскитной пленке. Более толстые кольца рассеяния плоскостей решетки в модифицированной APDO перовскитной пленке хорошо согласуются с уменьшенными размерами зерен перовскита, как видно из изображений СЭМ (рисунок 5.7d).

Спектры ФЛ показывают небольшое синее смещение с 490 нм для перовскитной пленки на чистом PEDOT:PSS до 488 нм для образца на модифицированном ДТС, что является результатом усиленного образования 2D перовскитов благодаря интерфейсной инженерии. Наблюдается заметное улучшение интенсивности ФЛ и увеличение длительности ФЛ для перовскитной пленки, сформированной на модифицированном ДТС. Известно, что увеличение постоянной времени свечения подавлением безызлучательной рекомбинации, опосредованных ловушками [313]. Как показано методом тока, ограниченного пространственным зарядом (SCLC), APDO-модифицированное устройство демонстрирует более низкое напряжение заполнения ловушек  $V_{TFL}$  по сравнению с немодифицированным

аналогом (рисунок 5.8д). Поскольку  $V_{TFL}$  пропорционально плотности ловушек для метода SCLC, логично предположить, что APDO-модифицированная перовскитная пленка обладает меньшей концентрацией ловушек [314].

### 5.2.2 Производительность крупноразмерных PeLED

Благодаря значительному улучшению морфологических характеристик перовскитных плёнок, модифицированных APDO, были созданы крупноразмерные голубые перовскитные светодиоды (PeLED) со структурой: оксид ИТО/модифицированный APDO PEDOT:PSS/перовскит/TPBi/LiF/Al. В данной архитектуре TPBi использовался в качестве ЭТС, а LiF/Al выполнял функцию катода. Детальные характеристики устройств представлены в таблице 5.2. На рисунке 5.9а показано поперечное СЭМ изображение устройства. Схематическая диаграмма энергетических уровней PeLED (рисунок 5.9b) демонстрирует положения высшей занятой (HOMO) и низшей свободной (LUMO) молекулярных орбиталей перовскитной плёнки и TPBi, определённые методами УФ фотоэлектронной спектроскопии и абсорбционной спектроскопии (рисунок 5.10). Установлено, что модификация APDO вызывает незначительные изменения в валентной зоне и зоне проводимости перовскита.

На рисунке 5.9с представлены кривые плотности тока-напряжения-яркости ( $J$ - $V$ - $L$ ) для модифицированного APDO PeLED с излучающей площадью 100 мм<sup>2</sup>. По сравнению с контрольным устройством (без APDO), модифицированный PeLED демонстрирует сниженное напряжение включения ( $V_{ON}$ , определяемое как напряжение при яркости 1 кд/м<sup>2</sup>) и улучшенные электронные свойства. Например, ток утечки подавлен при напряжениях ниже  $V_{ON}$ , а плотность тока возрастает при высоких напряжениях. Благодаря инженерии интерфейса максимальная яркость и EQE крупноразмерного PeLED достигли 1775 кд/м<sup>2</sup> и 9,2%, что существенно превышает показатели контрольного устройства (рисунок 5.9d). Даже при увеличении излучающей

площади до 400 мм<sup>2</sup> PeLED сохранил стабильную работу с высоким EQE 6,1 % (рисунок 5.9е).

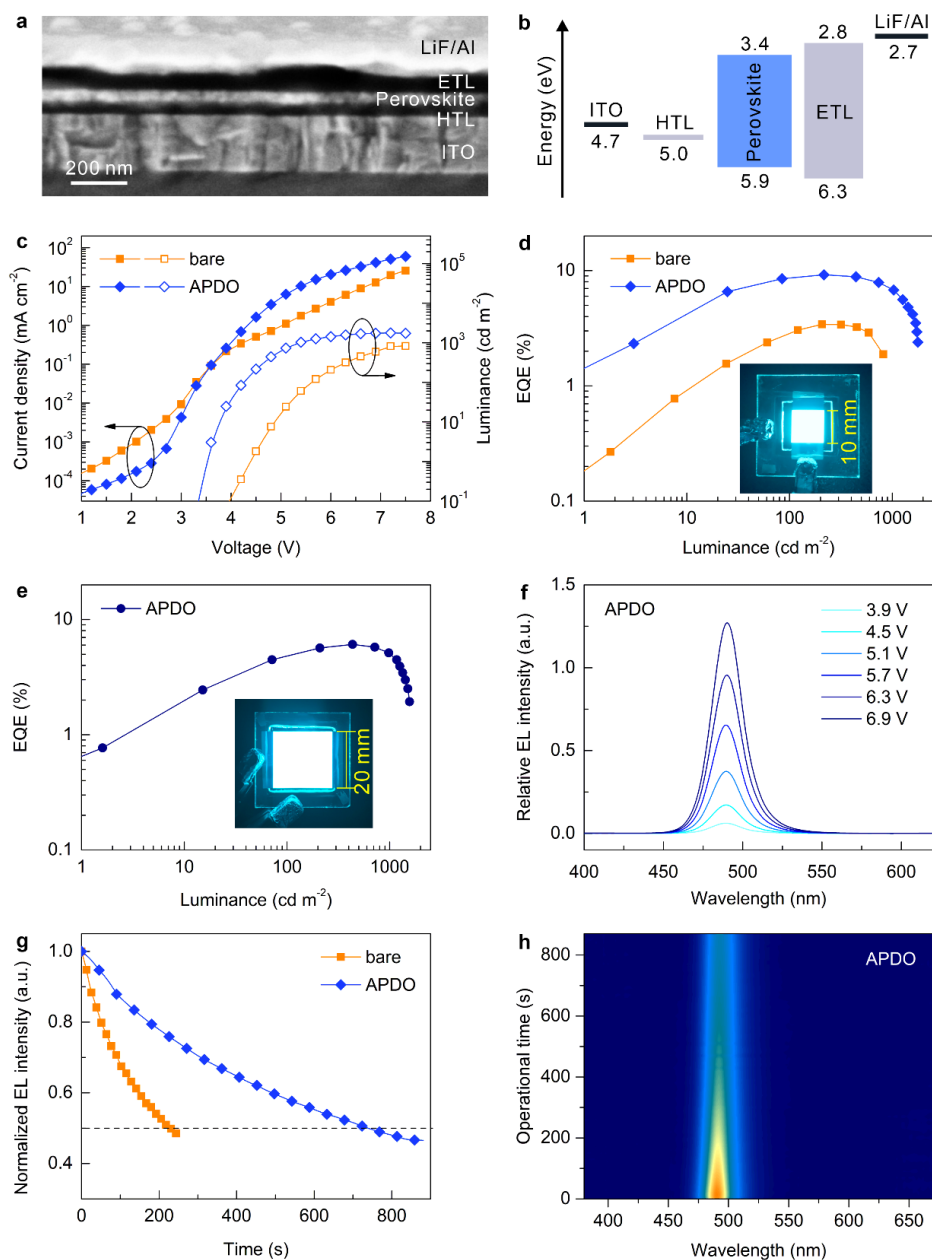


Рисунок 5.9 – (а) Поперечное СЭМ изображение PeLED; (б) схема энергетических уровней устройства; (с) зависимости плотности тока, напряжения и яркости ( $J$ - $V$ - $L$ ); (д) Зависимость EQE от яркости; (е) зависимость EQE от яркости для крупноразмерного PeLED; (ф) Спектры электролюминесценции (ЭЛ) APDO-модифицированного PeLED при различных напряжениях смещения; (г) Кривые срока службы устройств при начальной яркости 100 кд/м<sup>2</sup>; (х) Изменение спектров (ЭЛ) APDO-модифицированного PeLED в ходе непрерывной работы.



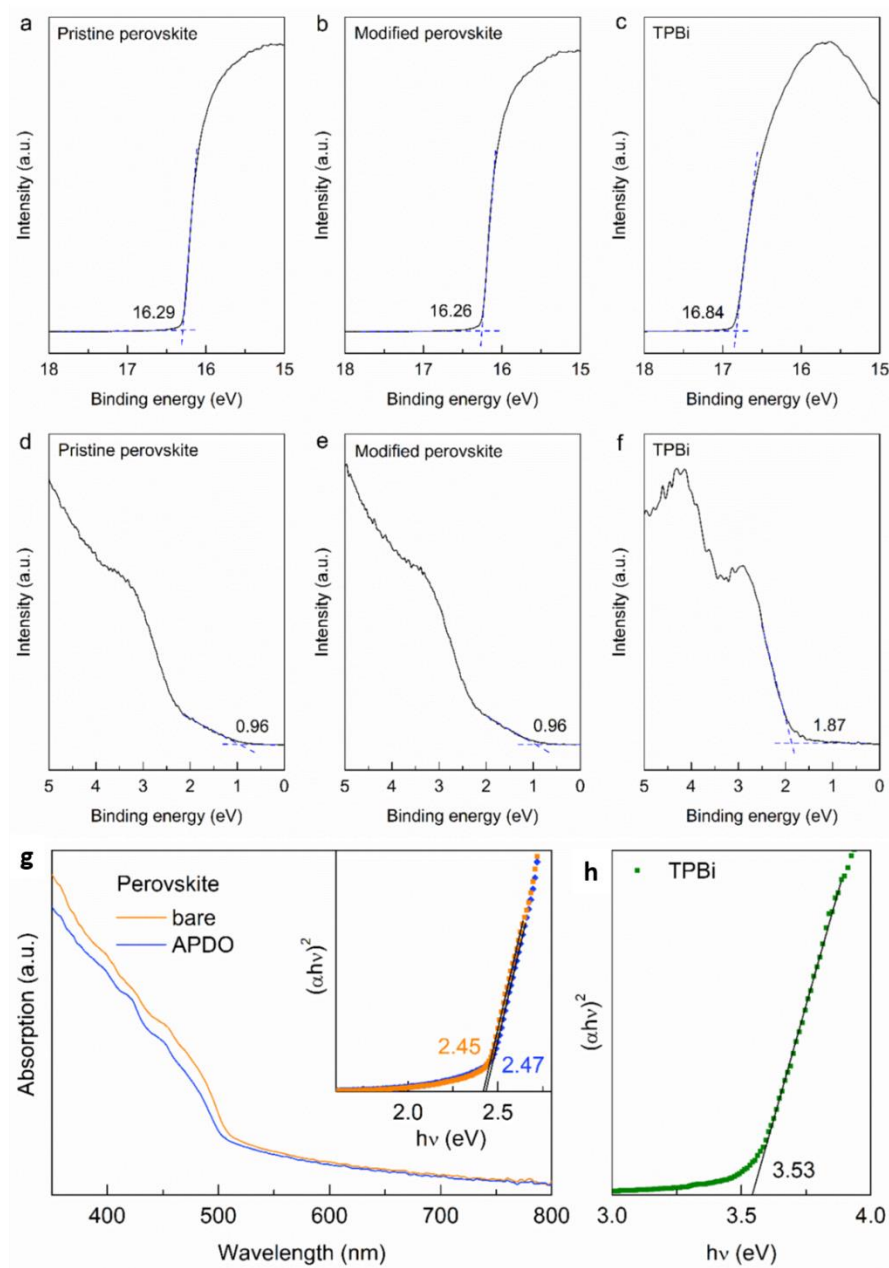


Рисунок 5.10 – (a–c) Уровень отсечки вторичных электронов и (d–f) области начала спектров УФ фотоэлектронной спектроскопии для (a, d) исходных перовскитных плёнок, (b, e) APDO-модифицированных перовскитных плёнок, (c, f) плёнок TPBi; (g) спектры поглощения перовскитных плёнок, (h) поглощение в координатах Тауца для плёнки TPBi

Угловое распределение интенсивности электролюминесценции (ЭЛ) для обоих устройств соответствует ламбертовскому профилю (рисунок 5.11a), а спектры ЭЛ не зависят от угла наблюдения. Измерения временного затухания

ЭЛ выявили более быстрый отклик модифицированного устройства на электрические импульсы (рисунок 5.11б), что свидетельствует о снижении концентрации ловушек и улучшении транспорта дырок.

Таблица 5.2 – Характеристики крупноразмерных голубых PeLED на основе  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  с модифицированным при помощи APDO интерфейсом перовскит/ДТС; время потери половины яркости  $T_{50}$  измерено относительно начального уровня  $100 \text{ кд/м}^2$ .

| Устройство            | Площадь, $\text{мм}^2$ | $V_{\text{ON}}$ , В | Максимум свечения, нм | Максимальная яркость, $\text{кд/м}^2$ | EQE, % | $T_{50}$ , с |
|-----------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|---------------------------------------|--------|--------------|
| исходное              | 100                    | 4,3                 | 492                   | 826                                   | 3,4    | 224          |
| APDO-модифицированное | 100                    | 3,5                 | 490                   | 1775                                  | 9,2    | 740          |
| APDO-модифицированное | 400                    | 3,5                 | 490                   | 1564                                  | 6,1    | 578          |

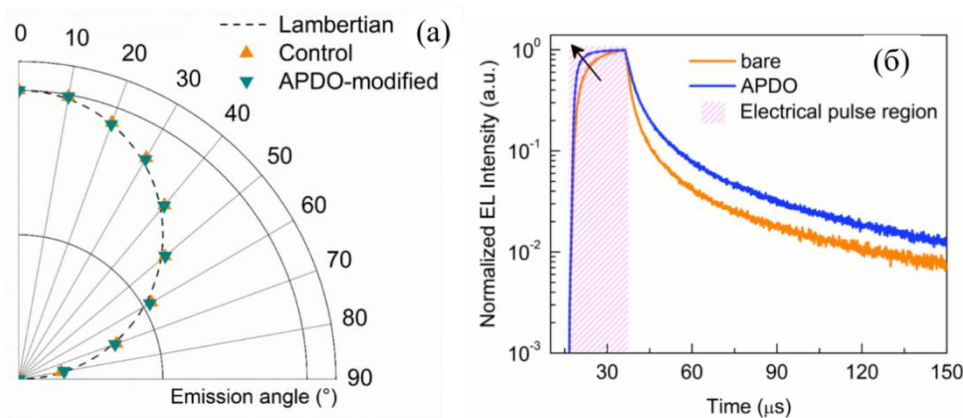


Рисунок 5.11 – (а) Зависимость профилей интенсивности ЭЛ от угла наблюдения; (б) кривые временного тушения ЭЛ

Кроме того, при увеличении напряжения смещения в спектрах ЭЛ APDO-модифицированных устройств не наблюдается заметных изменений (рисунок 5.9f), что демонстрирует стабильность люминесценции, не зависящую от напряжения. APDO-модифицированный PeLED отличается

значительно увеличенным эксплуатационным сроком службы ( $T_{50}$ , время, за которое яркость снижается до 50 % от начального значения) по сравнению с контрольным устройством (рисунок 5.9g). Значение  $T_{50}$  для APDO-модифицированного устройства с площадью 100 мм<sup>2</sup> составляет примерно 740 секунд (таблица 5.2), что почти в 4 раза превышает  $T_{50}$  контрольного устройства (224 с) при начальной яркости 100 кд/м<sup>2</sup>. Учитывая меньшую толерантность к дефектам у перовскитов, содержащих хлор, и серьезный дисбаланс переноса носителей в синих PeLED, увеличенный срок службы больших PeLED обусловлен подавлением безызлучательной рекомбинации и улучшением электрических характеристик, вызванным инженерией интерфейса. Также следует отметить, что спектры ЭЛ APDO-модифицированного устройства остаются практически неизменными в течение всего периода измерения при непрерывной работе (рисунок 5.9h). Высокая стабильность спектров ЭЛ в APDO-модифицированном устройстве объясняется снижением количества дефектов в перовскитных пленках, которые могут служить основным каналом для миграции галогенидных ионов и фазового разделения, а также способствовать деградации устройства под внешними воздействиями.

### **5.2.3. Влияние инженерии интерфейса ДТС/перовскит на транспорт носителей зарядов**

Чтобы определить происхождение улучшения производительности, вызванного интерфейсной инженерией, с помощью импедансной спектроскопии изучались транспорт зарядов и рекомбинация. На рисунке 5.12 показаны амплитудно-фазовые частотные характеристики (диаграммы Найквиста) для крупноразмерных PeLED при различных напряжениях смещения. Для анализа диаграмм Найквиста использовались эквивалентные схемы, состоящие из конденсатора, параллельных и последовательных резисторов, применяются. Комплексное реактивное сопротивление ( $R_{rec}$ ) и сопротивление ( $R_s$ ) связаны со скоростью рекомбинации и контактным сопротивлением в PeLED, соответственно.



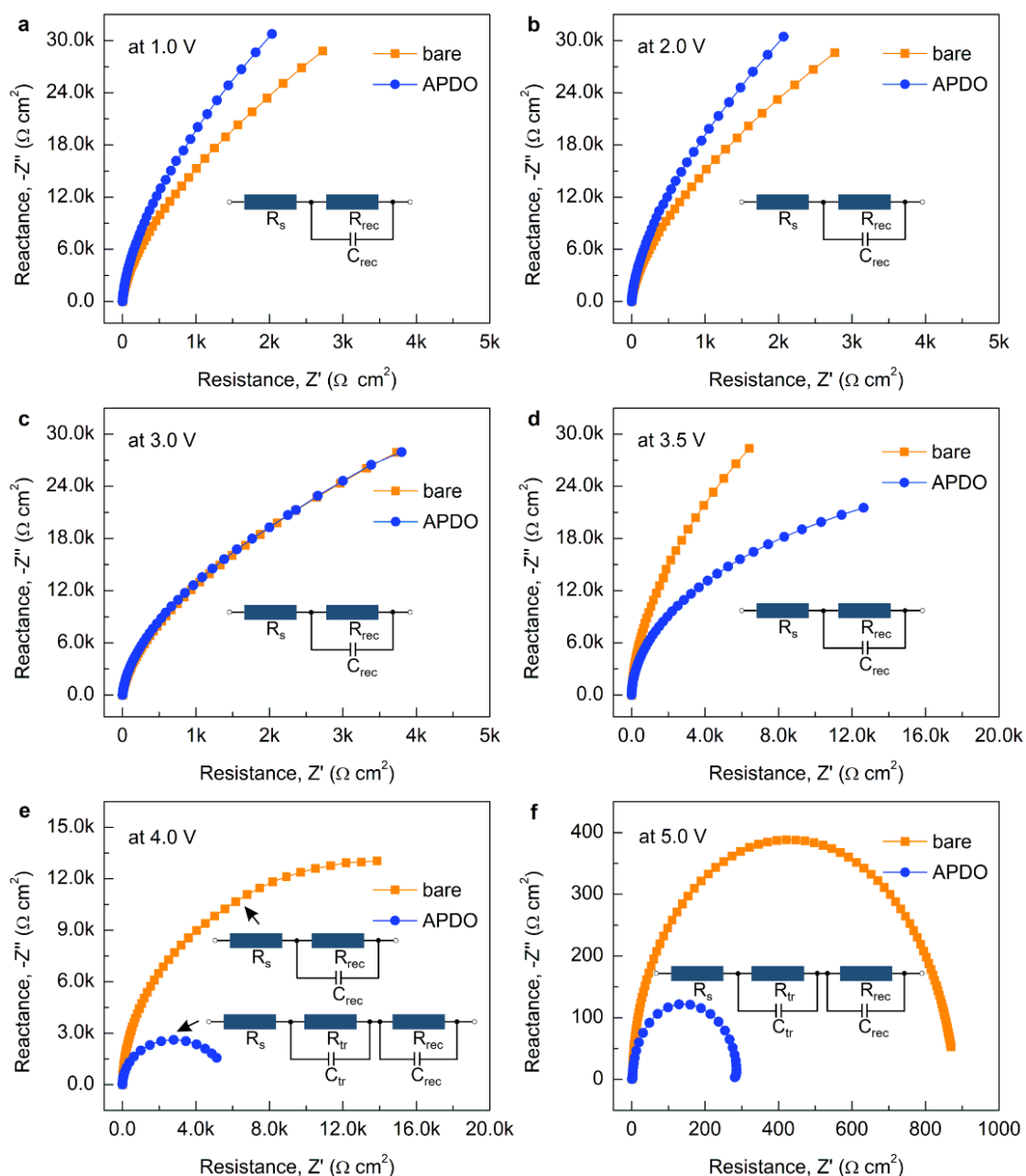


Рисунок 5.12 –Спектры импеданса, полученные при воздействии переменного напряжения с амплитудой 300 мВ на устройства, работающие при постоянном напряжении смещения: (а) 1,0 В, (б) 2,0 В, (с) 3,0 В, (д) 3,5 В, (е) 4,0 В и (ф) 5,0 В; на вставках представлены эквивалентные схемы

Диаграммы Найквиста имеют схожую тенденцию для обоих устройств на этапе отсутствия излучения при низких прямых напряжениях (<3,0 В) (рисунки 5.12а,б). Для их анализа использовалась простая эквивалентная схема, состоящая из параллельного конденсатора ( $C_R$ ) последовательно с резистором ( $R_s$ ). Значения  $R_s$  оценивались примерно в 3,2 Ом·см<sup>2</sup> и 1,9 Ом·см<sup>2</sup>

для исходного и модифицированного PeLED, соответственно. Подобранные значения  $R_{rec}$  представлены в таблице 5.3. Видно, что модифицированный PeLED демонстрирует более высокие значения  $R_{rec}$  по сравнению с немодифицированным устройством. Поскольку модификация APDO оказывает незначительное влияние на работу и способность транспорта дырок в PEDOT:PSS (рисунок 5.13), вклад ДТС в кривые импедансной спектроскопии можно исключить. Согласно предыдущим сообщениям [315], высокие значения  $R_{rec}$  и низкие значения  $R_j$  при низком напряжении в модифицированном устройстве могут быть связаны с улучшенным контактом на интерфейсе между ДТС и перовскитными пленками и, следовательно, с подавлением безызлучательной рекомбинации, вызванной эффективной большей кристалличностью, обусловленной наличием APDO. Аномальное изменение наблюдается для кривых импедансной спектроскопии, когда напряжение смещения увеличивается (рисунки 5.12с–f). Когда напряжение смещения увеличивается до 3,0 В, кривые для обоих PeLED оказываются практически идентичны (рисунок 5.12с). По-видимому, это точку перелома в конкуренции между безызлучательной рекомбинацией, обусловленной ловушками, и излучательной рекомбинацией.

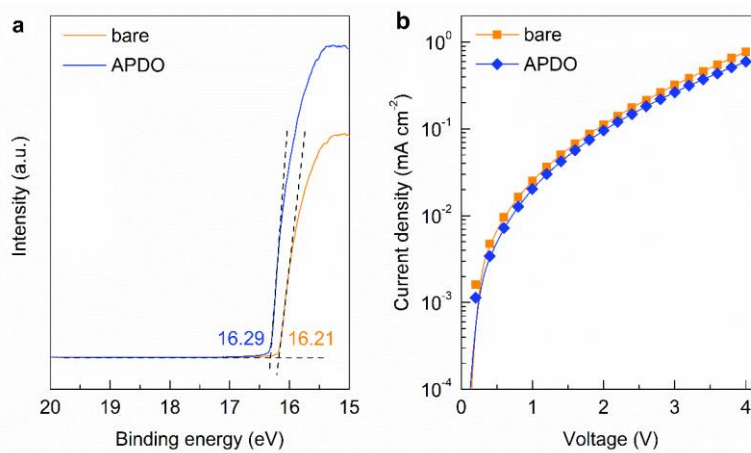


Рисунок 5.13 – (а) Отсечка вторичных электронов в спектрах УФ фотоэлектронной спектроскопии для PEDOT:PSS; (b) ВАХ устройств только с дырочным транспортом (без перовскита) со структурой ITO/PEDOT:PSS/CBP/MoO<sub>x</sub>/Al

Таблица 5.3 – Аппроксимированные данные  $R_{rec}$ , полученные при измерениях методом импедансной спектроскопии

| Смещение,<br>Ом·см <sup>2</sup> | 1,0 В             | 2,0 В             | 3,0 В             | 3,5 В             | 4,0 В             | 5,0 В |
|---------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|
| Исходный                        | $2,4 \times 10^5$ | $2,3 \times 10^5$ | $1,8 \times 10^5$ | $1,2 \times 10^5$ | $2,5 \times 10^4$ | 880   |
| APDO                            | $3,8 \times 10^5$ | $3,6 \times 10^5$ | $1,9 \times 10^5$ | $4,6 \times 10^4$ | $5,5 \times 10^3$ | 289   |

Стоит отметить, что заметное уменьшение значений  $R_{rec}$  происходит за пределами  $V_{ON}$  как в исходном, так и в модифицированном устройствах (рисунок 5.12d-f). Очевидно, что потенциальные барьеры на интерфейсе ДТС/перовскит при таком напряжении успешно преодолеваются носителями заряда, и рекомбинация электрон-дырка ускоряется при воздействии более сильного электрического поля. Отметим, что в эквивалентную схему добавляется дополнительный параллельный RC-контур, который вводится для описания переноса носителей в транспортных слоях на этапе излучения света в открытой цепи.  $R_{rec}$  модифицированного PeLED уменьшается значительно по сравнению с исходным устройством, когда напряжение смещения превышает 3,5 В (рисунок 5.12d-f), что подразумевает более высокую скорость рекомбинации, вызванную интерфейсной инженерией APDO. Кроме того, такое изменение  $R_{rec}$  предоставляет убедительное доказательство улучшенного транспорта дырок от модифицированного ДТС к перовскитному излучателю. Соответственно, баланс транспорта зарядов в зоне излучательной рекомбинации улучшается, что хорошо согласуется с заметно повышенной производительностью устройства.

Рисунок 5.14 иллюстрирует механизмы контроля морфологии крупноразмерных перовскитных пленок при помощи интерфейсной модификации APDO.

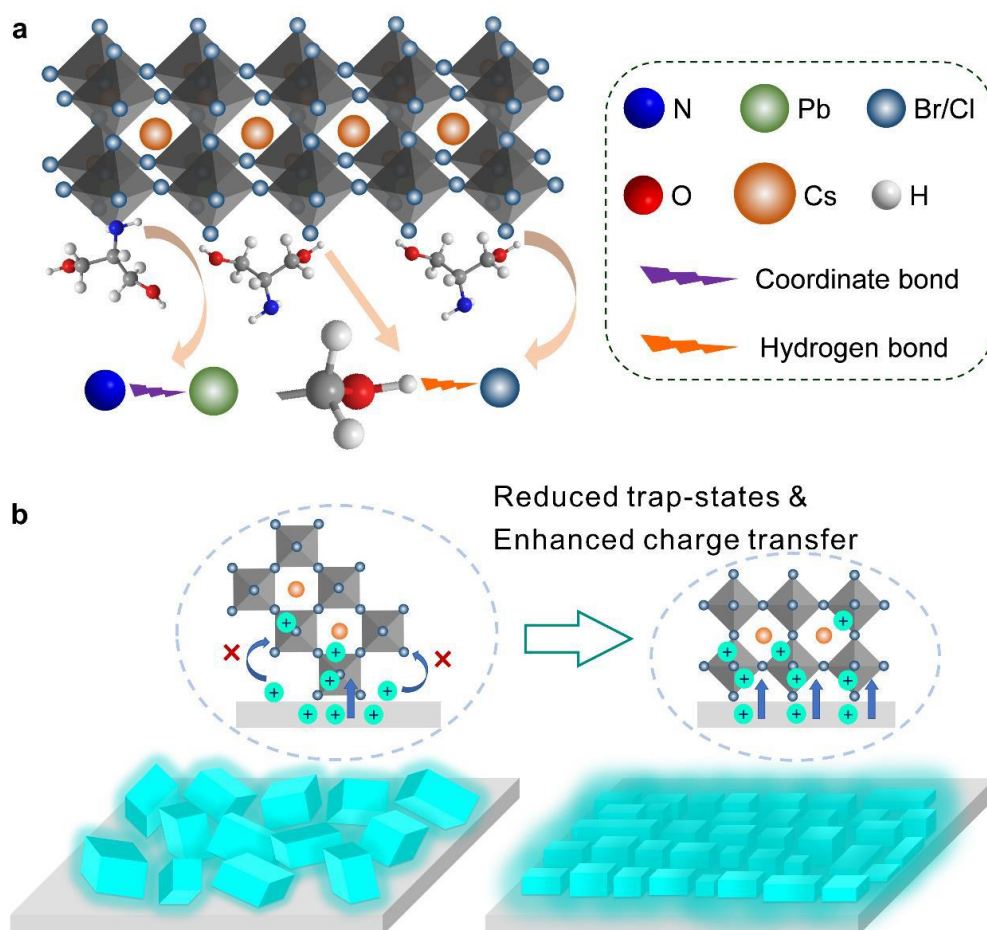


Рисунок 5.14 – Схематическое изображение «якорного эффекта» APDO, в перовскитной пленке: (а) рост зерен перовскита и пассивация ловушек с использованием APDO; (б) особенности переноса дырок от немодифицированных и APDO-модифицированных ДТС к перовскитным пленкам

Как продемонстрировано РФЭС (рисунок 5.6 и таблица 5.1), APDO предпочтительно распределяется на поверхности модифицированного PEDOT:PSS. Во время процесса кристаллизации перовскита из прекурсорного раствора на модифицированном ДТС, OH группа в APDO стремится образовывать водородные связи с анионами галогенов ( $\text{Br}^-/\text{Cl}^-$ ) на интерфейсе роста зерен перовскита, что было подтверждено измерениями ядерного магнитного резонанса ( $^1\text{H}$  ЯМР) и ИК-Фурье спектроскопии (FTIR) (рисунок 5.15).

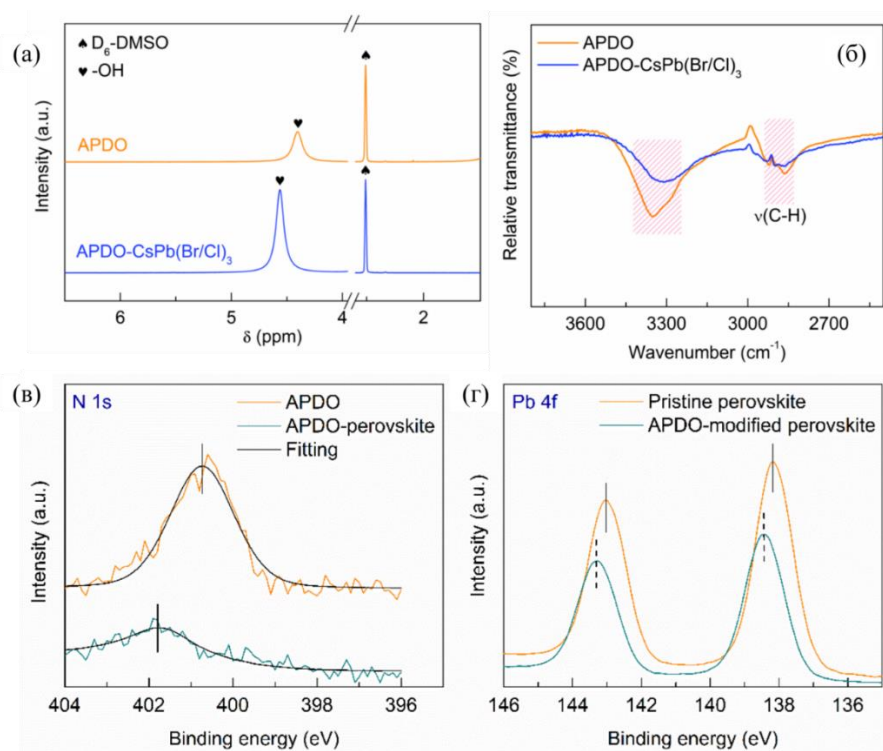


Рисунок 5.15 – (а) Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  APDO и модифицированного APDO перовскита  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ , полученные в дейтерированном ДМСО, сигнал от ОН группы в чистом APDO смещается с  $\delta = 4,40$  ppm до  $\delta = 4,56$  ppm при добавлении  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ , что свидетельствует о формировании водородной связи  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Br/Cl}$ ; (б) спектры FTIR молекулы APDO и модифицированного APDO  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ , Смещение положения полосы с  $3350\text{ cm}^{-1}$  до  $3310\text{ cm}^{-1}$  при смешивании перовскита с APDO обусловлено образованием водородной связи  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Br/Cl}$  с галогенидными центрами в октаэдрах  $\text{PbX}_2$ ; РФЭС N 1s (в) и Pb 4f (г) спектры для APDO, исходных и модифицированных APDO перовскитных плёнок

Как показано на рисунке 5.14а, такое взаимодействие между модифицированным PEDOT:PSS и перовскитом образует множество зародышей кристаллизации, плотно связанных с подложкой для предпочтительной кристаллизации октаэдров  $\text{PbX}_2$ . Полученная перовскитная пленка демонстрирует значительно более равномерную и свободную от пор морфологию с меньшими размерами зерен (рисунок 5.7d). Кроме того, известно, что группы  $\text{NH}_2$  могут подавлять центры тушения люминесценции,

вызванные недокоординированными атомами свинца, через координационную связь. РФЭС выявил координационную связь между группами  $\text{NH}_2$  и недокоординированными атомами свинца (рисунок 5.15в,г). Кроме того, более мелкие и плотные зерна перовскита могут быть получены для формирования компактной пленки, поскольку смачиваемость интерфейса роста зерен улучшается. «Эффект закрепления», вызванный  $\text{OH}$  и  $\text{NH}_2$  группами молекул APDO, способствует улучшению морфологии перовскита и пассивации интерфейсных дефектов, значительно повышая излучательную рекомбинацию.

Кроме того, рисунок 5.14b показывает процесс транспорта дырок в условиях с APDO и без. По сравнению с случайно распределенными зёрнами перовскита с большими размерами на исходном PEDOT:PSS, модифицированная APDO перовскитная пленка собирается из хорошо упакованных зерен, демонстрируя эффективную инжекцию и транспорт дырок. Известно, что неэффективная и несбалансированная инжекция дырок в голубых PeLED является критическим фактором, ограничивающим производительность устройства, и большое количество избыточных электронов теряется на интерфейсе с ДТС через безызлучательную рекомбинацию. Улучшенная инжекция и транспорт дырок на модифицированном интерфейсе перовскит/ДТС повышают коэффициент использования инжектированных носителей и эффективность устройства, как показано на рисунках 5.9 и 5.12. Следовательно, «якорный эффект», вызванный интерфейсной инженерией APDO, способен одновременно способствовать улучшению морфологии, уменьшению безызлучательной рекомбинации и улучшению транспорта дырок.

### **5.3 Модификация интерфейса ЭТС / 2D перовскит для повышения эффективности и стабильности устройств**

#### **5.3.1 Модификация квази-2D перовскитов постобработкой PPT/PPF**

Квазидвумерные (квази-2D) перовскиты, такие как  $\text{PEA}_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ , перспективны в качестве люминесцентных материалов из-за их хорошей

стабильности и эффектов квантового ограничения [316]. +На сегодняшний день квази-2D PeLED достигли рекордного внешнего квантового выхода в 28% [317]. Стоит подчеркнуть, что, регулируя распределение и/или состав различных квази-2D фаз, можно также легко изготавливать PeLED с разными длинами волн излучения, что значительно снижает сложность реализации эффективных PeLED с разными цветами излучения [318].

Однако в квази-2D PeLED еще есть возможности для совершенствования. Пленки перовскита обычно имеют высокую концентрацию дефектов и плотность ловушек на поверхности пленки, что может привести к сильной безызлучательной рекомбинации и, таким образом, ухудшить характеристики PeLED. Однако, было показано, что пассивация поверхности является эффективным методом уменьшения поверхностных дефектов и подавления безызлучательной рекомбинации [319]. Например, оксид фосфина стал одним из наиболее часто используемых пассиваторов поверхности для PeLED из-за сильных электрон-донорных свойств P=O связи [320]. Однако большинство оксидов фосфина, используемых в литературе для пассивации поверхностей перовскита, являются электроизолирующими, что неизбежно влияет на перенос носителей между слоем перовскита и зарядово-транспортным слоем [320]. С другой стороны, квази-2D перовскиты обычно демонстрируют более низкую проводимость и меньшую инжекцию заряда, чем трехмерные (3D) перовскиты, из-за изолирующей природы спэйсеров. Эти недостатки потенциально приводят к низкой яркости и резкому падению эффективности квази-2D PeLED при высоких напряжениях смещения и плотностях тока [321]. Учитывая эту проблему, изготовление эффективных квази-2D PeLED с высокой яркостью и низким спадом эффективности, несомненно, является одной из наиболее важных задач в этой области.

Ранее сообщалось, что контроль соотношения между несколькими квантовыми ямами облегчает каскадную передачу энергии и снижает локальную плотность носителей в квази-2D доменах [322]. В результате нежелательная безызлучательная рекомбинация и спад эффективности, происходящие при более высоких приложенных напряжениях, могут быть

значительно подавлены. В дополнение к этому, введение слоя безбарьерной инжекции заряда также может помочь уменьшить спад эффективности за счет устранения дисбаланса заряда в излучающем слое [323]. Основываясь на этих принципах, в данной работе предложено введение дополнительного проводящего слоя оксида фосфина в квази-2D PeLED. Это связано с тем, что проводящий оксид фосфина не только способен пассивировать дефекты в слое перовскита [324], но также является проводящим и имеет подходящие уровни энергии для дальнейшей модуляции инжекции электронов [225].

Ранее показано, что связь  $P=O$  в оксидах фосфина пассивирует поверхностные дефекты в излучающем слое перовскита, подавляя безызлучательную рекомбинацию и позволяет создавать высокоэффективные светоизлучающие устройства. Для этого дополнительный слой PPT или PPF наносился на перовскитную пленку перед осаждением ЭТС. Для усиления эффекта пассивации PPT/PPF свежеприготовленный слой перовскита вымачивается в растворах прекурсора PPT/PPF в течение определенного времени перед центрифугированием [320].

Введение оксида фосфина в прекурсоры перовскита влияет на кристалличность и фазовое распределение полученных квази-2D перовскитных пленок [324]. На рисунке 5.16г показаны рентгенограммы исходных пленок перовскита, модифицированных PPT и PPF. Как показано, между этими пленками нет очевидной разницы в интенсивности пиков или их положении. Это указывает на то, что модификация PPT/PPF не влияет ни на кристалличность, ни на распределение квази-2D фазы. Спектры поглощения этих пленок представлены на рисунке 5.16д. Помимо сходных профилей поглощения, ни один из них не показывает заметных пиков поглощения для малых фаз с малым  $n$  ( $n < 5$ ), что указывает на подавление этих фаз в пленках. Вместе с результатами рентгеноструктурного анализа это указывает на то, что модификация PPT/PPF не изменяет фазовое распределение и качество квази-2D перовскитных пленок.

Следует отметить, что PPT и PPF часто использовались в качестве ЭТС в органических светодиодах из-за их хорошей способности переносить



электроны [225, 325]. Поэтому, чтобы понять влияние модификации PPT/PPF на динамику зарядов в этих пленках, проведены измерения ФЛ и TRPL. Спектры ФЛ обеих модифицированных пленок демонстрируют тушение ФЛ (рисунок 5.16а). Этот результат показывает возникновение переноса заряда между слоем перовскита и слоем PPT/PPF благодаря хорошим свойствам переноса электронов обеих молекул и их подходящим энергетическим уровням, как будет обсуждаться ниже [326]. Аналогичные результаты. Показывает PLQY пленок перовскита (рисунок 5.16б). Кроме того, обе модифицированные пленки имеют более длительный средний срок жизни носителей по сравнению с исходной пленкой (рисунок 5.16в и таблица 5.4). Этот результат позволяет предположить, что, несмотря на тушение свечения, обе молекулы способны пассивировать пленки перовскита. За счет пассивации поверхностных дефектов безызлучательная рекомбинация в слое перовскита подавляется, что приводит к увеличению времени жизни носителей заряда [327]. Подробное взаимодействие между перовскитом и PPT/PPF обсуждается в следующем разделе.

На рисунке 5.17а представлена морфология пленки перовскита, которая имеет гладкую и однородную поверхность. Чтобы исключить возможные эффекты рекристаллизации, вызванные растворителем и раствором прекурсора PPT/PPF, также исследовалась морфология пленки, обработанной хлорбенzenом. Как показано на рисунке 5.17б, её морфология сравнима с исходной пленкой, а это означает, что сама обработка не влияет на поверхность перовскита, если нет PPT или PPF. На рисунке 5.17с,d показана морфология перовскитных пленок, модифицированных PPT/PPF. На поверхности плёнок присутствуют нанопластины, которые, вероятно, возникли в результате агрегации PPT/PPF. Несмотря на присутствие этих нанопластинок, морфология обеих пленок оставалась сходной с немодифицированной пленкой и не претерпела каких-либо существенных изменений.

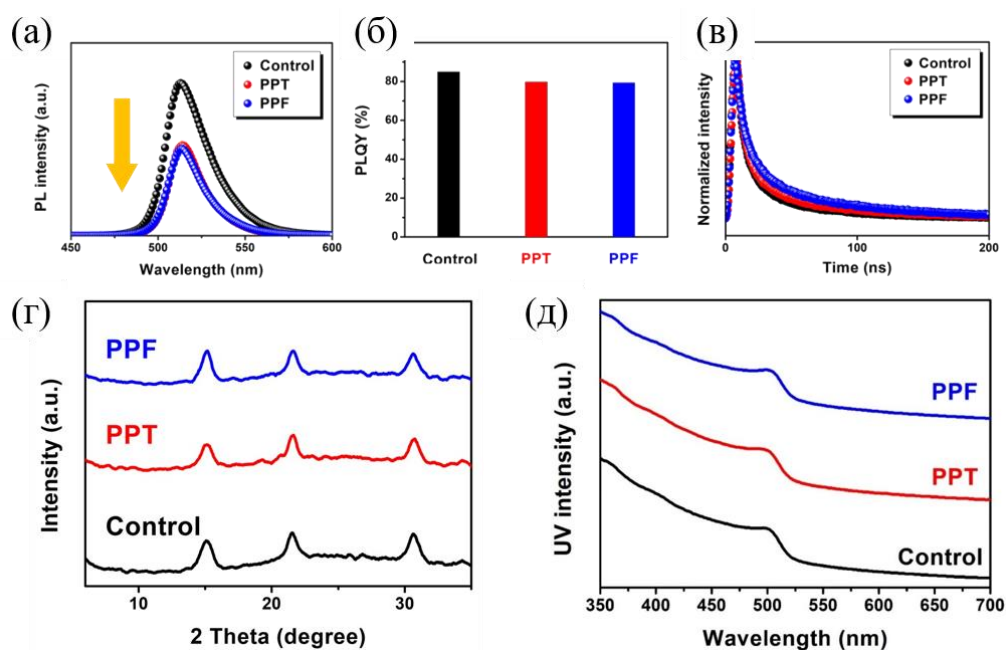


Рисунок 5.16 – (а) Спектры ФЛ, (б) PLQY, (в) кинетики тушения ФЛ (TRPL), (д) рентгенограммы и (е) и спектры оптического поглощения исходных перовскитных пленок и модифицированных PPT и PPF

Таблица 5.4 –Параметры аппроксимации результатов TRPL

| Образец  | $A_1$              | $\tau_1$ , нс | $A_2$              | $\tau_2$ , нс | $\tau_{avg}$ , нс |
|----------|--------------------|---------------|--------------------|---------------|-------------------|
| Исходный | $4,44 \times 10^4$ | 6,26          | $4,88 \times 10^3$ | 45,5          | 10,1              |
| PPT      | $3,67 \times 10^4$ | 6,83          | $4,33 \times 10^3$ | 57,4          | 12,2              |
| PPF      | $1,90 \times 10^4$ | 8,21          | $3,82 \times 10^3$ | 67,6          | 18,2              |

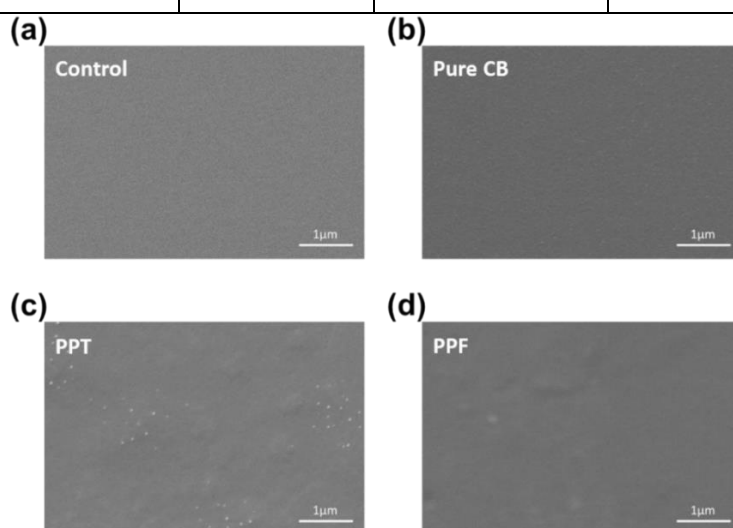


Рисунок 5.17 – СЭМ-изображения (а) исходных, (б) обработанных хлорбенzenом, (в) PPT-модифицированных и (д) PPF-модифицированных перовскитных пленок

### 5.3.2 Взаимодействие PPT/PPF и перовскита

Чтобы идентифицировать взаимодействия между PPT/PPF и перовскитом, плёнки исследовались с помощью ЯМР, карт электростатического потенциала (ESP) и РФЭС. Как показано в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  (рисунок 5.18a,b), исходный пик фосфора для чистого PPT находится при 25,9 ppm и смещается до ~26,1 ppm после введения  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{CsBr}$  или  $\text{PEABr}$ . Аналогичным образом пик чистого PPF смещается с 25,6 ppm до ~ 25,7 ppm после смешивания с прекурсорами перовскита. Разница в химических сдвигах означает, что введение прекурсоров перовскита изменяет химическое окружение атомов фосфора, что обусловлено координационными взаимодействиями между группой  $\text{P}=\text{O}$  и катионом [328]. Затем были на основе DFT моделирования были проведены расчёты карт ESP для PPT и PPF, чтобы более точно оценить взаимодействие оксидов фосфина с перовскитом. Как показано на рисунке 5.18c,f, электронная плотность PPT и PPF преимущественно расположена в группе  $\text{P}=\text{O}$ , что придает им сильную основность Льюиса для координации с недокоординированным ионом  $\text{Pb}^{2+}$  [329]. РФЭС также показывает аналогичные результаты. По характерному пику  $\text{P } 2p$ , показанному на рисунке 5.18g, можно чётко наблюдать присутствие фосфора на поверхности перовскита, что указывает на успешное формирование слоя PPT/PPF после обработки.

Эти данные согласуются с результатами ФЛ и СЭМ. Кроме того, по сравнению с контрольной пленкой характерный пик  $\text{Pb } 4f$  в пленках, модифицированных PPT/PPF, сместился в сторону более высокой энергии связи (рисунок 5.18d). Это свидетельствует о стабилизирующем влиянии группы  $\text{P}=\text{O}$  на поверхность октаэдра  $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ , играющего основную роль в пассивации поверхности [330]. Подводя итог, на основании результатов ЯМР  $^{31}\text{P}$  и РФЭС показано, что слой PPT/PPF успешно наносится методом центрифугирования на перовскитную пленку и группы  $\text{P}=\text{O}$  оксидов фосфина, таким образом, координируются с поверхностными дефектами и вакансиями, как показано на рисунке 5.18e. Более того, из-за предпочтительной

координации между группой P=O и ионом  $\text{Pb}^{2+}$  эффект пассивации в первую очередь обусловлен координацией между ними.

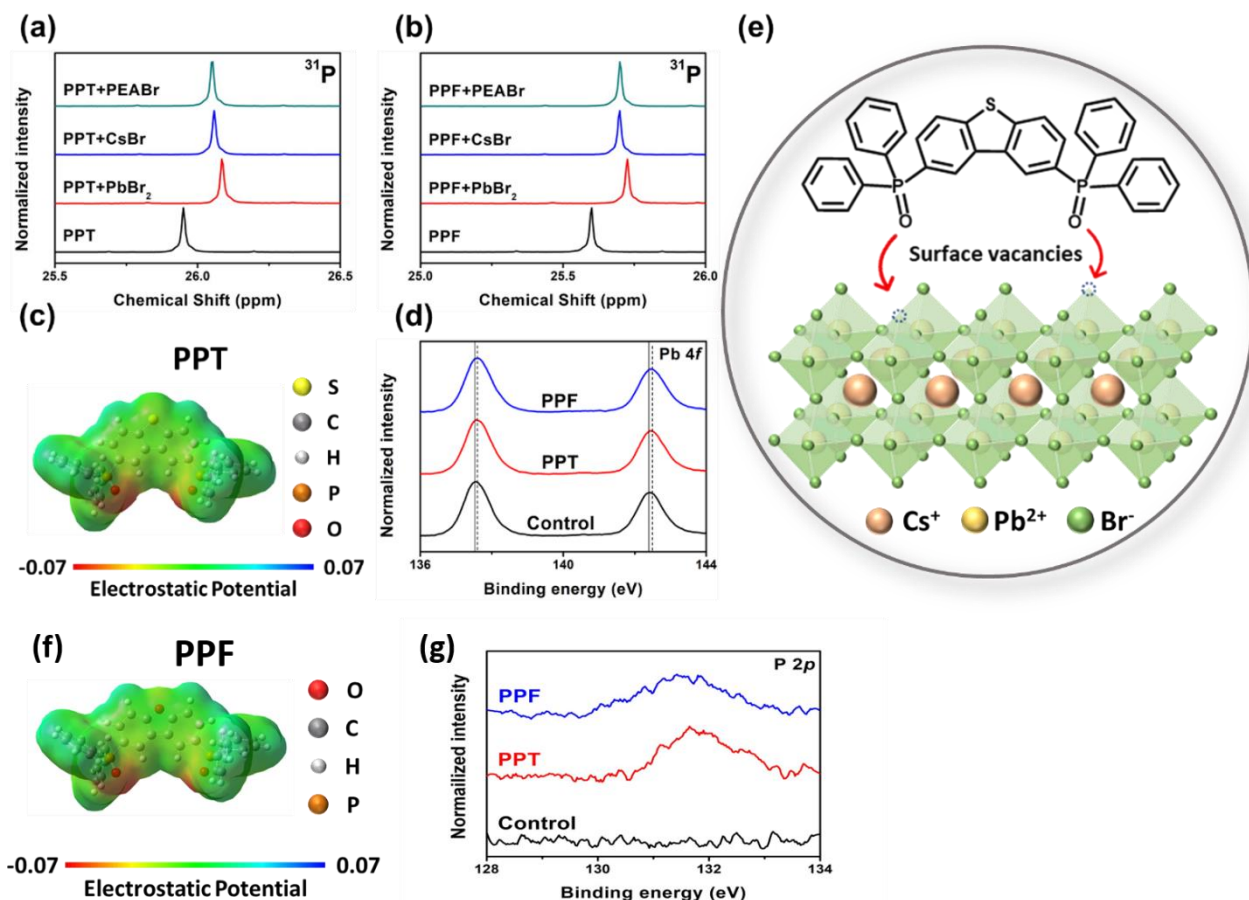


Рисунок 5.18 – Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  PPT (a) и PPF (b) и их смесей с различными компонентами-прекурсорами перовскита; карта ESP молекулы PPT (c) и PPF (f); РФЭС спектры  $\text{Pb } 4f$  (d) и  $\text{P } 2p$  (g) для исходных, PPT-модифицированных и PPF-модифицированных перовскитных пленок; схематическая иллюстрация пассивации PPT на поверхности перовскита (e)

### 5.3.3 Влияние модификации PPT/PPF на производительность устройства

Основываясь на вышеизложенном, были изготовлены PeLED на основе перовскитных пленок, модифицированных PPT/PPF. Структура устройства представляет собой ITO/poly-TPD/PVK/квази-2D перовскит/TPBi/LiF/Al, как показано на рисунке 5.19a. Как подчеркивалось ранее, в случае модификации PPT/PPF на границе раздела перовскит/TPBi вводится слой PPT/PPF, а не просто присоединяется к поверхности перовскитной пленки. На рисунке 5.19b представлена подробная диаграмма уровней изготовленных устройств. Как

было показано и PPT, и PPF помогают предотвратить утечку дырок из слоя перовскита в ЭТС, поскольку их уровни НОМО глубже, чем у TPBi.

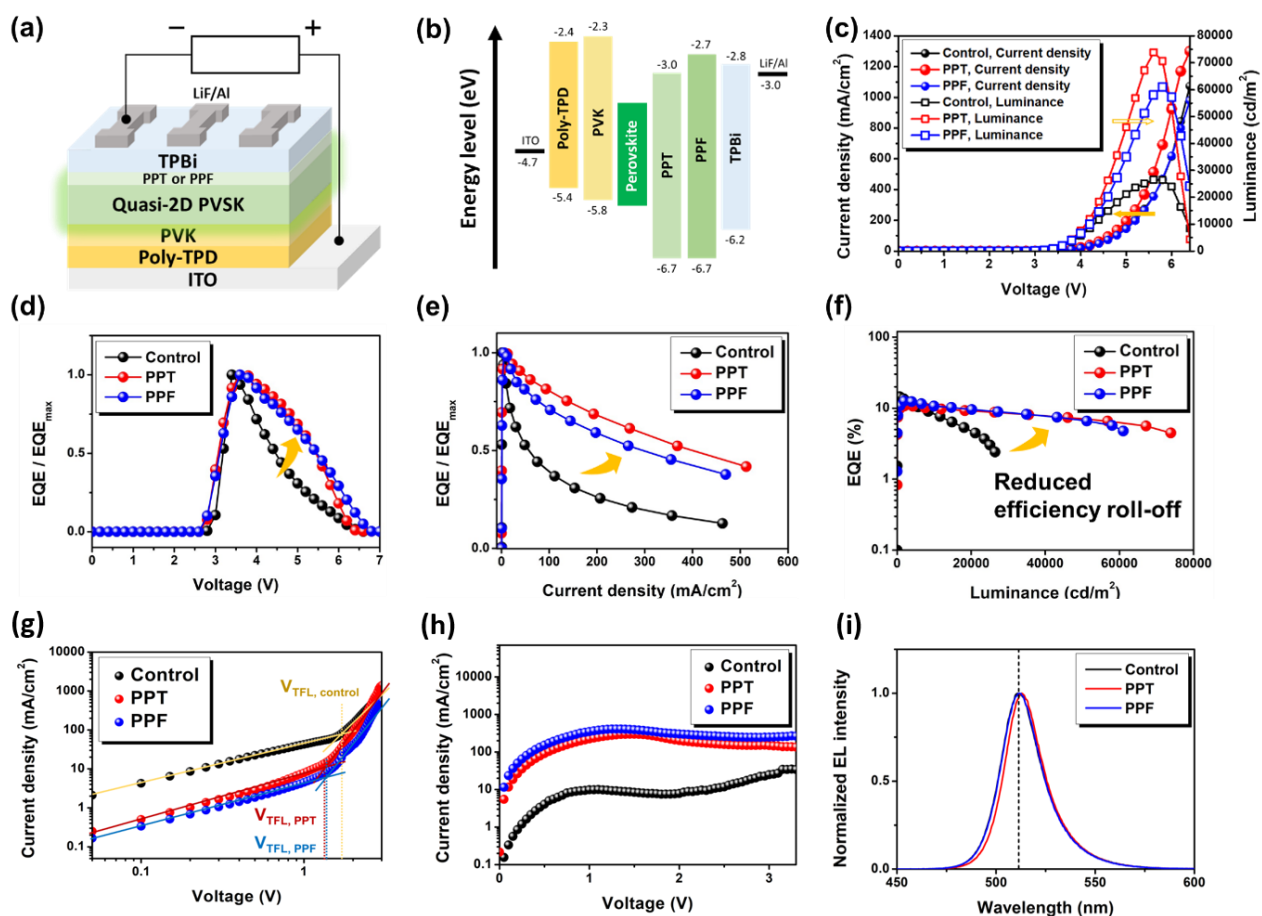


Рисунок 5.19 – (а) Структура и (б) диаграмма энергетических уровней PeLED; (с) кривые  $J$ - $V$ - $L$ ; нормированные зависимости EQE от напряжения (д), плотности тока (е) и яркости PeLED (ф); (г) ВАХ дырочных устройств; (h) ВАХ электронных устройств; (и) ЭЛ при напряжении 4 В

Чтобы подтвердить это преимущество, были изготовлены дырочные устройства с конфигурацией ITO/poly-TPD/PVK/квази-2D перовскит/MoO<sub>3</sub>/Ag на основе исходных, PPT- и PPF-модифицированных перовскитных пленок. Рисунок 5.19г ясно показывает, что в дырочных устройствах, модифицированных PPT/PPF, плотность тока с преобладанием дырок значительно снижается, что указывает на то, что в этих устройствах сопротивление транспорту увеличивается из-за блокировки дырок, осуществляемой PPT и PPF. Кроме того, согласно модели ограничения тока пространственным зарядом (SCLC), плотность ловушек в основном

определяется предельным напряжением заполнения ловушек ( $V_{TFL}$ ) [331]. Как можно видеть, оба модифицированных устройства показали снижение  $V_{TFL}$  по сравнению с контрольным устройством, что позволяет предположить более низкую плотность ловушек для этих устройств [332]. Этот результат соответствует эффекту пассивации оксидов фосфина, упомянутому ранее. С другой стороны, хотя уровень самой LUMO PPF сравним с уровнем TPBi, уровень LUMO PPT ниже, чем у TPBi, но выше минимума зоны проводимости (CBM) слоя перовскита, представляя более благоприятное расположение энергетических уровней, которое облегчает инжекцию электронов из TPBi. Об этом свидетельствуют электронные устройства. Как показано на рисунке 5.19h, плотность тока с преобладанием электронов в устройствах, модифицированных PPT/PPF, значительно увеличивается, демонстрируя облегченный транспорт электронов.

На рисунке 5.19c показаны характеристики плотность тока-напряжение-яркость тока ( $J-V-L$ ) PeLED на основе исходных, PPT- и PPF-модифицированных перовскитных пленок (названных контрольными устройствами, PPT и PPF соответственно). Наилучшие характеристики для каждого устройства сопоставлены в таблице 5.5. Хорошо видно, что устройства PPT и PPF более чем в два раза ярче контрольного устройства, достигая 73896,6 и 61025,3 кд/м<sup>2</sup> соответственно, с максимальной EQE более 10%. Такое улучшение можно объяснить облегченным транспортом электронов и лучшим эффектом блокировки дырок PPT/PPF. Благодаря улучшенной инжекции электронов PeLED с PPT и PPF также демонстрируют более низкие напряжения включения по сравнению с контрольным устройством. Пики ЭЛ устройств PPT и PPF почти идентичны пикам контрольного устройства (рисунок 5.19i).

В целом, квази-2D-перовскиты имеют более низкую проводимость и более медленную скорость инжекции носителей, чем чистые 3D перовскиты, что приводит к более низкой яркости (см. таблицы 5.2 и 5.5). Кроме того, джоулев нагрев и утечка носителей в устройстве приводят к резкому снижению EQE при высоких напряжениях, что является основной причиной

ухудшения производительности и резкого падения EQE [333]. Однако, как показано на рисунке 5.19d-f, спад EQE при высоких напряжениях подавлен в устройствах PPT и PPF. Это улучшение связано с сильным эффектом блокировки дырок, оказываемым PPT/PPF.

Таблица 5.5 – Характеристики изготовленных PeLED.

| <b>PeLED</b> | <b><math>V_{ON}</math>, В</b> | <b>Пик ЭЛ,<br/>нм</b> | <b>Максимальная<br/>яркость, кд/м<sup>2</sup></b> | <b>Максимальная<br/>EQE, %</b> |
|--------------|-------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------|
| Исходный     | 3,0                           | 512                   | 26471,2                                           | 14,5                           |
| PPT          | 2,8                           | 513                   | 73896,6                                           | 10,7                           |
| PPF          | 2,8                           | 512                   | 61025,3                                           | 12,6                           |

#### 5.3.4 Исследование динамики рекомбинации методом измерения ТА

Для дальнейшего исследования механизма повышения яркости была проведена спектроскопия оптического поглощения с временным разрешением (ТА) с целью изучения процессов релаксации фотоиндуцированных носителей заряда в перовскитном слое. Как показано на рисунках 5.20а-с, спектры ТА демонстрируют единственный сигнал обесцвечивания основного состояния при длине волны 505 нм для всех исследуемых перовскитных пленок, что указывает на существенное подавление других квази-2D фаз. Следует отметить, что фотоносители генерируются в фемтосекундном временном масштабе ( $< 1$  пс) при 505 нм (рисунок 5.21).

После этого носители в основном воз постепенно исчезают и никаких других пиков не образуется (рисунок 5.21d-f), что указывает на то, что носители ограничены в квантовой яме и рекомбинируют друг с другом. Примечательно, что изменение пропускания модифицированных пленок больше, чем у контрольной пленки, что позволяет предположить, что больше носителей расположены на краю полосы перовскита и возбуждаются лазерным лучом после модификации PPT/PPF. Тем не менее, динамические профили поглощения до и после модификации существенно не различаются,



что позволяет предположить, что процесс релаксации возбужденных носителей внутри слоя перовскита не сильно зависит от модификации PPT/PPF и увеличение яркости устройства, а также уменьшение спада эффективности не связано с разницей в передаче энергии между несколькими квази-2D и фазами в перовскитной пленке.

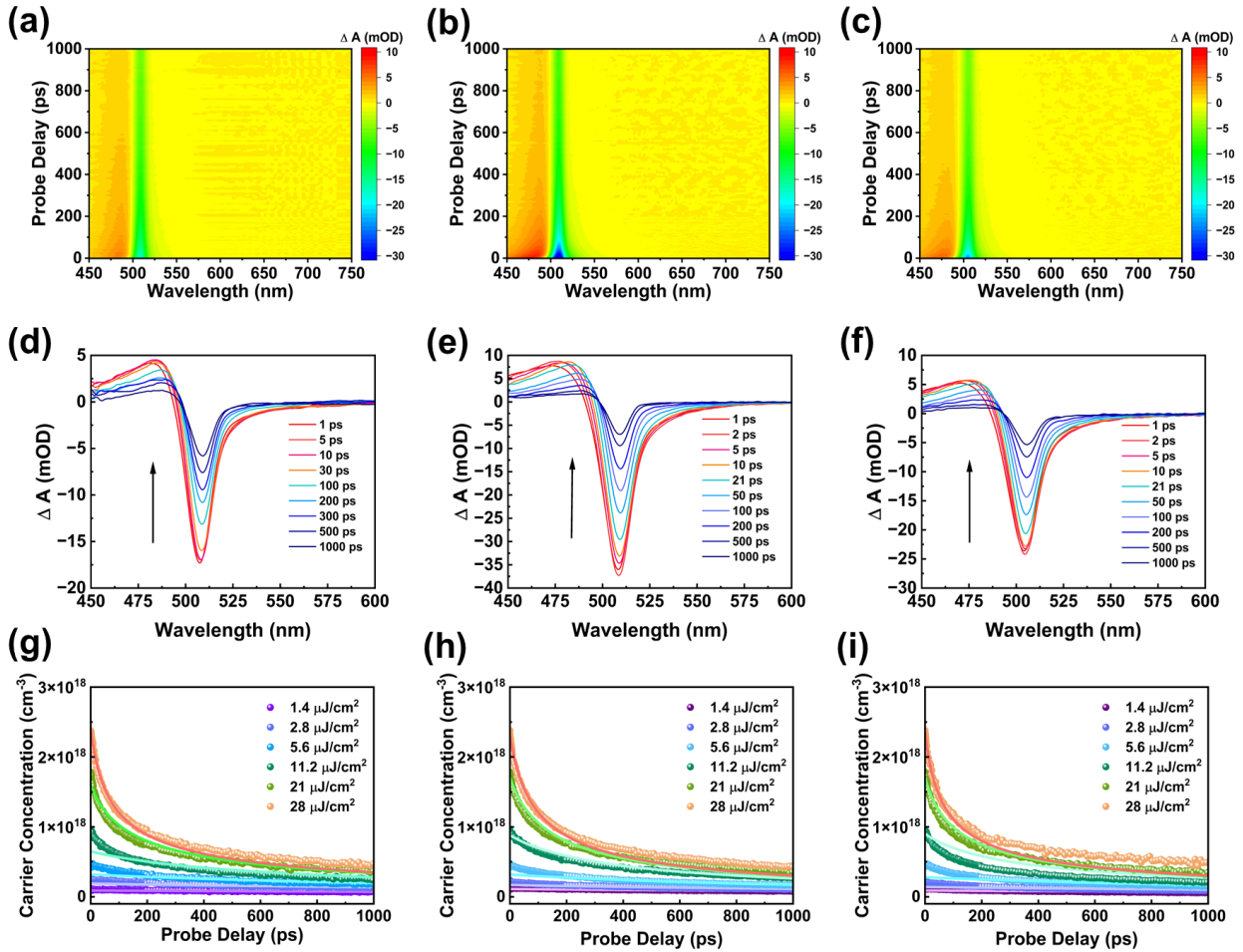


Рисунок 5.20 – ТА в видимой области для перовскитных пленок (a) в исходном состоянии, (b) PPT-модифицированных и (c) PPF-модифицированных; спектры ТА перовскитных пленок с временным разрешением (d) исходных, (e) PPT-модифицированных и (f) PPF-модифицированных; динамика носителей на длине волны 505 нм для (g) исходных, (h) PPT-модифицированных и (i) PPF-модифицированных перовскитных пленок



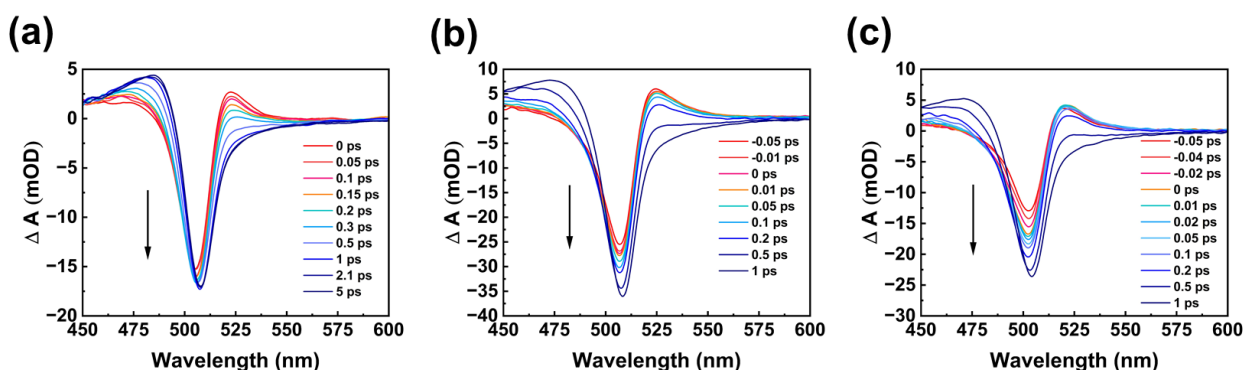


Рисунок 5.21 – Фемтосекундные ТА-спектры с временным разрешением (а) исходных, (б) РРТ-модифицированных и (с) РРФ-модифицированных перовскитных пленок

Сообщалось, что снижение эффективности связано с динамикой носителей в излучающем слое перовскита [334], что не согласуется с представленными данными. В целом пути рекомбинации свободных носителей делятся на три пути: мономолекулярная рекомбинация на ловушках, бимолекулярная излучательная рекомбинация и тримолекулярная Оже-рекомбинация в порядке количества задействованных носителей. Для металлгалогенидных перовскитов рекомбинация с помощью ловушек и Оже-рекомбинация классифицируются как безызлучательная рекомбинация. Более того, поскольку в Оже-рекомбинации участвует больше носителей, чем в других процессах, она обычно становится более заметной при более высоких напряжениях. Таким образом, конкуренция между излучательной рекомбинацией и безызлучательной Оже-рекомбинацией сильно влияет на максимальную EQE, яркость и спад КПД PeLED. Путь рекомбинации можно описать следующим уравнением:

$$-\frac{dn}{dt} = k_1 n + k_2 n^2 + k_3 n^3, \quad (5.1)$$

где  $n$  – плотность свободных носителей заряда, а  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  – коэффициенты рекомбинации на ловушках, излучательной рекомбинации и Оже-рекомбинации, соответственно. Чтобы выяснить связь между динамикой рекомбинации и улучшенными характеристиками PeLED, были проведены измерения ТА в зависимости от флюенса.

Поскольку динамика рекомбинации сильно зависит от концентрации носителей, как показано в уравнении 5.1, начальная концентрация носителей имеет решающее значение для анализа ТА. Поэтому необходимо исследовать динамику рекомбинации при различных начальных концентрациях носителей, чтобы получить более точный профиль рекомбинации, что достигается применением нескольких возбуждающих пучков с различной мощностью накачки. Кроме того, недостаточно извлечь  $k_1$  исключительно из ТА, поскольку временной масштаб ТА спектроскопии не превышает нескольких наносекунд. Дополнительно  $k_1$  в уравнении 5.1 определялся путем аппроксимации кинетик ФЛ (TRPL) с использованием одной экспоненты. Профили динамики носителей и результаты подгонки показаны на рисунке 5.20g-i и в таблице 5.6. Данные подгонки показывают увеличение констант излучательной рекомбинации после модификации, что может быть связано с «более возбужденными» носителями после модификации PPT/PPF. Эта тенденция согласуется с увеличением среднего времени жизни носителей при TRPL и снижением  $V_{TFL}$  при SCLC, что еще раз подтверждает эффект пассивации PPT/PPF. Однако значения константы Оже-рекомбинации после модификации не показали заметного уменьшения. Это не только означает, что модификация PPT/PPF не смогла уменьшить Оже-рекомбинацию внутри перовскитных пленок, но также предполагает, что снижение эффективности модифицированных устройств не связано с ингибированием Оже-рекомбинации.

Таблица 5.6 – Константы рекомбинации контрольных, PPT-модифицированных и PPF-модифицированных пленок перовскита

| Образец     | $k_1, \text{с}^{-1}$ | $k_2, \text{см}^3/\text{с}$ | $k_3, \text{см}^6/\text{с}$ |
|-------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Контрольный | $1,5 \times 10^8$    | $8,0 \times 10^{-10}$       | $2,0 \times 10^{-27}$       |
| PPT         | $1,4 \times 10^8$    | $1,8 \times 10^{-9}$        | $1,3 \times 10^{-27}$       |
| PPF         | $1,2 \times 10^8$    | $1,3 \times 10^{-9}$        | $2,2 \times 10^{-27}$       |

### 5.3.5 Исследование динамики носителей зарядов на интерфейсах в устройстве PeLED

Учитывая, что результаты динамики рекомбинации не могут полностью объяснить улучшение производительности и снижение EQE, исследовалась динамика носителей внутри всего устройства. Были проведены измерения импедансной спектроскопии при напряжении 4 В (рисунок 5.22a). Модифицированные PeLED имеют гораздо меньший радиус дуги на графике Найквиста, что подтверждает, что с введением слоя PPT/PPF улучшаются инжекция электронов и транспорт носителей [335, 336]. Кроме того, чтобы лучше объяснить динамику носителей были проведены измерения вольт-фарадных характеристик ( $C-V$ , рисунок 5.22b). Из-за диэлектрических свойств перовскита PeLED рассматривается как конденсатор [336]. Таким образом, можно отслеживать динамику носителей внутри устройства по ёмкости, измеренной при различных приложенных напряжениях.

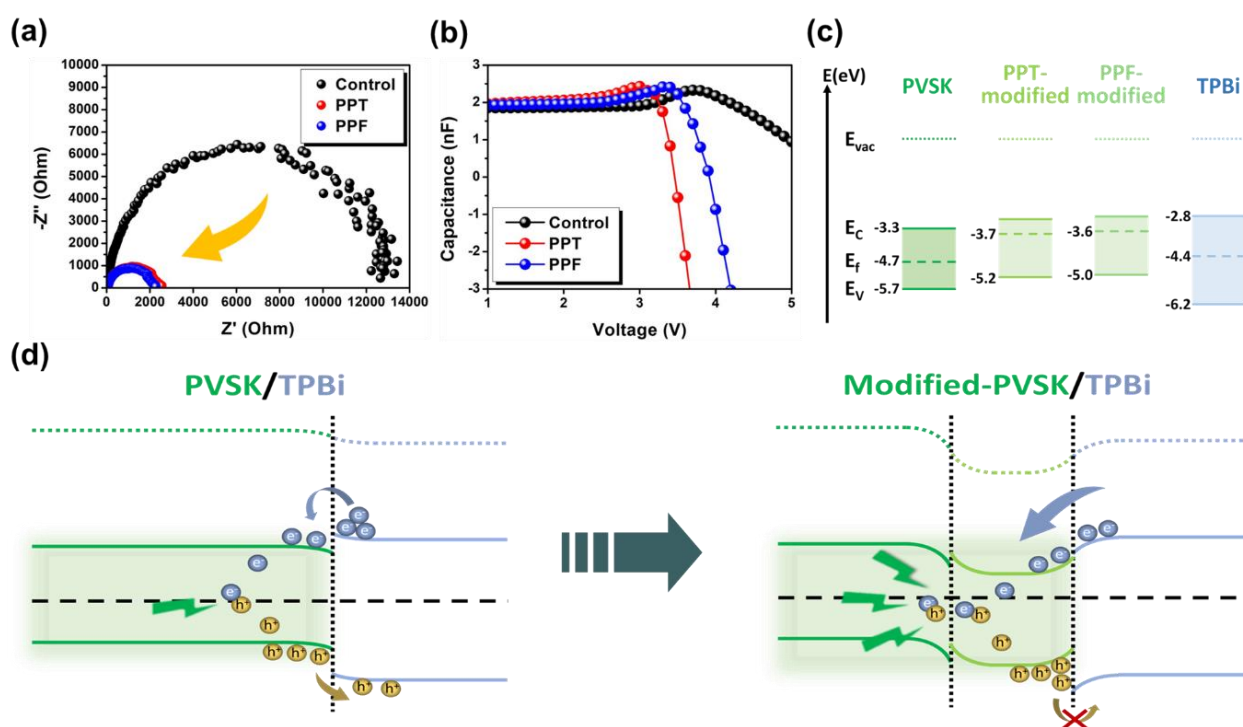


Рисунок 5.22 – (a) графики Найквиста; (b) вольт-фарадные характеристики контрольного, PPT- и PPF-модифицированного устройств; (c) энергетические уровни перовскитных пленок и TPBi; (d) схематическое изображение улучшенной динамики носителей заряда в модифицированном устройстве

Вначале количество носителей внутри устройства очень мало, поэтому ёмкость устройства можно зависит только от размеров устройства и является постоянной. По мере медленного увеличения приложенного напряжения в устройство начинают инжектироваться носители, однако количество носителей, которые можно ввести в устройство, ограничено, поскольку приложенное напряжение смещения недостаточно, чтобы преодолеть энергетический барьер между каждым слоем, что приводит к медленному увеличению емкости. Когда приложенное напряжение достаточно велико, все больше и больше носителей преодолевают энергетический барьер и попадают в устройство, что приводит к явлению, при котором ёмкость быстро увеличивается с увеличением приложенного напряжения. Однако, когда приложенное напряжение превышает  $V_{ON}$ , значительное количество носителей тока начинает рекомбинировать друг с другом в слое перовскита. Это существенно уменьшает количество носителей в устройстве и тем самым снижает величину емкости. В связи с этим конкуренция между количеством носителей, инжектируемых за счет увеличения приложенного напряжения, и носителей, устранимых рекомбинацией, в конечном итоге определяет ёмкость после напряжения включения. Если скорость рекомбинации достаточно высока, ёмкость устройства будет продолжать уменьшаться. Другими словами, чем лучше носители рекомбинируют в слое перовскита, тем меньше будет ёмкость [337].

Возвращаясь к экспериментальным результатам, показанным на рисунке 5.22b, следует отметить, что только при напряжении 3 В ёмкость контрольного устройства начинает увеличиваться, в то время как ёмкость модифицированных устройств сразу медленно увеличивается. Это указывает на то, что носители легче инжектируются в модифицированные устройства, где общий энергетический барьер меньше. Это является следствием улучшенного выравнивания энергетических уровней в результате введения слоя PPT/PPF. При этом ёмкость устройств, модифицированных PPT и PPF, начинает уменьшаться при 3,0 В и 3,5 В, соответственно, тогда как ёмкость контрольного PeLED начинает уменьшаться при более высоком

напряжении ( $\sim 3,8$  В). Вместе со снижением напряжения включения  $V_{ON}$ , наблюдаемым в устройствах, модифицированных PPT/PPF, это еще раз подтверждает улучшение условий для преодоления энергетического барьера в модифицированных устройствах. Что еще более важно, ёмкость модифицированных устройств быстро уменьшается после включения напряжения, в то время как ёмкость контрольного устройства снижается медленно. Это говорит о том, что улучшаются условия для излучательной рекомбинации после введения дополнительного слоя PPT/PPF [336]. Это улучшение, вероятно, связано с возможностями блокировки дырок PPT и PPF. Обычно дырки начинают выходить из слоя перовскита, когда энергия, полученная на один носитель, превышает разницу в НОМО между перовскитом и TPBi. Это приводит к слабой излучательной рекомбинации в контрольном PeLED при высоких напряжениях. Напротив, поскольку в модифицированных устройствах потенциальный барьер между перовскитом и ЭТС намного больше, электроны и дырки могут успешно рекомбинировать в слое перовскита независимо от приложенного напряжения.

На рисунке 5.22с показаны энергетические уровни пленок перовскита (CBM, максимум валентной зоны (VBM) и уровни Ферми), которые были получены из измерений помощью УФ фотоэлектронной спектроскопии (рисунок 5.23) и оптического поглощения. Поскольку слои PPT и PPF слишком тонкие, чтобы их можно было измерить с помощью УФ фотоэлектронной спектроскопии, можно получить только энергетические уровни поверхностей перовскита, модифицированных PPT и PPF. Более того, основная часть слоя перовскита практически не затрагивается модификацией поверхности. Поэтому предположим, что энергетические уровни модифицированных слоев перовскита такие же, как и у контрольной пленки, за исключением границы раздела с TPBi. Поскольку уровень Ферми каждого слоя в равновесии одинаков, края зоны будут изгибаться, обеспечивая непрерывный уровень вакуума [338]. Первоначально энергетические уровни TPBi демонстрировали неблагоприятный изгиб зон вверх, в то время как энергетические уровни перовскитного слоя также демонстрировали

неблагоприятный изгиб вниз на границе между перовскитом и TRPV<sub>i</sub>, что приводило к большому энергетическому барьеру для инжекции электронов и плохой блокировке дырок (рисунок 5.22d). После введения слоя PPT/PPF выравнивание уровней становится более благоприятным. Энергетические уровни пленок перовскита, модифицированных PPT и PPF, имеют изгиб вверх, в то время как для TRPV<sub>i</sub> наблюдается изгиб вниз. Это облегчает инжекцию электронов из TRPV<sub>i</sub> в слой перовскита, предотвращая при этом выход дырок из эмитирующего слоя.

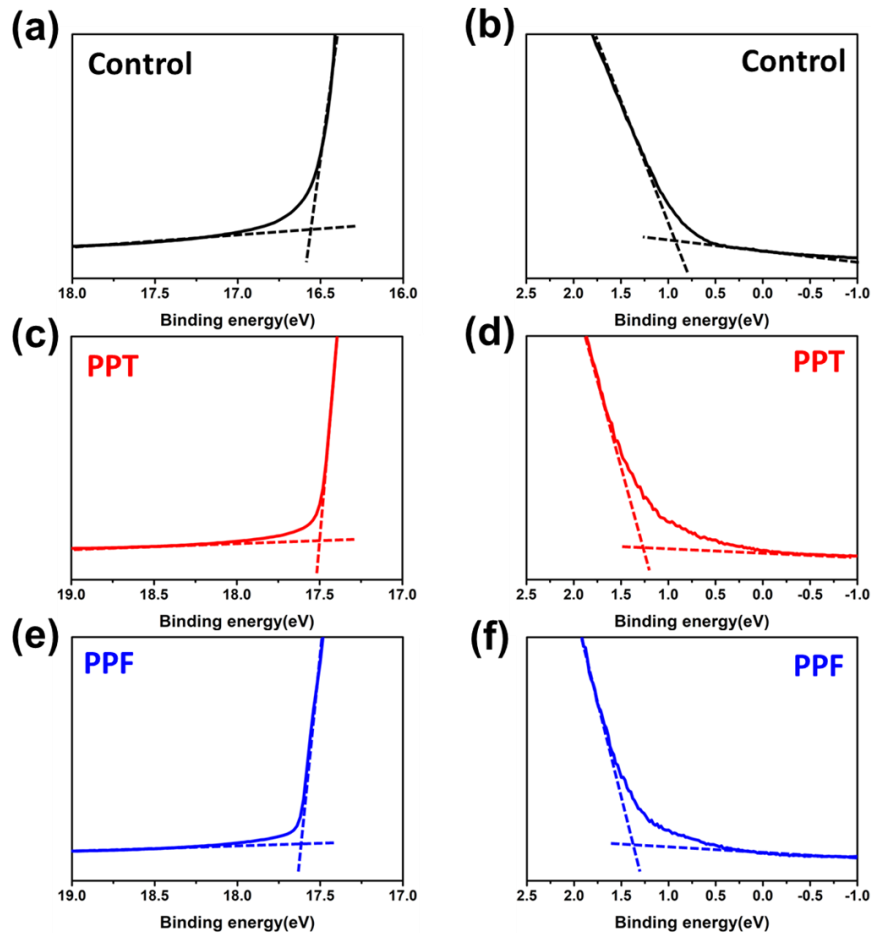


Рисунок 5.23 – УФ фотоэлектронные спектры для (a, b) исходных, (c, d) PPT-модифицированных и (e, f) PPF-модифицированных перовскитных пленок

В результате модификации PPT/PPF энергетический барьер для инжекции электронов становится меньше, что облегчает инжекцию носителей в перовскитный слой, тем самым увеличивая плотность тока и уменьшая напряжение включения. В то же время лучшая блокировка транспорта дырок

в модифицированных устройствах также облегчает излучательную рекомбинацию при высоких приложенных напряжениях, что приводит к увеличению яркости и EQE. Однако, несмотря на способность PPT и PPF успешно пассивировать дефекты на поверхности перовскита, как показали измерения РФЭС и SCLC, максимальные EQE модифицированных устройств не превышали значений контрольного устройства.

#### 5.4 Стабильность перовскитов, модифицированных МОК

Как известно [339], введение небольшого количества МОК в перовскитные слои может улучшить качество пленок и их стабильность. МОК преимущественно распределяются по границам зерен перовскита, что приводит к снижению концентрации дефектов и способствует стабилизации кристаллической структуры перовскита благодаря высокой химической и термической устойчивости данных материалов [339]. Ниже приведена оценка влияния серии МОК на термическую, фотохимическую и влагостабильность. Исследовалась серия нанокомпозитов  $\text{MAPbI}_3@\text{UiO-66}$ , включающая исходный  $\text{UiO-66}$  без функциональных групп ( $\text{MAPbI}_3@\text{UiO-66}$ ), а также  $\text{UiO-66}$  с различными функциональными группами:  $\text{NH}_2$ ,  $\text{COOH}$  и  $\text{F}$  ( $\text{MAPbI}_3@\text{UiO-66-NH}_2$ ,  $\text{MAPbI}_3@\text{UiO-66-(COOH)}_2$  и  $\text{MAPbI}_3@\text{UiO-66-(F)}_4$ ). Структуры МОК и функциональных групп приведены на рисунке 2.2. На рисунке 2.2b представлены СЭМ изображения синтезированных МОК. Соответствующие рентгеновские дифрактограммы приведены на рисунке 5.24. Далее изучалось влияние структуры МОК на устойчивость перовскита к нагреву, свету и влаге. Для этого были выбраны три режима старения:

- 1) экспозиция на воздухе с относительной влажностью  $\sim 50\%$  (RH 50%);
- 2) облучение УФ светом с интенсивностью  $20 \text{ мВт/см}^2$ ;
- 3) выдержка на горячей пластине при температуре  $85^\circ\text{C}$ .

Эксперименты по влагостойкости и термостабильности проводились в темноте, а фотохимическая и термическая устойчивость изучались в атмосфере азота для минимизации влияния внешних факторов.

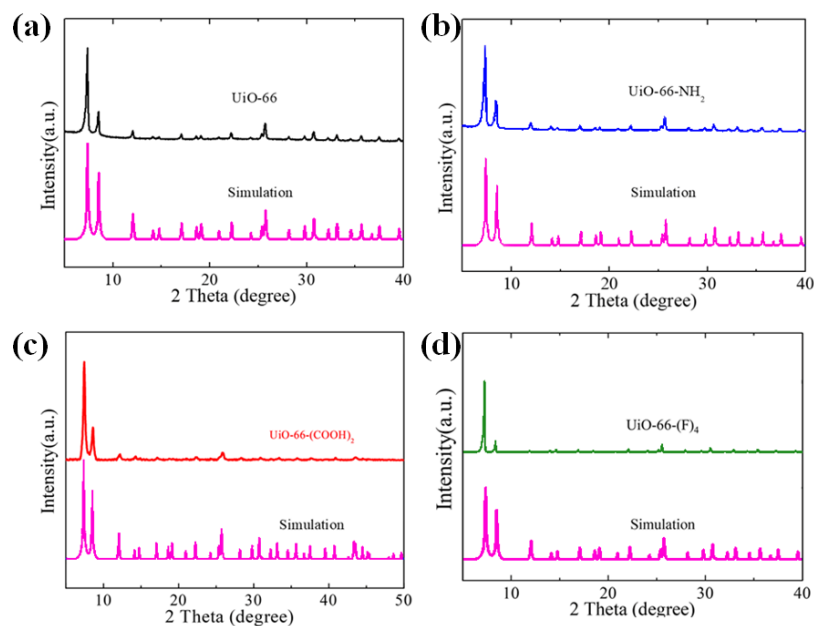


Рисунок 5.24 –XRD полученных МОК: (a) UiO-66, (b) UiO-66-NH<sub>2</sub>, (c) UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>, and (d) UiO-66-(F)<sub>4</sub>

На рисунке 5.25 представлены микрофотографии СЭМ для наноконпозитов MAPbI<sub>3</sub>@UiO-66 до и после двухнедельного воздействия влаги, УФ-излучения и нагрева, а также XRD. Образцы, подвергнутые УФ-облучению и воздействию влажности, демонстрировали незначительные изменения по сравнению с термически состаренными образцами. Однако детальный анализ выявил, что после двухнедельного воздействия УФ или влаги зерна перовскита становились более плотными и гладкими, а *FWHM* дифракционных пиков уменьшалась, что свидетельствует о перестройке кристаллической структуры с повышением степени кристалличности. Рекристаллизация перовскита может происходить в течение нескольких дней в мягких условиях, таких как азотная или сухая воздушная среда [340]. Тем не менее, избыточное воздействие кислорода, влаги или других факторов снижает эффект увеличения кристалличности и ускоряет деградацию. Полученные результаты подтвердили, что термически индуцированная деградация преобладает даже в инертной атмосфере. На рисунке 5.25б видно образование трещин и гексагональных кристаллов PbI<sub>2</sub> в образцах, подвергнутых воздействию тепла.



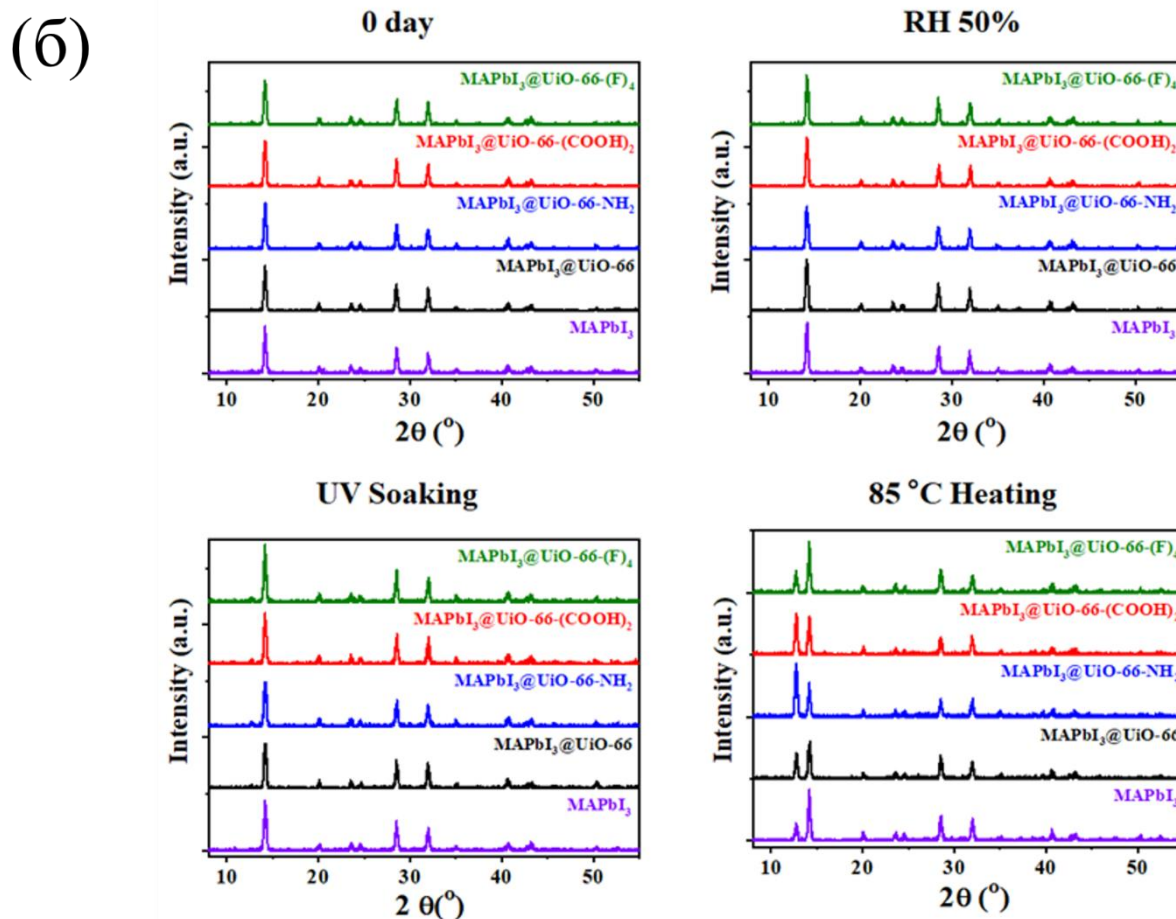
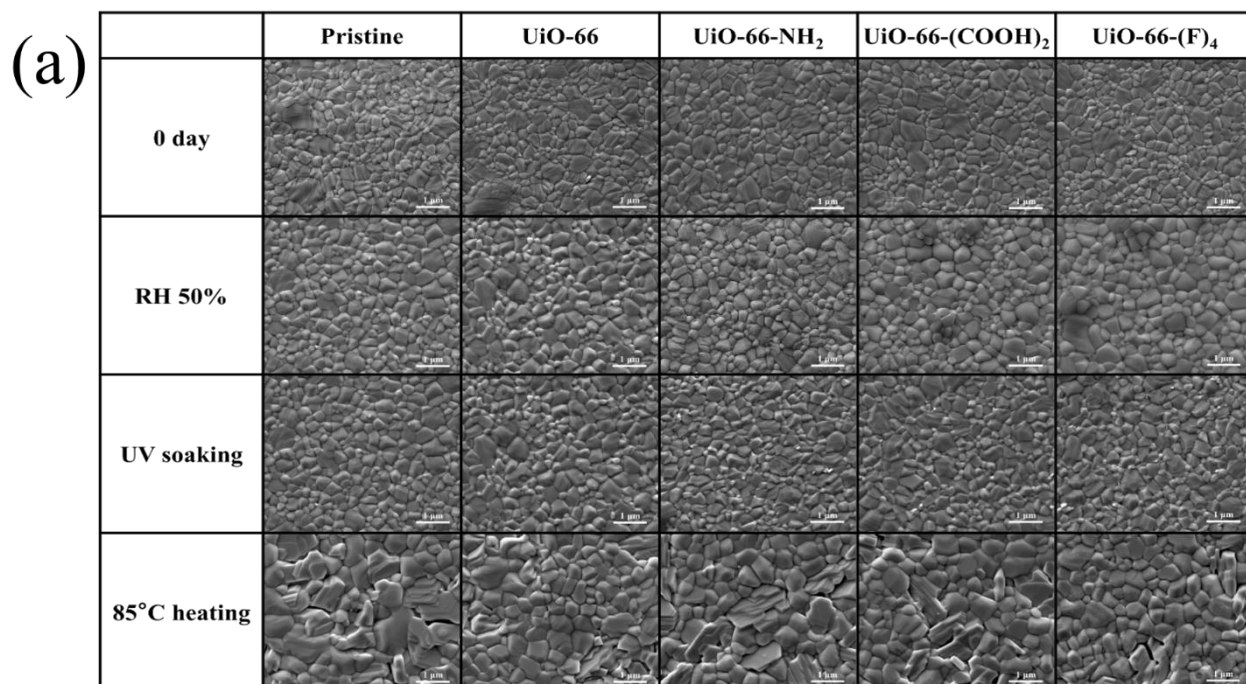


Рисунок 5.25 – (а) СЭМ изображения и (б) XRD нанокompозитов MAPbI<sub>3</sub>@UiO-66, подвергнутых различным воздействиям

Наноконпозиты  $\text{MAPbI}_3@\text{UiO-66}$  и  $\text{MAPbI}_3@\text{UiO-66-(F)}_4$  демонстрировали относительно сохранную морфологию, а также более слабые сигналы  $\text{PbI}_2$  [340]( $\sim 12.7^\circ$  на рисунок 5.25б) по сравнению с другими образцами. Улучшение термической стабильности объясняется более высоким структурным сродством данных гибридных МОК к кристаллам перовскита, что снижает образование пор. Кроме того, галогенная связь (аналог водородной связи для галогенов) фторсодержащих групп может усиливать взаимодействие между перовскитом и МОК (рисунок 5.26) без нарушения межзеренных контактов. Эти преимущества способствовали стабилизации поверхностных дефектов и снижению скорости деградации.

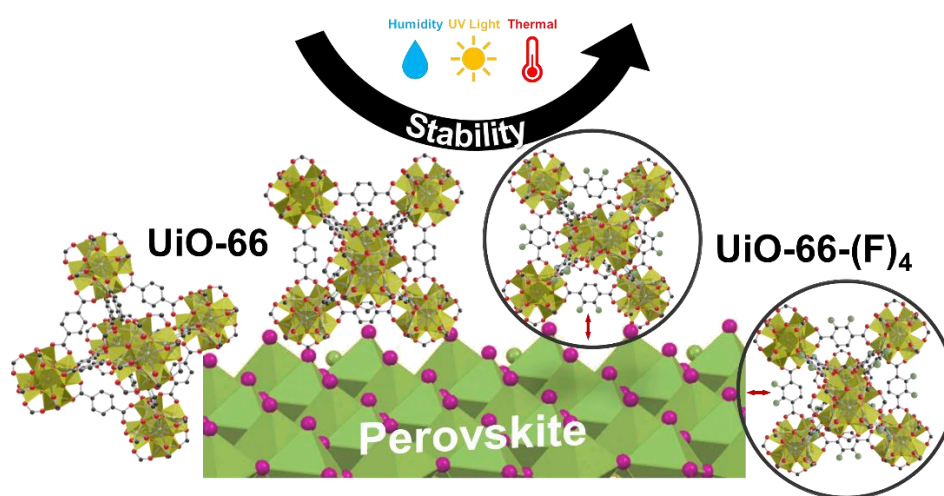


Рисунок 5.26 – Схема взаимодействия перовскит/UiO-66 и перовскит/UiO-66-(F)<sub>4</sub>

Далее изучались особенности края фундаментального поглощения и ФЛ для выявления различий, вызванных старением [341]. Образцы сохраняли темно-коричневый цвет перовскита без видимых различий, за исключением термически состаренных образцов. Образцы, подвергнутые УФ-облучению и влажностному старению, демонстрировали более крутой наклон края поглощения, что соответствует снижению рекомбинации в хвостах зон (рисунок 5.27). Это может быть связано с индуцированной старением рекристаллизацией [340]. С другой стороны, термически состаренные образцы  $\text{MAPbI}_3@\text{UiO-66}$  и  $\text{MAPbI}_3@\text{UiO-66-(F)}_4$  показали меньшее снижение

поглощения, чем другие наноккомпозиты, что указывает на их лучшую термическую стабильность.

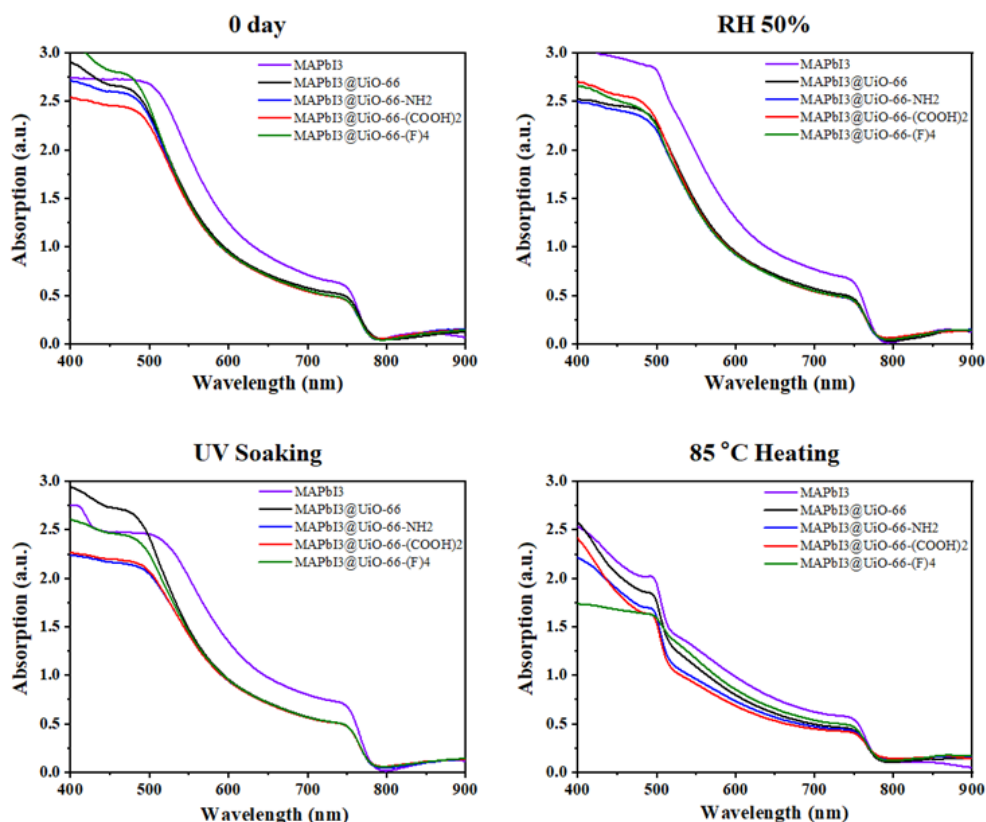


Рисунок 5.27 – Спектры оптического поглощения наноккомпозитов перовскит@МОК

Все состаренные наноккомпозиты MAPbI<sub>3</sub>@UiO-66 демонстрировали синий сдвиг пиков ФЛ по сравнению с исходным MAPbI<sub>3</sub>, а также увеличение интенсивности пиков (рисунок 5.28). Это свидетельствует о потенциальной способности гибридных МОК пассивировать границы зерен перовскита и связанные с ними дефекты [341]. Образцы, состаренные во влажных условиях, демонстрировали красный сдвиг пиков по сравнению с исходными образцами, сопровождающийся увеличением интенсивности ФЛ и увеличением *FWHM*. Увеличение интенсивности ФЛ связано с пассивацией дефектов под действием воды и кислорода, что снижает безызлучательную рекомбинацию. Однако избыток воды и кислорода способствует образованию промежуточных продуктов с перовскитом, что в конечном итоге запускает деградацию, о чем свидетельствуют красный сдвиг пиков ФЛ и увеличение *FWHM* [342].

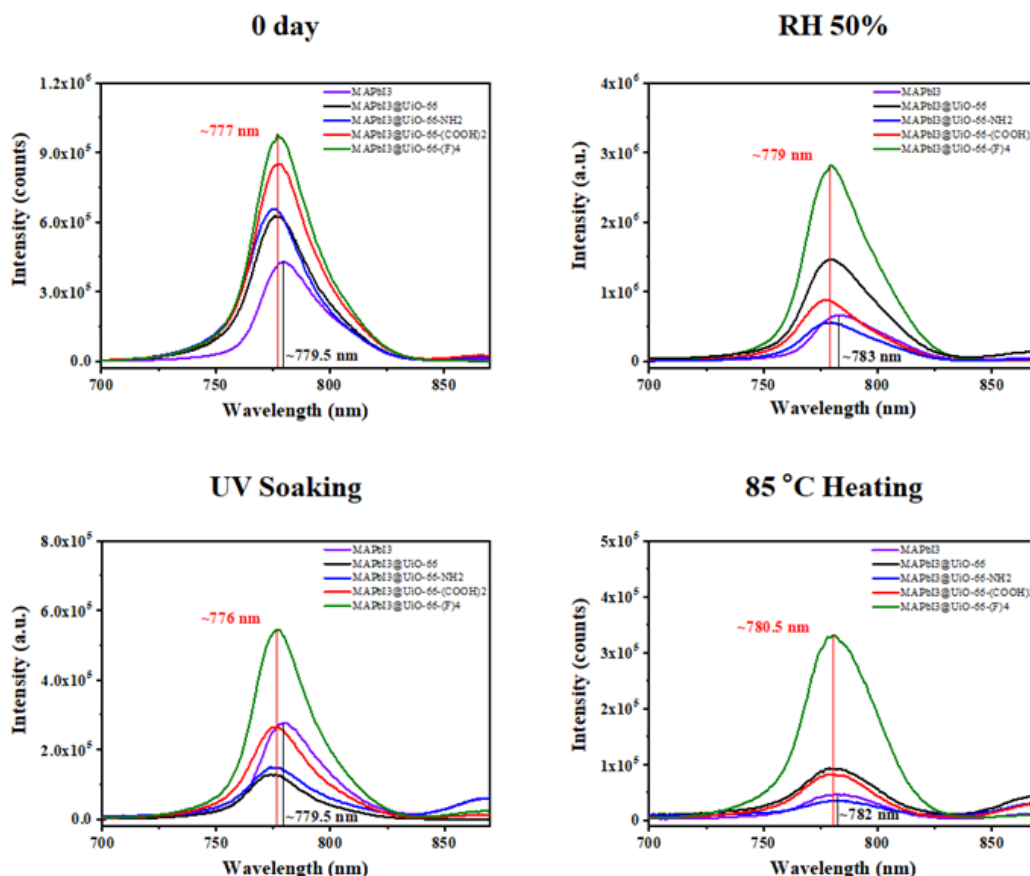


Рисунок 5.28 – Спектры ФЛ поглощения нанокмпозитов перовскит@МОК

Образцы, облученные УФ-светом, в целом демонстрировали немного меньшую интенсивность ФЛ по сравнению с исходными образцами без сдвига пиков, что указывает на их относительную стабильность при слабом световом воздействии в азотной атмосфере. Термически состаренные образцы имели наименьшую интенсивность ФЛ, наибольший красный сдвиг и уширение пиков среди всех условий старения, что свидетельствует о накоплении поверхностных дефектов и образовании неперовскитных фаз (рисунок 5.25). При этом образец  $\text{MAPbI}_3@\text{UiO-66-(F)}_4$  демонстрировал наивысшую интенсивность ФЛ и выраженный синий сдвиг пика, что указывает на более эффективную стабилизацию межзеренных границ перовскита за счет галогенных или водородных связей фторсодержащих групп. На основании этих результатов можно заключить, что гибридные МОК способны пассивировать границы зерен перовскита и обеспечивать эффект «блокировки», повышая устойчивость без нарушения роста кристаллов

перовскита. Кроме того,  $\text{MAPbI}_3@\text{UiO-66-(F)}_4$  продемонстрировал наилучшую стабильность среди гибридных МОК, что обусловлено его повышенным сродством к кристаллам перовскита [343]. Эти результаты четко указывают на влияние функциональных групп МОК на стабилизацию интерфейса перовскита, что позволяет повысить устойчивость пленок к нагреву, свету и влаге.

Для анализа локальной атомной и электронной структуры исходного  $\text{MAPbI}_3$  и ее изменений после воздействия света, постоянного нагрева и влаги были изучены РЭФС спектры (рисунок 5.29). Относительная интенсивность N 1s спектров, нормированная на интенсивность линии Pb 4d, снижалась под внешними воздействиями (особенно сильно под воздействием тепла), что указывает на разрыв связей C–N и частичный распад органического катиона. В спектрах I 3d и Pb 4f наблюдался сдвиг в сторону больших энергий связи, что подтверждает увеличение осаждения фазы  $\text{PbI}_2$  как продукта разложения  $\text{MAPbI}_3$ . Эти данные демонстрируют, что исходные образцы перовскита  $\text{MAPbI}_3$  обладают низкой долговременной фотохимической и термической стабильностью, а также частично разлагаются под воздействием влаги.

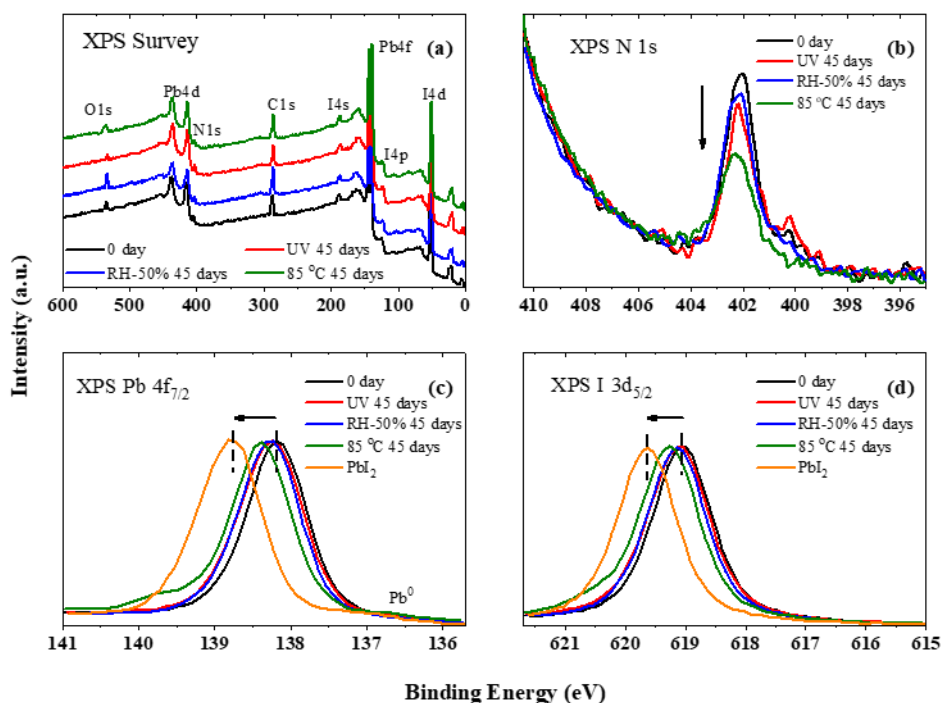


Рисунок 5.29 – РЭФС спектры состаренного  $\text{MAPbI}_3$ : обзорные, (b) N 1s, (c) Pb 4f<sub>7/2</sub> и (d) I 3d<sub>5/2</sub>



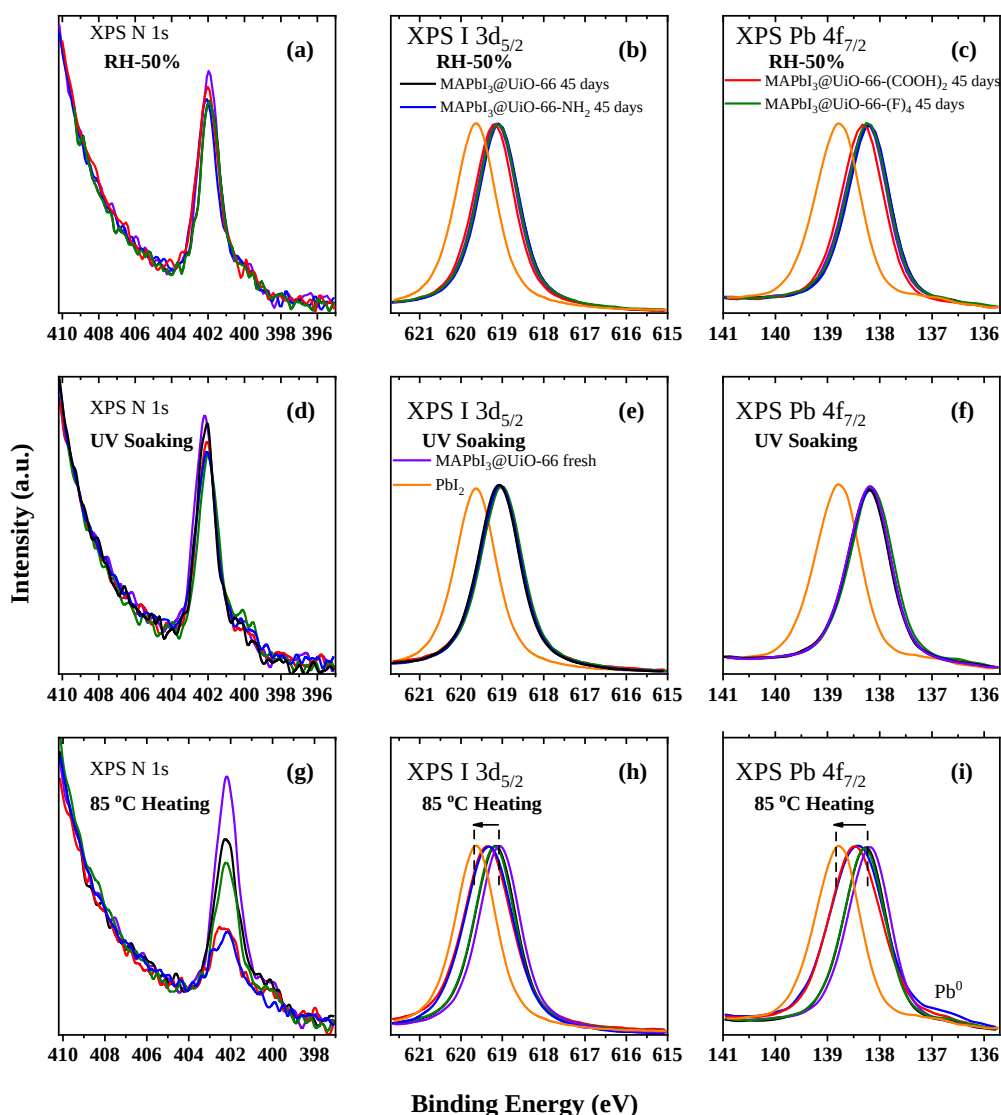


Рисунок 5.30 – РФЭС спектры состаренных нанокомпозитов перовскит@МОК

Далее аналогичные исследования были проведены для нанокомпозитов  $\text{MAPbI}_3@\text{UiO}-66$ . Отсутствие сигналов компонентов гибридных МОК объясняется их низкой концентрацией в нанокомпозитах. На рисунке 5.30 РФЭС спектры нанокомпозитов  $\text{MAPbI}_3@\text{UiO}-66$ . Образцы, состаренные во влажных условиях и под УФ-излучением, не показали значимых изменений, что подтверждает их стабильность. Однако при термическом воздействии образцы с функциональными группами  $\text{COOH}$  и  $\text{NH}_2$  продемонстрировали снижение интенсивности спектров  $\text{N } 1s$  и сдвиги в спектрах  $\text{I } 3d$  и  $\text{Pb } 4f$  в сторону  $\text{PbI}_2$ , что указывает на частичный распад органического катиона и

фазовое расслоение. В то же время образцы  $\text{MAPbI}_3@\text{UiO}-66$  и  $\text{MAPbI}_3@\text{UiO}-66-(\text{F})_4$  продемонстрировали неплохую стабильность, что подтверждает ключевую роль структурного сродства и галогенных взаимодействий в подавлении деградации.

Таким образом, комплексный анализ позволил установить корреляцию между структурой гибридных МОК и устойчивостью перовскита, открывая пути для разработки материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

### 5.5 Поверхностная модификация металлических оксидов

Оксиды металлов, кроме прочего, вызывают растущий интерес в качестве материалов для оптоэлектронных устройств и широко используются в качестве функциональных слоев в органических (ОСЭ) и перовскитных фотоэлектрических устройствах. Среди оксидов металлов особый интерес представляет оксид титана ( $\text{TiO}_x$ ), полученный из раствора, вследствие его из-за его низкой стоимости, простоты синтеза, долгосрочной стабильности и положению минимума зоны проводимости, достаточно низкому для эффективного захвата электронов из большинства органических полупроводников.

В настоящее время наиболее популярное использование  $\text{TiO}_x$  – в качестве электронно-селективного контакта инвертированных ОСЭ и ПСЭ. Инвертированная структура ОСЭ характеризуется расположением катода в нижней части и анода на верхней части устройства, что требует применения высокопрозрачных и проводящих материалов, таким как  $\text{TiO}_x$ . Однако остаются открытыми вопросы, связанные с влиянием химического состава и электронной структуры  $\text{TiO}_x$  на функциональность слоя и производительность устройства. В этом параграфе представлена структура инвертированного ОСЭ с электрон-селективным контактом  $\text{TiO}_x$ , исследованная с помощью РФЭС. Ранее были проведены экспериментальные [344] и теоретические [345] исследования электронной структуры  $\text{TiO}_x$ . Однако, предыдущие

экспериментальные исследования валентной зоны в  $\text{TiO}_2$  были сосредоточены на изолированных дефектах на нетронутых в остальном поверхностях [346].

Различия в электронной структуре  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_x$ , по-видимому, обусловлены в первую очередь кислородными вакансиями [345], хотя высказываются предположения и об избытке междоузельных атомов Ti [346]. Наиболее заметными различиями являются наличие  $\text{Ti}^{3+}$ , и появление занятых состояний внутри запрещенной зоны. Сообщалось, что ОСЭ с  $\text{TiO}_x$  имеет долю  $\text{Ti}^{3+}$  в диапазоне от 0% (необнаружимое содержание  $\text{Ti}^{3+}$ ) до 27% [347]. Исследования нанокристаллического  $\text{TiO}_x$  в сенсibilизированных красителем солнечных элементах (DSSC) показали, что увеличение доли  $\text{Ti}^{3+}$  снижает производительность устройств [348]. Однако в ОСЭ с  $\text{TiO}_x$  в качестве слоя экстракции электронов подобная корреляция отсутствует. Широкий диапазон содержания  $\text{Ti}^{3+}$  в пленках  $\text{TiO}_x$  и отсутствие корреляции между количеством  $\text{Ti}^{3+}$  и характеристиками устройств подчеркивают необходимость понимания роли  $\text{Ti}^{3+}$  в электронной структуре пленок  $\text{TiO}_x$ .

Пленки  $\text{TiO}_x$  были приготовлены путем нанесения на подложку ИТО геля бутаоксида титана ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ ), растворенного в изопропанол, и отжига при  $140^\circ\text{C}$  в течение 25 минут на воздухе. Часть плёнок использовалась для спектроскопических исследований, другая – для создания инвертированного ОСЭ путем последовательного нанесения слоев РЗНТ:PCBM (РЗНТ – поли(3-гексилтиофен)), PEDOT:PSS и Ag. Характеризация смеси РЗНТ:PCBM рентгеновской спектроскопии, её электронная структура подробно описаны в работе [349]. Устройство демонстрировало диодоподобное поведение в темноте и при освещении (рисунок 5.31a). Измеренные параметры:  $V_{OC} = 0,591\text{ В}$ ,  $J_{SC} = 8,54\text{ мА/см}^2$ ,  $FF = 62\%$  и  $PCE = 3,14\%$ . Данные показатели были получены после десятиминутной «активации» ОСЭ под УФ-излучением (этап, существенно улучшающий селективность по отношению к электронам). ВАХ устройства аппроксимировалось при помощи эквивалентной схемы, описываемой уравнением 5.2 [350]:

$$J = J_0 \left[ \exp\left(\frac{q(V - R_s J)}{nk_B T}\right) - 1 \right] - J_{ph} + \frac{V - R_s J}{R_{sh}}, \quad (5.2)$$



где  $J_{ph}$  – плотность фототока,  $J_0$  – плотность обратного тока насыщения,  $R_s$  – последовательное сопротивление,  $R_{sh}$  – сопротивление шунта,  $n$  – фактор идеальности. Подобранные параметры ( $J_{ph} = 8,5$  мА/см<sup>2</sup>,  $J_0 = 0,98$  мкА/см<sup>2</sup>,  $R_s = 0,95$  Ом·см<sup>2</sup>,  $R_{sh} = 790$  Ом·см<sup>2</sup> и  $n = 2,6$ ) демонстрируют отличное соответствие с экспериментальными данными (рисунок 5.31а). Увеличенные фактор идеальности и обратный ток насыщения, а также сниженное последовательное сопротивление по сравнению с традиционными ОСЭ на основе РЗНТ:PCBM [351] могут быть связаны с присутствием слоя TiO<sub>x</sub>.

Для анализа электронной структуры слоя TiO<sub>x</sub> вышележащие слои Ag, PEDOT:PSS и РЗНТ:PCBM удалялись. Спектры РФЭС показаны на рисунке 5.31б-д. Четко виден вклад Ti<sup>3+</sup> на низкоэнергетической стороне спектров Ti 2p<sub>3/2</sub> как в свежеприготовленных, так и в экстрагированных пленках TiO<sub>x</sub>. Эта особенность также присутствует в низкоэнергетической части Ti 2p<sub>1/2</sub>, хотя ее труднее увидеть. Энергетическое разделение между уровнями Ti<sup>3+</sup> и Ti<sup>4+</sup> 2p<sub>3/2</sub> и 2p<sub>1/2</sub> составляет 5,76±0,1 эВ. Измеренные спектры могут быть точно описаны с использованием фона Ширли и четырех линий Войгта, соответствующих основным уровням 2p<sub>3/2</sub> и 2p<sub>1/2</sub> для Ti<sup>3+</sup> и Ti<sup>4+</sup>. Эти подобранные пики прекрасно согласуются с модельными РФЭС спектрами октаэдрически координированных Ti<sup>3+</sup> и Ti<sup>4+</sup>. Моделирование было выполнено с использованием программы STM4XAS [352] со значением 10Dq = 2,1 эВ и учётом экспериментального разрешения. Можно оценить долю Ti<sup>3+</sup> от общего количества Ti как 33±1% и 39±1% в свежеприготовленной и экстрагированной пленках TiO<sub>x</sub> соответственно, используя площадь подогнанных РФЭС пиков.

Существует незначительная разница в спектрах O 1s обеих пленок TiO<sub>x</sub>, (рисунок 5.31г). РФЭС O 1s очень четко показывает кислород из TiO<sub>2</sub>, а спектр имеет высокоэнергетический хвост. Ранее были показан вклад в O 1s спектры от Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и OH в DSSC [348], но в представленных спектрах они наблюдаются. Высокоэнергетический хвост в O 1s, вероятно, обусловлен смесью различных углерод-кислородных комплексов на поверхности. Это подтверждается также C 1s спектрами обеих пленок TiO<sub>x</sub> (рисунок 5.31д). C 1s спектр извлеченной пленки TiO<sub>x</sub> по существу идентичен спектру свежеприготовленной пленки,

что указывает на то, что экстракция пленки  $\text{TiO}_x$  из ОСЭ удалила все остальные слои ячейки. Большую часть  $\text{C } 1s$  можно отнести к связям  $\text{C}-\text{C}$ , хотя структура  $\text{O}-\text{C}=\text{O}$  и другие углерод-кислородные комплексы вносят вклад в высокоэнергетический хвост основного пика  $\text{C } 1s$ .

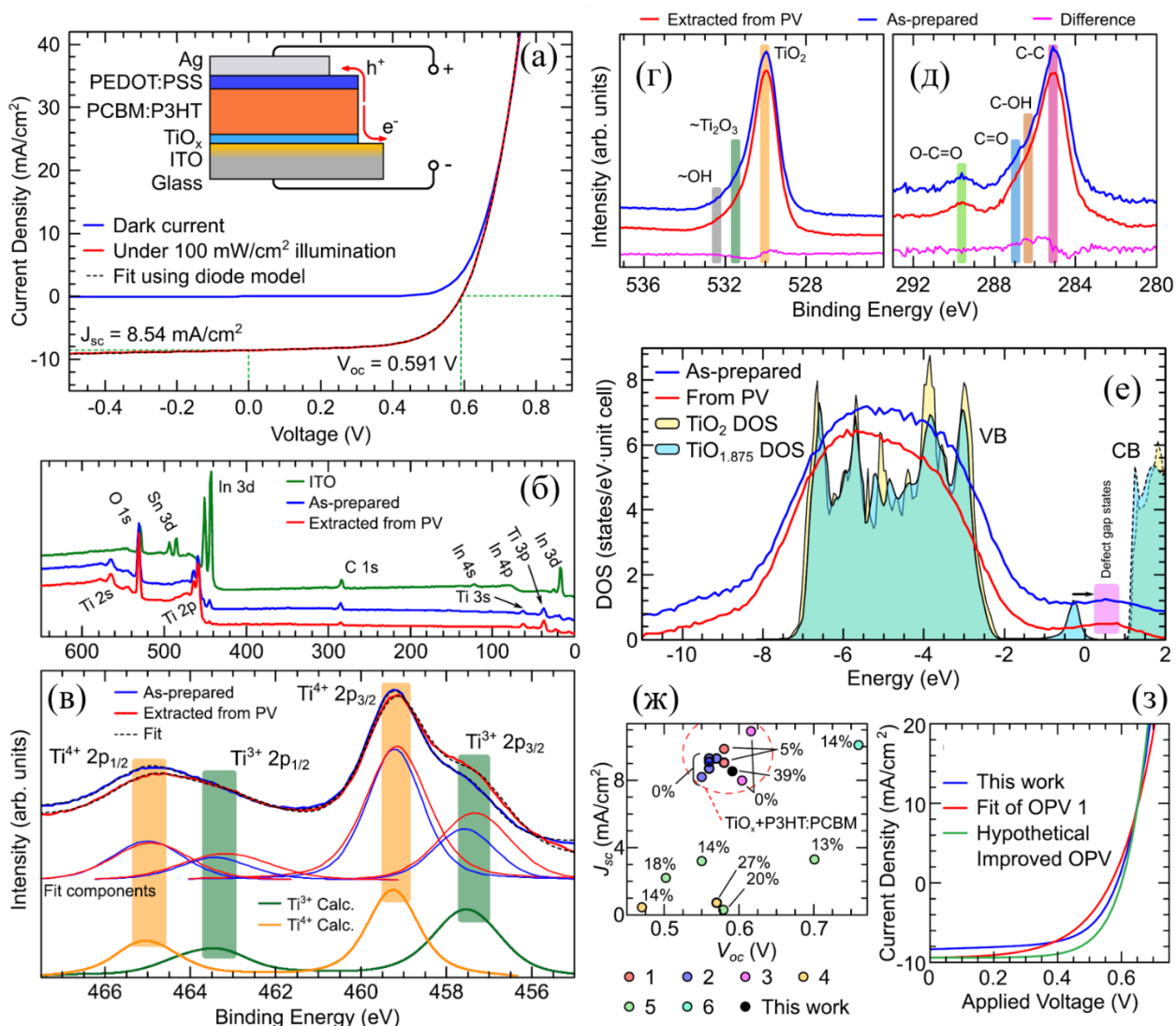


Рисунок 5.31 – (а) ВАХ в темноте и на свету для инвертированного ОСЭ, также показана схема солнечного элемента; РФСЭС спектры пленки  $\text{TiO}_x$ : (б) обзорный спектр, (в)  $\text{Ti } 2p$ , (г)  $\text{O } 1s$ , (д)  $\text{C } 1s$ , на (в) и (г) также показана разница между двумя спектрами; (е) РФЭС VB спектры пленок  $\text{TiO}_x$  и расчётная плотность состояний (DOS); (ж) и  $J_{sc}$  и  $V_{oc}$  для нескольких ОСЭ (1 [347], 2 [353], 3 [344], 4 [354]) и DSSC (5 [348], 6 [355]) на основе  $\text{TiO}_x$ , и (з) ВАХ подогнанной диодной модели для полученных данных,  $\text{TiO}_x$  ОСЭ из [347] и гипотетический ОСЭ с использованием лучших

Разница в содержании  $Ti^{3+}$  в свежеприготовленной и экстрагированной пленках  $TiO_x$  может иметь три возможных причины:

- (1) она может просто подчеркивать изменчивость стехиометрии  $TiO_x$  даже в пленках, полученных из одних и тех же прекурсоров,
- (2) взаимодействие между  $TiO_x$  и активным слоем РЗНТ:PCBM в ОСЭ может удалять кислород из слоя  $TiO_x$ ,
- (3) этап УФ-воздействия может вызвать структурные изменения в  $TiO_x$ , приводящие к увеличению количества  $Ti^{3+}$  на поверхности.

Скорее всего, что все три причины вносят вклад в содержание  $Ti^{3+}$ . Остаточный углерод из прекурсора или из атмосферы может вытягивать дополнительный кислород из пленки  $TiO_x$ , создавая множество вакансий кислорода [356]. Стадия термического отжига может привести к удалению с поверхности большей части этих комплексов C–O (а также поверхностных групп OH), поскольку относительно слабые спектры C 1s предполагают минимальное загрязнение углеродом. Добавление (и последующее удаление) РЗНТ:PCBM может создать еще больше вакансий O, а выдержка под УФ-светом может привести к миграции большего количества междоузельного Ti на поверхность. Все эти процессы приводят к увеличению доли поверхностного  $Ti^{3+}$ , как это наблюдалось в спектрах экстрагированной пленки  $TiO_x$  по сравнению с свежеприготовленной пленкой. Отметим, что стехиометрии, оцененные на основе РФЭС, составляют  $TiO_{1,8}$  и  $TiO_{1,6}$  для свежеприготовленной и экстрагированной пленок, соответственно. С другой стороны, обе пленки демонстрируют значительное содержание  $Ti^{3+}$ , в то время как другие аналогичные инвертированные ОСЭ обычно содержат значительно меньше  $Ti^{3+}$  [347]. Похоже, что условия окружающей среды во время изготовления устройства могут оказывать существенное влияние на содержание  $Ti^{3+}$ .

Результаты относительно показывают, что содержание  $Ti^{3+}$  в инвертированной ОСЭ будет немного увеличено по сравнению с свежеприготовленной пленкой  $TiO_x$ , которая не подвергалась УФ-воздействию или имела активный слой, нанесенный сверху. Это важная

возможность, которую следует учитывать, поскольку предыдущие РФЭС исследования на ОСЭ исследовали только свежеприготовленные пленки  $\text{TiO}_x$  [344, 347] и не извлекали  $\text{TiO}_x$  из ОСЭ после эксплуатации.

Кроме того, как показано для других оксидов [157, 181], поверхностные состояния плёнок могут сильно влиять на характеристики устройств, как за счёт химического состояния (влияние на стабильность в первую очередь), так и за счёт изменения транспорта заряда (за счёт пассивации поверхностных дефектов). Для прояснения влияния поверхностной модификации плёнок  $\text{TiO}_x$  на характеристики солнечной ячейки изучалось строение краёв зон.

Для расчета электронной структуры  $\text{TiO}_x$  использовано приближение когерентного потенциала (CPA) [357]. Исходной точкой послужила электронная структура стехиометрического  $\text{TiO}_2$ , рассчитанная в рамках приближения локальной плотности (LDA) с использованием сверхъядейки  $2 \times 2 \times 1$  (на основе экспериментальных параметров решётки).

На рисунке 5.31е показано, что рассчитанная DOS хорошо согласуется с измеренными РФЭС спектрами. В обоих случаях обнаружены состояния, связанные с дефектами, внутри запрещенной зоны. Дефектные состояния в середине щели в CPA расчете составляют 2,1% от общего числа занятых состояний в валентной зоне, тогда как площадь под пиками уровней дефектов составляет 2,6% и 2,8%, что предполагает стехиометрию  $\text{TiO}_{1,85}$  и  $\text{TiO}_{1,83}$ . Доля  $\text{Ti}^{3+}$  составляет 30% и 34% в свежеприготовленных и извлеченных пленках, соответственно. Это разумно согласуется с оценками, основанными на  $\text{Ti } 2p$ . Как упоминалось выше, сравнение интенсивностей  $\text{O } 1s$  и  $\text{Ti } 2p$ , даёт формульное соотношение  $\text{TiO}_{1,8}$  и  $\text{TiO}_{1,6}$ . Поэтому кажется вероятным, что часть  $\text{Ti}^{3+}$  также обусловлена междоузельными атомами  $\text{Ti}$ . Отметим, что междоузельный  $\text{Ti}^{3+}$ , как ожидается, будет вносить незначительный вклад в состояния в середине запрещенной зоны [358].

Концентрацию свободных электронов при комнатной температуре можно оценить как  $N_d \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) = 4 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_d$  – число состояний в дефектной зоне,  $E_C = 1 \text{ эВ}$  – минимум зоны проводимости, а  $E_F \approx 0,75 \text{ эВ}$

определяется положением дефектных состояний в РФЭС (рисунок 5.31е). Такая значительная степень легирования может существенно улучшить транспорт носителей в плёнках  $\text{TiO}_x$  по сравнению со стехиометрическим  $\text{TiO}_2$ , что объясняет повышенный обратный ток насыщения и сниженное последовательное сопротивление в исследуемых инвертированных ОСЭ.

Сравнение ОСЭ со слоем  $\text{TiO}_x$  на основе РЗНТ:PCBM и DSSC показывает сопоставимые значения  $J_{SC}$  и (рисунок 5.31ж). Однако это не исключает влияния  $\text{Ti}^{3+}$ . Например, в работе [347] ОСЭ с  $\text{TiO}_x$  (PCE = 3,06 %, доля  $\text{Ti}^{3+} \approx 5$  %) демонстрировал лучшие  $J_{ph}$  и  $R_{sh}$ , тогда как текущее устройство (PCE = 3,14 %,  $\text{Ti}^{3+} = 39$  %) – улучшенные  $J_0$  и  $n$  (рисунок 5.31з). Увеличение  $\text{Ti}^{3+}$  может улучшать диодные характеристики, но снижать сопротивление шунта. Однако если бы путем тщательной настройки слоя  $\text{TiO}_x$  удалось получить ОСЭ с хорошими диодными характеристиками последнего и хорошими характеристиками сопротивления первого, этот улучшенный ОСЭ продемонстрировал бы увеличение PCE на 3,9% (рисунок 5.31з). Хотя это предположение требует экспериментальной проверки, очевидно, что  $\text{Ti}^{3+}$  оказывает разнонаправленное влияние на параметры ОСЭ. Таким образом, целенаправленная инженерия содержания  $\text{Ti}^{3+}$  в электронно-селективных контактах  $\text{TiO}_x$  представляет перспективное направление для повышения эффективности устройств.

## **5.6 Влияние миграции ионов из подложек на фотохимическую деградацию гибридных перовскитов**

Следует отметить, что гораздо меньше внимания уделяется химическим реакциям между йодидами свинца и ионами кислорода, диффундирующими из оксидных подложек или слоев переноса электронов под действием света и температуры. Этому вопросу посвящен данный раздел, где с помощью РФЭС изучена фотохимическая стабильность соединений стекло/ $\text{MAPbI}_3$ , ИТО/ $\text{MAPbI}_3$  и  $\text{TiO}_2$ / $\text{MAPbI}_3$  и др.

Все образцы показали заметное старение после 200 ч воздействия света даже в аноксических условиях. Как можно сделать вывод из изменения их

визуального внешнего вида: пленки становятся непрозрачными, и их цвет превращается из темно-коричневого до сероватого желтого цвета. Этот вывод подтверждается изображениями СЭМ [359]. Действительно, типичная зернистая морфология плёнок перовскита резко изменяется после фотохимического старения. Пространство между островками, скорее всего, представляет собой продукты старения. Интересно, что морфология состаренных пленок сильно зависит от типа подложки. Перовскитные пленки, выращенные на ИТО, деградируют с образованием отдельных зерен с равномерной формой и размером 50-60 нм. Использование  $\text{TiO}_2$  в качестве подложки способствовало образованию слоистых структур.

Эволюция спектров поглощения ясно демонстрирует, что стекло является наиболее инертной подложкой для  $\text{MAPbI}_3$ , поскольку воздействие света в данном случае приводит к наименьшим изменениям. Напротив, разложение пленок  $\text{MAPbI}_3$  на ИТО и  $\text{TiO}_2$  идет намного быстрее, а оптическая плотность пленок сильно уменьшается уже через 200 ч, что предполагает преобладающее образование металлического свинца, а не  $\text{PbI}_2$ .

Более глубокое понимание процесса разложения пленок  $\text{MAPbI}_3$ , нанесенных на разные подложки, было получено с использованием рентгеновской дифракции. Перовскитные пленки, выращенные на стекле, показали преобладающее образование  $\text{PbI}_2$ . Напротив, интенсивность пика  $\text{Pb}^0$  была сопоставимой или выше, чем у рефлекса  $\text{PbI}_2$  в случае пленок, нанесенных на  $\text{TiO}_2$  и ИТО. Однако следует помнить, что интенсивность пиков может не полностью коррелировать с фактическим фазовым составом образцов. Тем не менее, полученные результаты поддерживают вывод о том, что материал подложки влияет не только на скорость разложения, вызванного светом, но и состав образованных продуктов.

Далее приведены полные наборы РФЭС спектров для образцов стекло/ $\text{MAPbI}_3$ , ИТО/ $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ / $\text{MAPbI}_3$ , поскольку они позволяют оценить особенности механизмов межслойной деградации, индуцированной светом и определить параметры и спектры, которые могут быть использованы для характеристики других систем ЭТС/перовскит.

Составы поверхности и соотношения N:Pb и I:Pb, приведены в таблице 5.7. Как видно в образце стекло/MAPbI<sub>3</sub>, соотношение N:Pb демонстрирует умеренное снижение от 0,71 до 0,36 по мере постепенного увеличения времени старения от 25 до 100 часов, что указывает на медленное частичное разложение органического катионов. Лишь при экспозиции 200 ч сигнал N 1s перестает регистрироваться.

Таблица 5.7 – Состав поверхности свежих и облученных образцов MAPbI<sub>3</sub> на различных подложках (ат. %).

| <b>Образец</b>                           | <b>C</b> | <b>O</b> | <b>N</b> | <b>I</b> | <b>Pb</b> | <b>I:Pb</b> | <b>N:Pb</b> |
|------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|-----------|-------------|-------------|
| <b>Стекло/MAPbI<sub>3</sub></b>          | 39,3     | 3,5      | 9,1      | 35,3     | 12,8      | 2,75        | 0,71        |
| Photo, 25 h                              | 41,0     | 4,0      | 7,0      | 34,1     | 13,9      | 2,45        | 0,50        |
| Photo, 50 h                              | 38,8     | 5,2      | 6,1      | 33,6     | 13,9      | 2,41        | 0,43        |
| Photo, 100 h                             | 45,7     | 9,0      | 4,0      | 25,0     | 10,9      | 2,29        | 0,36        |
| Photo, 200 h                             | 37,5     | 15,5     | –        | 25,3     | 13,0      | 1,94        | –           |
| <b>ITO/MAPbI<sub>3</sub></b>             | 44,9     | 2,3      | 8,7      | 32,2     | 11,9      | 2,70        | 0,73        |
| Photo, 25 h                              | 39,3     | 17,2     | 1,9      | 21,1     | 10,0      | 2,11        | 0,19        |
| Photo, 50 h                              | 46,2     | 16,0     | –        | 19,3     | 11,6      | 1,66        | –           |
| Photo, 100 h                             | 48,1     | 21,5     | 0,8      | 9,9      | 6,0       | 1,65        | 0,13        |
| Photo, 200 h                             | 49,9     | 20,5     | –        | 10,2     | 6,5       | 1,56        | –           |
| <b>TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub></b> | 43,5     | 2,3      | 10,2     | 32,7     | 11,3      | 2,89        | 0,90        |
| Photo, 25 h                              | 32,7     | 25,8     | 1,6      | 20,0     | 10,8      | 1,85        | 0,14        |
| Photo, 50 h                              | 32,9     | 27,2     | 2,1      | 17,7     | 9,8       | 1,80        | 0,21        |
| Photo, 100 h                             | 41,6     | 28,2     | 1,5      | 11,2     | 6,5       | 1,72        | 0,23        |
| Photo, 200 h                             | 45,8     | 28,9     | 1,4      | 7,1      | 5,7       | 1,24        | 0,24        |

Гораздо более существенные изменения этих соотношений в зависимости от времени старения (25-200 часов) наблюдались для двух других систем. Для ITO/MAPbI<sub>3</sub> соотношение N:Pb снижается с 0,73 до 0,13, а соотношение I:Pb снижается с 2,70 до 1,56, тогда как для TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>

соотношение N:Pb снижается с 0,90 до 0,24, а соотношение I:Pb с 2,89 до 1,24. Как было показано в главе 3, уменьшение соотношения N:Pb свидетельствует о разложении органического катиона, тогда как уменьшение I:Pb предполагает образование  $\text{PbI}_2$  – продукта распада гибридных перовскитов. С одной стороны, эти выводы хорошо вписываются в общепринятую схему деградации. С другой стороны, образцы стекло/ $\text{MAPbI}_3$  оказались наиболее устойчивым к воздействию видимого света по сравнению с  $\text{ITO}/\text{MAPbI}_3$  и  $\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3$ .

Измерения РФЭС спектров основных уровней N 1s, Pb 4f и I 3d способны подтвердить справедливость этих выводов. Соответствующие данные приведены на рисунках 5.32-5.34. Как показано на рисунке 5.32, относительные интенсивности спектров N 1s, нормированные на интенсивность Pb 4d, показывают, что некоторая зависимость от времени старения все еще видна для системы стекло/ $\text{MAPbI}_3$ ; однако для двух других её фактически не наблюдается, поскольку относительная интенсивность N 1s / Pb 4d резко падает, начиная с 50 часов.

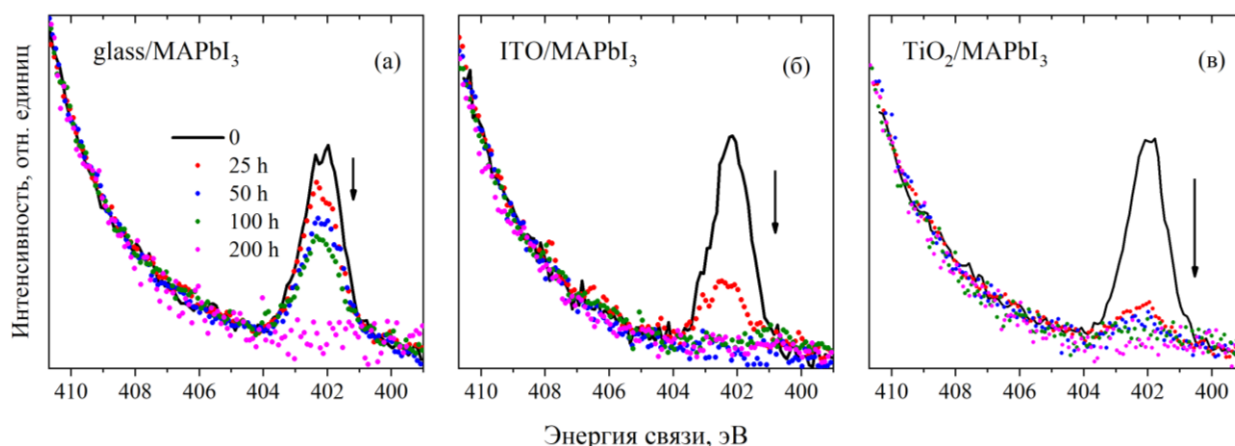


Рисунок 5.32 – Спектры основного уровня N 1s образцов  $\text{MAPbI}_3$  на разных подложках: (а) стекло, (б) ИТО и (в)  $\text{TiO}_2$

На рисунках 5.33 и 5.34 соответственно представлены зависимости спектров Pb 4f и I 3d этих трех систем от времени старения. Как показано в главе 3, энергетическое положение РФЭС Pb 4f и I 3d спектров  $\text{PbI}_2$  является



эталоном, близость к которому позволяет судить о степени фотохимической деградации.

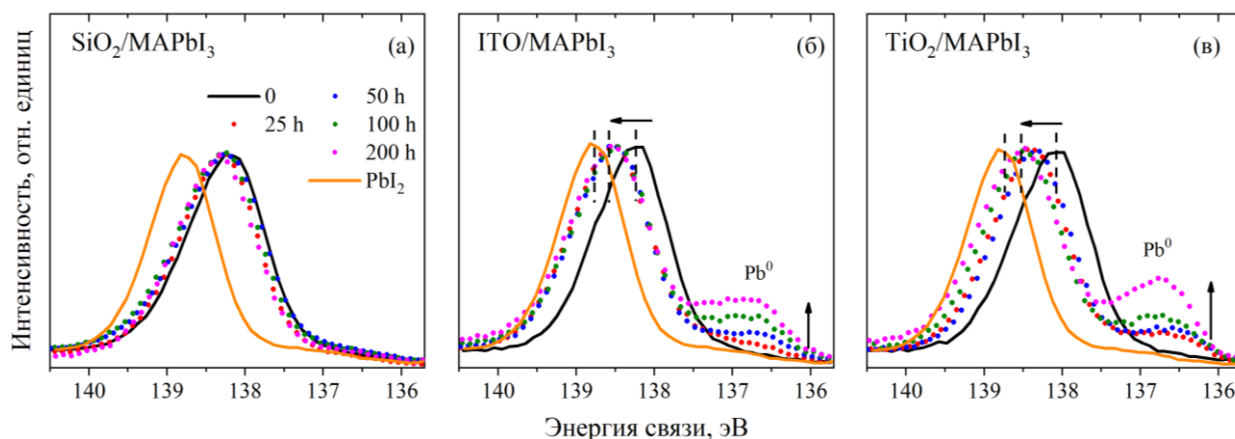


Рисунок 5.33 – Спектры основного уровня Pb 4f образцов MAPbI<sub>3</sub> на разных подложках: (а) стекло, (б) ИТО и (в) TiO<sub>2</sub>

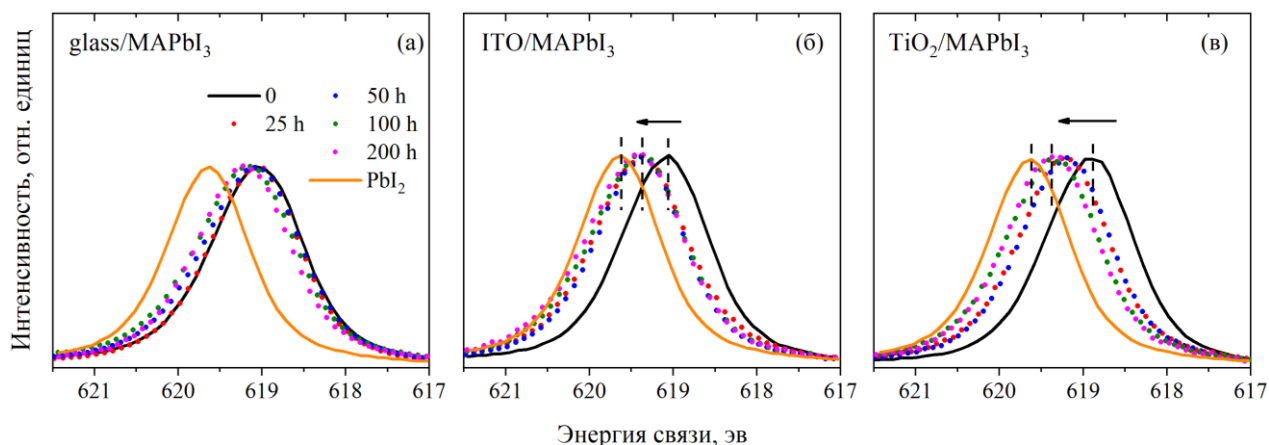


Рисунок 5.34 – Спектры основного уровня I 3d образцов MAPbI<sub>3</sub> на разных подложках: (а) стекло, (б) ИТО и (в) TiO<sub>2</sub>

Ещё одним ориентиром является энергетическое положение исходных (необлученных) перовскитов. Энергетическое положение спектров Pb 4f и I 3d, измеренных при разном времени старения между этими двумя опорными точками, позволяет судить о степени фотохимического разложения исследованных материалов. Для лучшего анализа РФЭС спектров Pb 4f у нас есть еще один ориентир – энергетическое положение чистого металлического свинца (Pb<sup>0</sup>). Согласно механизму деградации, предложенному главе 3, дальнейшее облучение PbI<sub>2</sub> (одного из первичных продуктов деградации) приведет к его распаду на MAI и Pb<sup>0</sup>. Учитывая все эти факторы, можно

проанализировать экспериментальные данные, представленные на рисунках 5.33 и 5.34, следующим образом. Согласно этим данным, Pb 4*f* и I 3*d* спектры облученной системы стекло/MAPbI<sub>3</sub> близки по энергетическому положению к исходным материалам, что свидетельствует об их фотохимической стабильности. Напротив, для систем ITO/MAPbI<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> наблюдается высокоэнергетический сдвиг спектров Pb 4*f* и I 3*d* со временем старения, причем этот эффект гораздо более выражен для системы TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>. Кроме того, для обеих систем в спектрах Pb 4*f* также наблюдается появление фазы Pb<sup>0</sup>, причем относительная интенсивность этого вклада увеличивается с увеличением времени экспозиции. Это означает, что в этом случае происходит дальнейшее разложение PbI<sub>2</sub>. То есть среди этих трех исследованных систем наиболее устойчивой к воздействию видимого света является система стекло/MAPbI<sub>3</sub>, далее по степени потери устойчивости идут ITO/MAPbI<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>, соответственно.

Попытаемся понять причину разницы в фотохимической стабильности одного и того же перовскита MAPbI<sub>3</sub>, приготовленного на трех разных подложках. Кислород является общим компонентом для всех трех используемых подложек, поэтому прежде всего представляет интерес влияние облучения на состояние кислорода в этих системах. С этой целью были проведены измерения РФЭС спектров O 1*s* (рисунок 5.35). Здесь есть две отправные точки: химическое положение адсорбированного и химически связанного кислорода (решеточного кислорода). Согласно работе [360] энергетическое положение O–H) связи фиксируется в диапазоне 531,5–532,5 эВ, а кислорода, химически связанного с металлом (O–Me), колеблется в диапазоне 529–530,5 эВ [240]. Таким образом, данные позволяют заключить, что для системы стекло/MAPbI<sub>3</sub> фиксируется наличие только адсорбированного кислорода на поверхности образца. Однако для системы ITO/MAPbI<sub>3</sub> химически связанный кислород уже появляется на поверхности образца, и его концентрация увеличивается со временем старения. Для системы TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> вклад химически связанного кислорода является определяющим уже на поверхности образца.

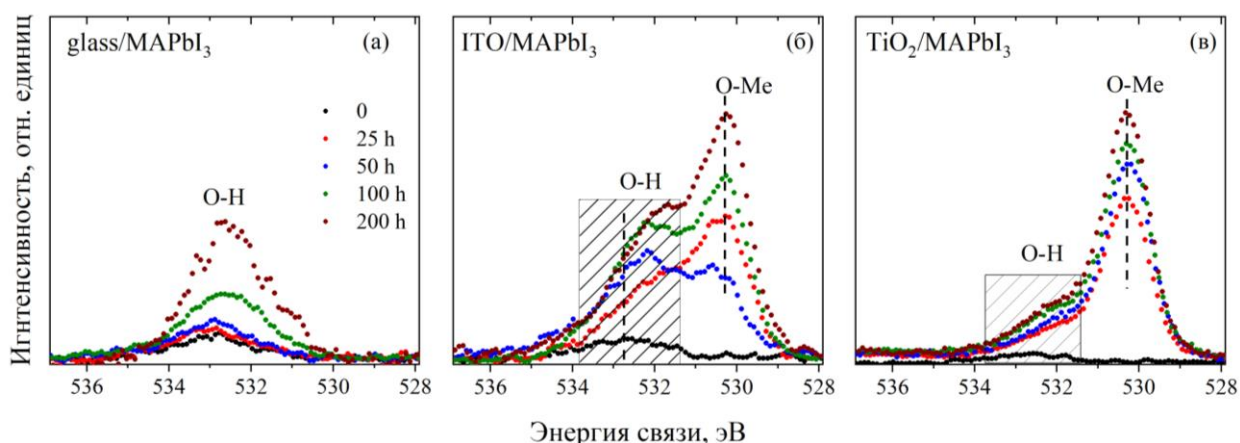


Рисунок 5.35 – Спектры основного уровня O 1s образцов  $\text{MAPbI}_3$  на разных подложках: (а) стекло, (б) ИТО и (в)  $\text{TiO}_2$

Следует отметить, что наиболее подходящим металлом для окисления в этих системах является свинец и следующим этапом является получение экспериментальных данных, подтверждающих это суждение. С этой целью были измерены РФЭС VB спектры (рисунок 5.36). Идентификация подзоны Pb 6s и I 5p на этом рисунке соответствуют DFT расчету электронной структуры  $\text{MAPbI}_3$ . Прежде всего, отметим появление новой особенности в диапазоне энергий 6-9 эВ в спектрах  $\text{ITO}/\text{MAPbI}_3$  и  $\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3$ , где сконцентрированы состояния Pb 6s, тогда как в спектре системы стекло/ $\text{MAPbI}_3$  эта особенность отсутствует. Природа этих изменений становится понятной из сравнения этих РФЭС спектров с результатом расчета полной плотности состояний оксида свинца [361]. Подполоса расчетного спектра расположена при 6-8 эВ, она является результатом гибридизации состояний Pb 6s и O 2p и хорошо коррелирует по энергии с новой особенностью РФЭС VB спектров. Таким образом, из соответствия экспериментальных и расчетных данных можно заключить, что атомы свинца в системах  $\text{ITO}/\text{MAPbI}_3$  и  $\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3$  химически взаимодействуют с атомами кислорода. Следует отметить, что в спектрах РФЭС VB для системы  $\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3$  наблюдается повышенный вклад состояний Pb 6s и O 2p по сравнению с системой  $\text{ITO}/\text{MAPbI}_3$ , что хорошо согласуется с изменением вкладов химически связанных атомов кислорода (O–Me) в спектрах O 1s.

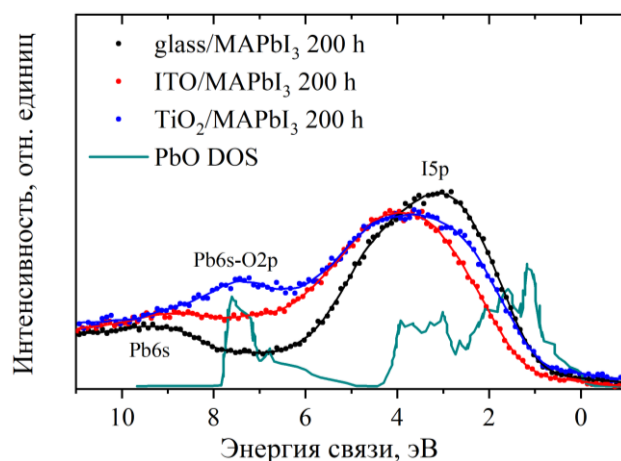
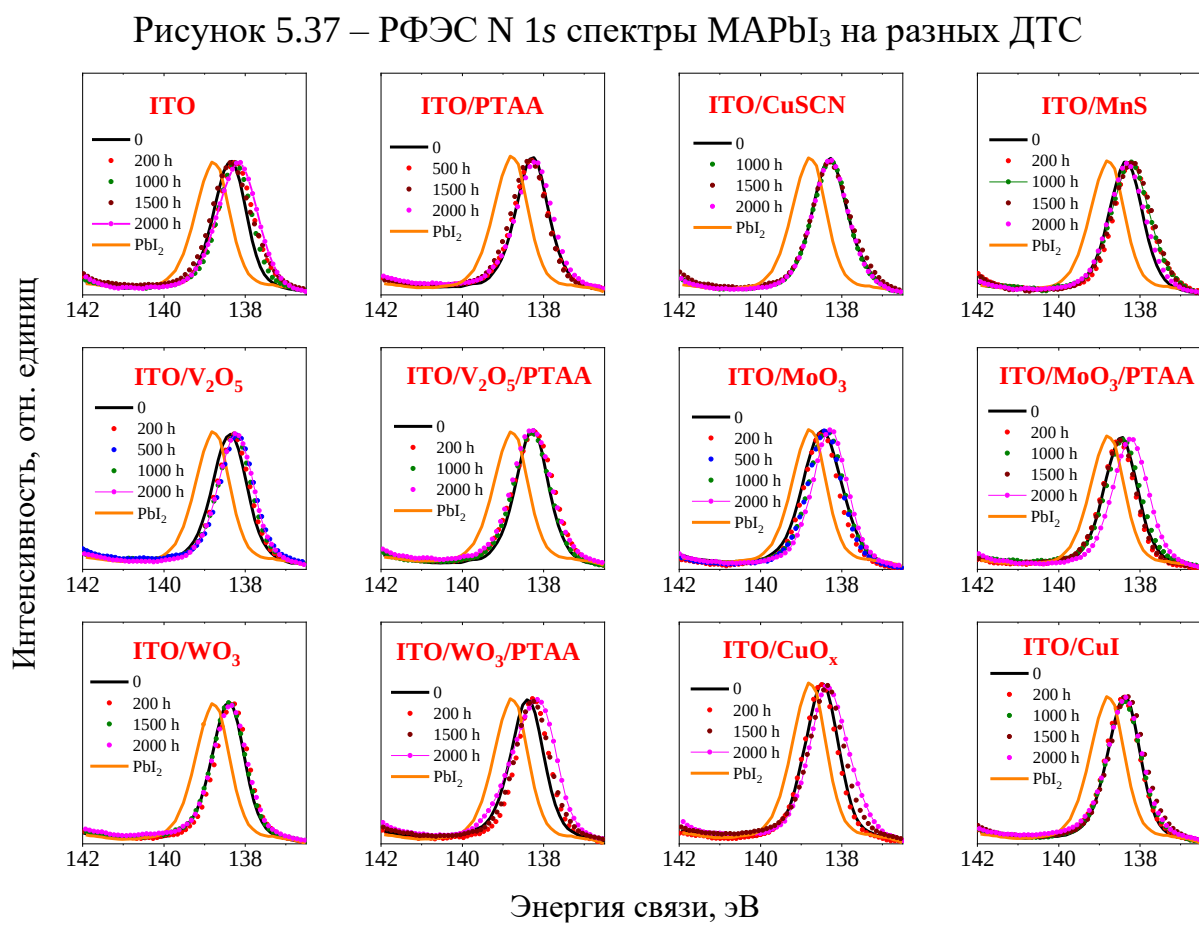
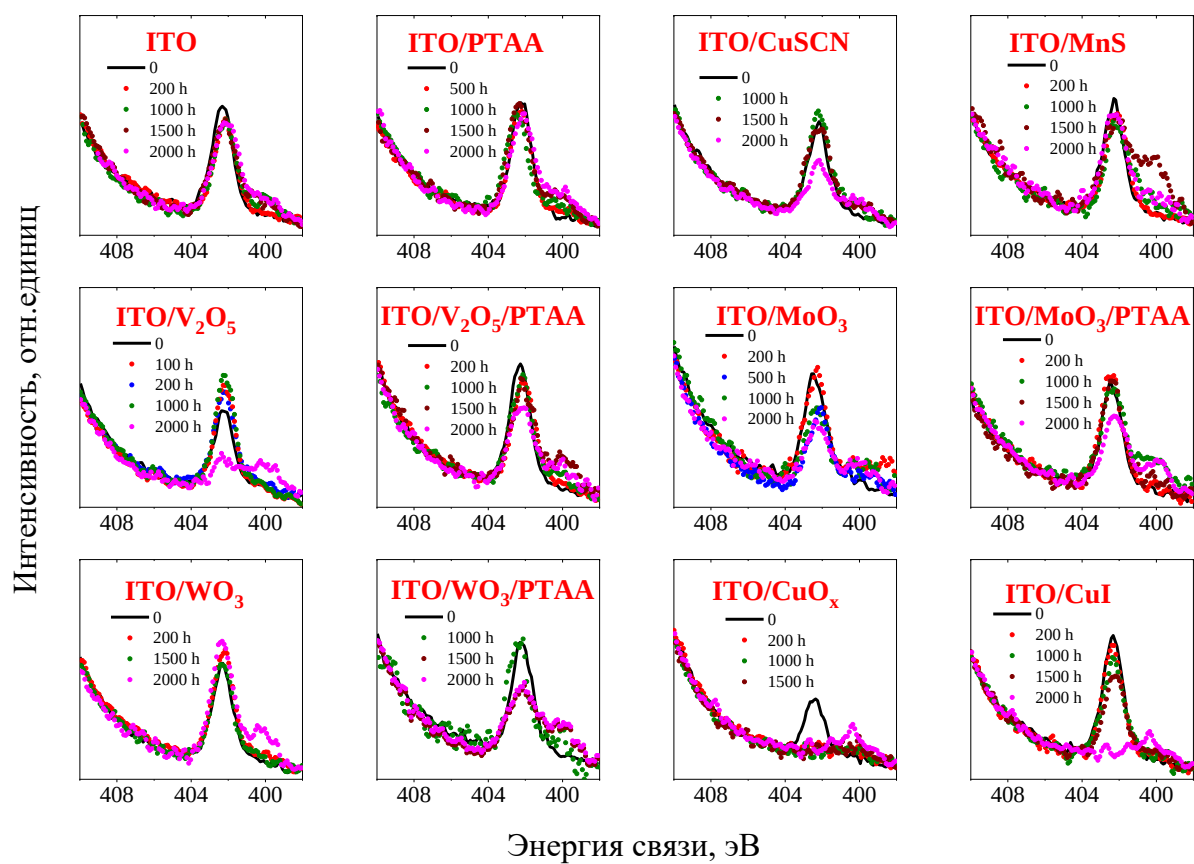


Рисунок 5.36 – РФЭС VB спектры гибридных перовскитов  $\text{MAPbI}_3$ , приготовленных на различных подложках

Далее измерения РФЭС были выполнены для образцов ИТО/ДТС/ $\text{MAPbI}_3$ , подвергнутых старению на свету. В качестве ДТС использовались РТАА,  $\text{CuSCN}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuO}_x$ ,  $\text{CuI}$ , а также комбинированные ДТС  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{РТАА}$ ,  $\text{MoO}_3/\text{РТАА}$  и  $\text{WO}_3/\text{РТАА}$ . Во всех случаях были явные признаки разложения перовскита со временем. В частности, спектры N 1s демонстрируют постепенное уменьшение интенсивности (рисунок 5.37). Более того, при более высоких временах экспозиции в некоторых образцах наблюдается низкоэнергетический вклад при энергии 400,2-400,5 эВ, что, согласно ранее опубликованным данным [230], свидетельствует о наличии остаточных молекул  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , захваченных внутри решетки перовскита. В то же время в спектрах Pb 4f (рисунок 5.38) для некоторых систем наблюдается сдвиг положения пика от характерного положения 138,5 эВ для исходного  $\text{MAPbI}_3$ , к положению, соответствующему  $\text{PbI}_2$  (138,8 эВ). Этот сдвиг также сопровождается небольшим уширением пика. Все эти изменения подтверждают разложение  $\text{MAPbI}_3$  с одновременной потерей органической составляющей и образованием  $\text{PbI}_2$  и  $\text{Pb}^0$ . Скорость этих изменений можно охарактеризовать изменением атомного соотношения I:Pb, которое также можно извлечь из спектров РФЭС. Тепловая карта, показывающая зависимость этого параметра от времени, представлена на рисунке 5.39.



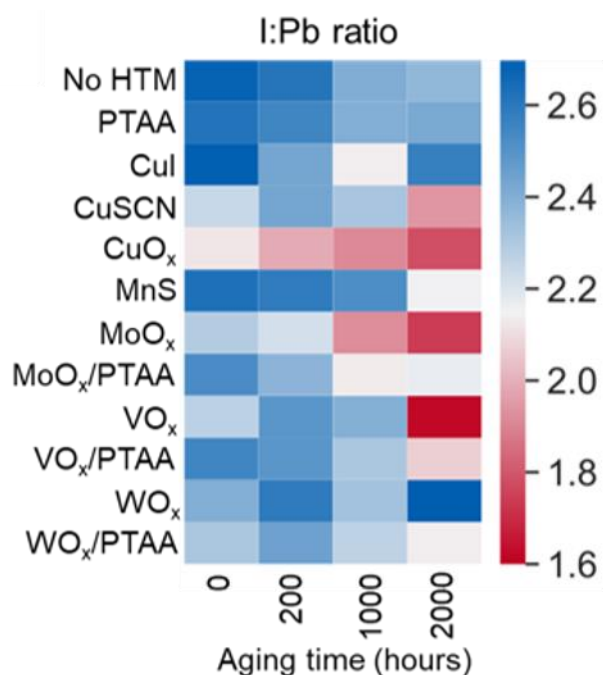


Рисунок 5.39 – Тепловая карта эволюции отношения I:Pb для MAPbI<sub>3</sub> на разных ДТС, подвергнутых фотодеградации

Из данных, представленных на тепловых картах на рисунке 5.39, можно сделать несколько выводов. Во-первых, существует сильное влияние HTL на скорость разложения перовскита. Во-вторых, некоторые ДТС явно демонстрируют сильное неблагоприятное влияние на стабильность MAPbI<sub>3</sub>. Это особенно верно для таких соединений, как CuO<sub>x</sub>, MoO<sub>x</sub> и VO<sub>x</sub>. Эти HTL способны вызывать видимую деградацию перовскита даже в отсутствие каких-либо внешних агрессивных факторов (хранение в темноте в перчаточном боксе). Этот факт также отражается в более низком начальном отношении I:Pb, наблюдаемом в этих образцах, из-за частичной деградации, происходящей между осаждением и измерением.

И, наконец, комбинированные ДТС, созданные введением органической прослойки (в данном случае PTAA) между неорганическими HTL и перовскитом успешно предотвращают взаимодействие между этими слоями. Это иллюстрируется гораздо более медленной скоростью разложения MAPbI<sub>3</sub> при осаждении на слои MeO<sub>x</sub>/PTAA по сравнению с чистым MeO<sub>x</sub>. Это подтверждает пассивацию поверхностных дефектов в перовските, за счёт

лучшей кристаллизации на РТАА (см. параграф 4.1). В свою очередь, меньшее число галогенидных вакансий способствует подавлению миграции ионов как из подложки в перовскит, так и обратно, повышая стабильность.

Далее по аналогии РФЭС использовали для отслеживания изменений, которые произошли на границе между ДТС и слоем  $\text{MAPbI}_3$  после воздействия света в течение 2000 часов. Для доступа к границе раздела перовскитный слой смывали с образцов путем трехкратного погружения их в чистый безводный диметилформамид (ДМФА) на 1 мин. Обзорные РФЭС спектры показали, что следы свинца и йода присутствуют на поверхности всех образцов, кроме ИТО/РТАА (рисунок 5.40). Несмотря на то, что этот результат можно отнести к поверхностному загрязнению из-за неполного удаления перовскита, отличное поведение системы ИТО/РТАА предполагает, что органическая прослойка блокирует взаимную диффузию элементов, происходящую на интерфейсе ДТС/ $\text{MAPbI}_3$  во всех других системах с неорганическими ДТС

В таблице 5.8 приведены составы поверхности исследуемых образцов, определенные по этим спектрам (в ат. %). Из данных, приведенных в таблице, следует, что удаление перовскитного слоя происходит не полностью и на поверхности всех образцов присутствуют следы свинца и йода. Это может быть связано с тем, что некоторые элементы, например йод, могут накапливаться в дырочно-транспортном слое.

Также интересно проследить возможное изменение валентного состояния элементов в слое ДТС. Атомы Cu в системах ИТО/ $\text{CuO}_x$ , ИТО/ $\text{CuSCN}$  и ИТО/ $\text{CuI}$  частично восстанавливаются в деградированных образцах (рисунок 5.41). Аналогичный эффект наблюдается в системах ИТО/ $\text{MoO}_x$ , ИТО/ $\text{WO}_x$  и ИТО/ $\text{VO}_x$ , где также происходит частичное восстановление атомов переходных металлов в ДТС-слое (рисунок 5.41). В системе ИТО/ $\text{MnS}$  деградация приводит к частичному окислению атомов Mn, о чем свидетельствует появление в РФЭС Mn 2p спектра новых особенностей, характерных для оксида марганца, а также увеличение концентрации кислорода в поверхностном слое с 23,2 до 41,2%.

Таблица 5.8 – Поверхностный состав (в ат. %)

| Образец                          | C    | O    | N   | Pb  | I   | In   | Sn  | S    | P   | катион | F   | Ca  |
|----------------------------------|------|------|-----|-----|-----|------|-----|------|-----|--------|-----|-----|
| ITO/CuO <sub>x</sub>             | 36   | 34,3 | 3,3 | 1,9 | 5,1 | 15,3 | 2   |      | 2,1 |        |     |     |
| ITO/CuO <sub>x</sub><br>degraded | 59,6 | 6,5  | 1,7 | 0,7 | 1,9 | 0,9  | 0,1 | 15,6 |     | 13     |     |     |
| ITO/MnS                          | 34,4 | 23,2 | 0,2 | 0,9 | 0,7 |      |     | 18   | 3,6 | 19     |     |     |
| ITO/MnS<br>degraded              | 32,4 | 41,2 | 1   | 0,3 | 0,3 | 18,5 | 2,2 | 0,1  | 3,9 | 0,1    |     |     |
| ITO/MoO <sub>x</sub>             | 28,8 | 50,7 |     | 0,7 | 0,5 | 0,1  |     |      | 3,6 | 15,6   |     |     |
| ITO/MoO <sub>x</sub><br>degraded | 53,7 | 31   |     | 1,1 | 0,7 |      |     | 3,5  | 1,5 | 8,5    |     |     |
| ITO/WO <sub>x</sub>              | 38,5 | 43,1 | 4   | 0,6 | 1,5 |      |     |      | 1,5 | 10,8   |     |     |
| ITO/WO <sub>x</sub><br>degraded  | 46,3 | 37,6 | 3,3 | 0,9 | 0,2 | 1,1  | 0,1 |      | 1,6 | 8,9    |     |     |
| ITO/VO <sub>x</sub>              | 39,1 | 39,7 | 3,6 | 2,4 | 3,9 |      |     |      | 2,8 | 8,5    |     |     |
| ITO/VO <sub>x</sub><br>degraded  | 69   | 17   | 3,2 | 1   | 0,6 |      |     | 4,8  | 1,3 | 3,1    |     |     |
| ITO                              | 20,7 | 45,1 | 1,1 | 1,1 | 0,4 | 16,7 | 1,9 |      | 5,2 |        | 7,8 |     |
| ITO<br>degraded                  | 36,4 | 38,9 | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 12,1 | 1,3 |      | 4,3 |        | 4,2 | 0,7 |
| ITO/PTAA                         | 82,7 | 8,3  | 3,5 | 0,1 | 0,2 | 1,2  | 0,2 |      | 0,6 |        |     |     |
| ITO/PTAA<br>degraded             | 90,7 | 3,6  | 3,6 | 0,1 | 0,1 | 1    | 0,1 |      | 0,4 |        |     |     |
| ITO/CuSCN                        | 18   | 48,3 | 0,6 | 0,6 | 0,3 | 23,2 | 2,8 |      | 2,9 |        |     |     |
| ITO/CuSCN<br>degraded            | 35,3 | 37,4 | 0,5 | 3,1 | 0,2 | 15,8 | 1,8 |      | 1,5 | 0,1    |     |     |
| ITO/CuI                          | 16,8 | 49,5 | 0,7 | 0,7 | 1   | 23,4 | 2,7 |      | 5,2 |        |     |     |



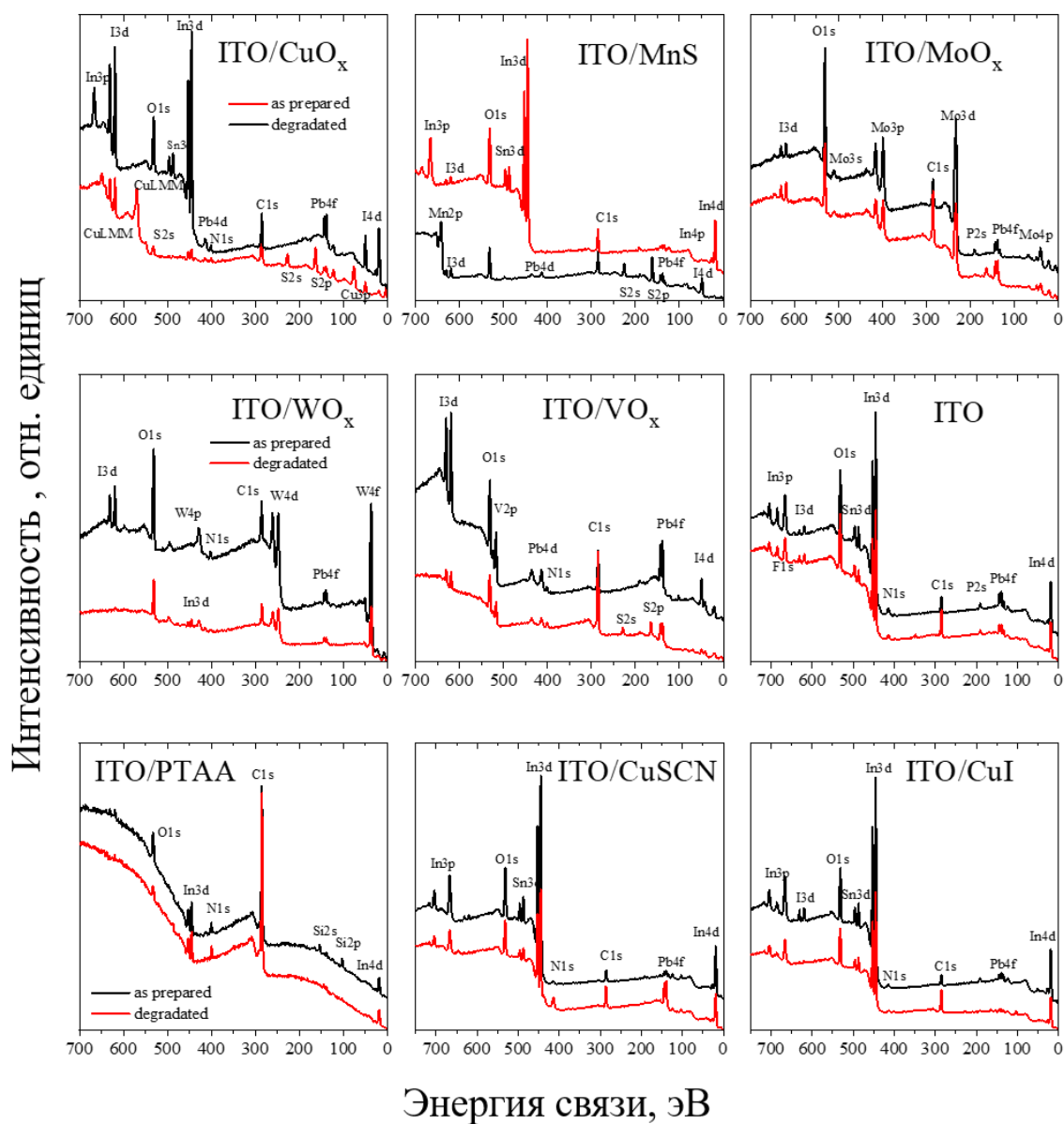


Рисунок 5.40 – Обзорные РФЭС спектры ИТО/ДТС до и после деградации

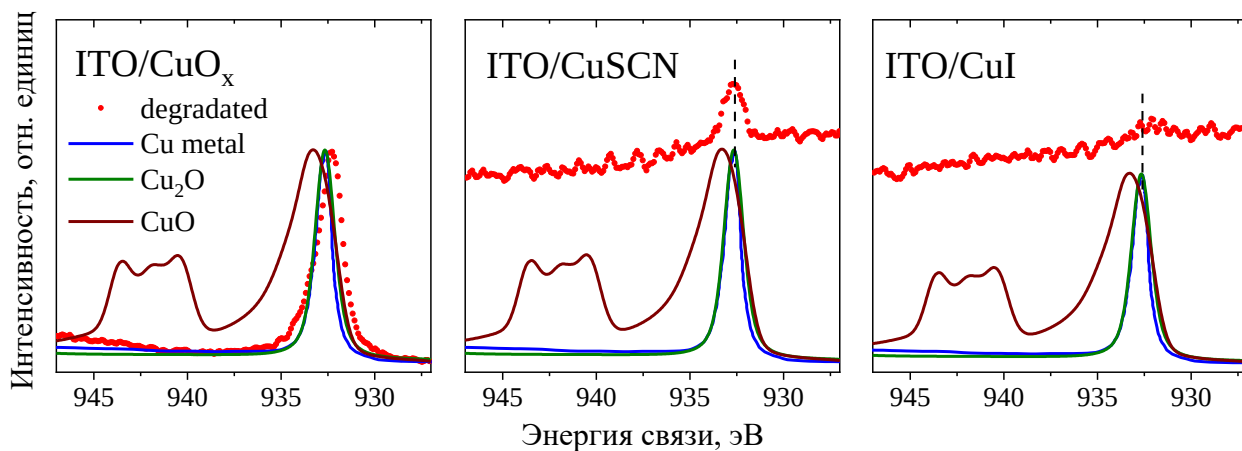


Рисунок 5.41 – РФЭС спектры Cu  $2p_{3/2}$  исходных и состаренных образцов ИТО/CuO, ИТО/CuSCN и ИТО/CuI

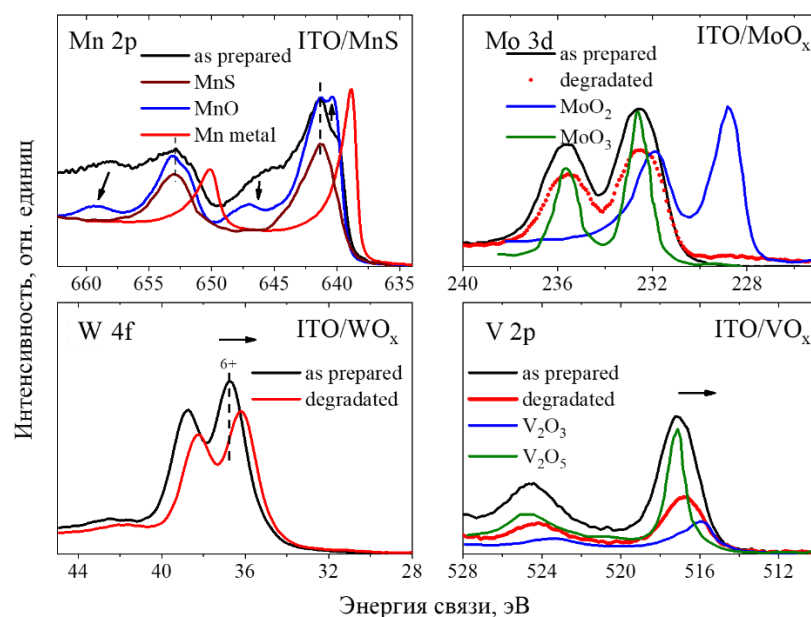


Рисунок 5.42 – РФЭС спектры Mn 2p для ITO/MnS, Mo 3d для ITO/MoO<sub>x</sub>, W 4f для ITO/WO<sub>x</sub> и V 2p для ITO/VO<sub>x</sub> после промывки ДМФА

Другим интересным открытием было то, что CuO<sub>x</sub>, CuSCN и CuI ДТС материалы не наблюдались в случае исходных образцов ITO/HTM/MAPbI<sub>3</sub>, промытых ДМФА. Таким образом, медьсодержащие НТЛ достаточно растворимы в ДМФА в присутствии MAPbI<sub>3</sub>, что указывает на еще одну проблему: при центрифугировании прекурсора перовскита из ДМФА поверхность пленок CuO<sub>x</sub>, CuSCN или CuI образующийся поглощающий слой сильно перемешивается с нижележащим слоем ДТС, что должно отрицательно сказаться на производительности и стабильности устройства. Таким образом, CuO<sub>x</sub>, CuSCN или CuI по своей сути не являются подходящими кандидатами для НТЛ для *p-i-n* перовскитных солнечных элементов из-за проблемы растворимости. Стоит отметить, что состаренные пакеты ITO/CuO<sub>x</sub> и ITO/CuSCN демонстрируют четкие признаки Cu<sup>+</sup> или Cu<sup>0</sup> в спектрах Cu 2p, что позволяет предположить, что воздействие света приводит к образованию некоторых нерастворимых продуктов деградации. Напротив, свежие образцы ITO/MnS показали ожидаемый спектр Mn 2p (рисунок 5.42), который не наблюдался для состаренных образцов. Вероятнее всего, под действием света происходит химическое взаимодействие между MnS и MAPbI<sub>3</sub>, в результате

которого образуются продукты старения, растворимые в ДМФА (можно предположить  $\text{MnI}_2$  и  $\text{PbS}$ ). Таким образом,  $\text{MnS}$  также можно рассматривать как неподходящий ДТС для ПСЭ. Наконец,  $\text{MoO}_x$ ,  $\text{VO}_x$  и  $\text{WO}_x$  практически не изменились в соответствующих РФЭС спектрах и после 2000 светового воздействия, что свидетельствует о превосходной стабильности этих материалов (рисунок 5.42, таблица 5.8). Этот результат весьма удивителен, поскольку известно, что  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{V}^{5+}$  и  $\text{W}^{6+}$ , в основном представляющие собой соответствующие оксиды, являются сильными окислителями, способными к быстрому окислению йодид-анионов  $\text{I}^-$  до молекулярного йода  $\text{I}_2$ . Происхождение стабильности интерфейсов  $\text{MeO}_x/\text{MAPbI}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mo}, \text{V}, \text{W}$ ) еще предстоит понять, хотя она уже использовалась в перовскитных солнечных элементах *n-i-p*, демонстрирующих превосходную эксплуатационную стабильность [362, 363].

Таблица 5.9 – Зарядовые состояния катионов в система  $\text{ITO}/\text{WO}_x$ ,  $\text{ITO}/\text{VO}_x$  и  $\text{ITO}/\text{MoO}_x$

| Образец                   |             | 6+, ат. % | 5+, ат. % | 4+, ат. % |
|---------------------------|-------------|-----------|-----------|-----------|
| $\text{ITO}/\text{WO}_x$  | свежий      | 89,0      | 11,0      | —         |
|                           | состаренный | 84,1      | 13,7      | 2,2       |
| $\text{ITO}/\text{VO}_x$  | свежий      | —         | 81,9      | 18,1      |
|                           | состаренный | —         | 81,4      | 18,6      |
| $\text{ITO}/\text{MoO}_x$ | свежий      | 100       | —         | —         |
|                           | состаренный | 100       | —         | —         |

### 5.7 Стабильность интерфейса $\text{MAPbI}_3/\text{Si}$

Несмотря на активный поиск более дешевых аналогов, кремниевые солнечные элементы по-прежнему доминируют в промышленной фотовольтаике с долей рынка более 90% [364] и, как ожидается, останутся лидерами фотовольтаики к 2050 году. В первую очередь это связано с высокой устойчивостью кремниевых солнечных элементов к внешним воздействиям,

что обеспечивает их длительный срок службы (до 25 лет). С другой стороны, их PCE составляет 26,8 % [2] и приближается к теоретическому пределу для кремниевых солнечных элементов в 29,4 % [365]. Фундаментальное ограничение эффективности кремниевых солнечных элементов заключается в том, что *c*-Si имеет ширину запрещенной зоны 1,12 эВ, что не позволяет поглощать фотоны высокой энергии. Одним из путей решения этой проблемы, широко обсуждаемой в последние годы [366, 367], является создание тандема кремния с гибридным перовскитом, имеющим большую ширину запрещенной зоны (от 1,6 до 1,9 эВ). Если тандем MAPbI<sub>3</sub>/Si реализовать путем комбинирования солнечных элементов на основе кремния и перовскита, то прямое напыление слоя перовскита на кремниевые наноструктуры может быть использовано для создания эффективных LED [368] и фотоприемников [369]. В работе [370] сообщается о светодиоде на основе эмиссионного слоя галогенидного перовскита, нанесенного на верхнюю часть кремниевой подложки *p*-типа, который служит для введения дырок в перовскит. Целью использования гибридного интерфейса перовскит/кремний является повышение устойчивости перовскитных материалов к внешним воздействиям, которая должна достигать значений, сравнимых с кремниевыми технологиями. Несмотря на большой интерес к этой проблеме, исследования фотохимической и термической стабильности границ раздела перовскит/Si, а также устойчивости к относительной влажности только начинаются [371, 372]. В данном разделе представлены результаты исследования РФЭС спектров интерфейса MAPbI<sub>3</sub>/Si при облучении УФ-светом, отжиге при 85 °С и относительной влажности 50% в течение 45 дней, аналогично системе перовскит@МОК (см. раздел 5.4).

Во-первых, обратим внимание на относительно низкое содержание кислорода (таблица 5.10), позволяющее исключить окисление образцов в процессе старения. Во-вторых, уменьшение отношения I:Pb при нагреве или облучении не превышает 12 %, что свидетельствует о достаточной стойкости интерфейса MAPbI<sub>3</sub>/Si к указанным воздействиям.

Таблица 5.10 – Состав поверхности образцов MAPbI<sub>3</sub>/Si (в ат. %)

| Образец MAPbI <sub>3</sub> /Si | C    | O   | N    | Pb   | I    | Si   | I:Pb |
|--------------------------------|------|-----|------|------|------|------|------|
| свежий                         | 33,8 | 2,7 | 13,6 | 14,6 | 35,3 | -    | 2,41 |
| RH 50% 45 дней                 | 33,6 | 7,7 | 8    | 11   | 26,3 | 13,4 | 2,39 |
| 85 °C 45 дней                  | 67,9 | 6,2 | 3,3  | 6,1  | 13,1 | 3,4  | 2,14 |
| UV 45 дней                     | 42,2 | 9,9 | 6,4  | 12,3 | 26,4 | 2,8  | 2,14 |

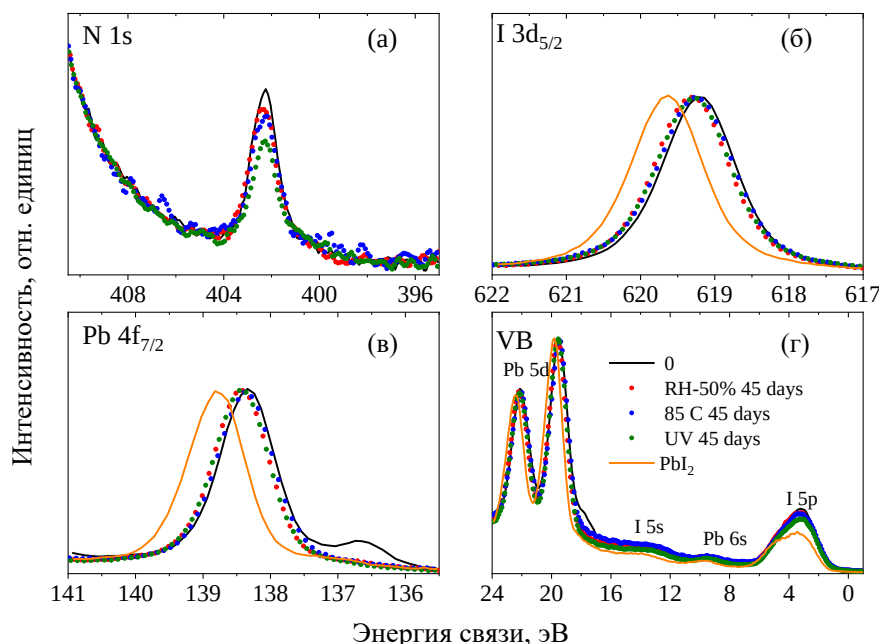


Рисунок 5.43 – РФЭС N 1s (а), I 3d (б), Pb 4f (в) и VB (г) интерфейса MAPbI<sub>3</sub>/Si до и после 45 дней воздействия УФ-излучения, тепла и влажности

Измерения спектров N 1s, нормированных на интенсивность 4d линии свинца (рисунок 5.43а), показали, что относительная интенсивность этих спектров при этих воздействиях лишь незначительно снижается, что свидетельствует об относительной стабильности связей C–N. в органическом катионе CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>. Результаты измерений Pb 4f и I 3d спектров (рисунок 5.43б,в) не показывают заметных изменений, что практически исключает выделение PbI<sub>2</sub> как продукта деградации. Независимую информацию о выделении PbI<sub>2</sub> можно получить из измерений спектров валентной зоны РФЭС. Из измерений спектров РФЭС VB, представленных на рисунке 5.43г, можно сделать вывод, что появление фазы PbI<sub>2</sub> как продукта деградации интерфейса MAPbI<sub>3</sub>/Si весьма незначительно.

## 5.8 Выводы по главе 5

1. Для решения проблемы затухания флуоресценции, вызванной фазовым переходом и потерей лигандов в процессе очистки  $\text{CsPbI}_3$ , предложена стратегия регулировки полярности очищающего растворителя. Проведён ряд характеристик морфологии, кристаллической структуры и интенсивности/времени жизни ФЛ PeQD, чтобы подтвердить влияние очищающих растворителей EA/IPA на кристаллическую структуру и фотоэлектрические свойства  $\text{CsPbI}_3$  PeQD, и, соответственно, разработан ряд смешанных полярных растворителей EA/IPA с различными пропорциями. Благодаря оптимизированным очищающим растворителям и процессам получены квантовые точки  $\text{CsPbI}_3$  с высоким квантовым выходом и отличными электрическими свойствами. На основе этих квантовых точек сделаны PeLED с EQE, превышающим 23%.

2. Простая и эффективная стратегия интерфейсной инженерии была продемонстрирована для повышения люминесцентной производительности крупноразмерных голубых перовскитных пленок и PeLED. Показана возможность формировать крупноразмерные PeLED с улучшенной морфологической равномерностью и эффективной излучательной рекомбинацией. Безызлучательная рекомбинация на ловушках подавляется, а транспорт дырок улучшается в модифицированной APDO перовскитной пленке. Благодаря интерфейсной инженерии, крупноразмерные голубые PeLED размером  $100 \text{ мм}^2$  достигают высокой EQE 9,2%, так же существенно увеличивается их срока службы. Пиковая EQE сохраняет значение 6,1% даже при увеличении площади PeLED до  $400 \text{ мм}^2$ .

3. Предложен простой и эффективный метод замедления падения эффективности PeLED за счет модификации интерфейса перовскит/ЭТС. Путем введения тонкого слоя проводящих оксидов фосфина, PPT или PPF, на границе раздела перовскит/ЭТС не только пассивируются поверхностные дефекты на слое перовскита, но также улучшается динамика носителей на границе раздела. В результате облегченной инжекции электронов и усиленного эффекта блокировки дырок модифицированные PPT/PPF PeLED

демонстрируют гораздо более высокую яркость и меньший спад эффективности при высоких напряжениях смещения. Улучшенные характеристики PeLED в основном связаны с динамикой носителей на границе перовскит/ЭТС, а не с улучшенной передачей энергии между несколькими квази-2D фазами в перовскитной пленке. Этот результат подчеркивает важность перовскитного интерфейса для эффективности устройства.

Результаты инженерии интерфейсов перовскит / зарядово-транспортный слой с улучшенным транспортом зарядов для PeLED представлены в работах [221, 224, 373, 374], а для солнечных ячеек в работах [157].

4. Активные исследования и оценка потенциала композитов перовскит/МОК в фотовольтаике только начинаются, и в этом контексте первостепенный интерес представляло экспериментальное изучение их поведения под внешними воздействиями в условиях, максимально приближенных к эксплуатации солнечных элементов. Анализ данных XRD и СЭМ позволил определить, что пленки перовскита, содержащие МОК, сохраняют неизменный рост кристаллов перовскита, а оптические свойства продемонстрировали пассивирующий эффект МОК и вариативность люминесценции в зависимости от условий старения. С помощью РФЭС установлено, что нанокompозиты  $\text{MAPbI}_3@\text{UiO-66}$  даже с малым содержанием МОК являются достаточно стабильными материалами для фотоэлектрических применений при воздействии света, тепла и влаги. При этом структурная совместимость с кристаллами перовскита и введение дополнительных функциональных групп, особенно фторированных, в архитектуру МОК изменяют сродство между МОК и перовскитом. МОК  $\text{UiO-66}$  и  $\text{UiO-66-(F)}_4$  продемонстрировали лучшую стабилизацию границ зёрен перовскита, обеспечив более высокую термостойкость по сравнению с другими двумя МОК, содержащими функциональные группы  $-\text{COOH}$  и  $-\text{NH}_2$ .

Результаты исследований по пассивации межзеренных границ в перовскитах МОК и органическими добавками представлены в работах [222, 375, 376, 377].

5. Изучены пленки  $\text{TiO}_x$ , полученные из раствора. Установлена корреляция доли ионов  $\text{Ti}^{3+}$  в структуре плёнки с интенсивностью дефектных состояний, которые появляются внутри запрещенной зоны. Создание действующего инвертированного органического фотоэлектрического элемента (ОСЭ) с использованием пленки  $\text{TiO}_x$  в качестве электрон-транспортного слоя может увеличить долю присутствующего  $\text{Ti}^{3+}$ . Результаты по исследованию влияния дефектов и функциональных групп на поверхности ЭТС на эффективность и стабильность ОСЭ и ПСЭ представлены в работах [181, 349, 378].

6. При облучении гибридных перовскитов видимым светом происходит их частичная фотохимическая деградация, причем она более существенно зависит от типа подложки и более выражена на ИТО и  $\text{TiO}_2$ , чем  $\text{SiO}_2$ . Ионы кислорода мигрируют из подложек в перовскит и взаимодействуют с продуктами разложения, приводя к образованию ОН-содержащих и свинцово-кислородных частиц. Окисление перовскитного материала кислородом подложки вызывает дополнительную фотохимическую деградацию. В тоже время для ряда зарядово-транспортных слоёв наблюдается частичное разрушение, вызванное фотоиндуцированным взаимодействием с продуктами разложения перовскита. Результаты исследований влияния ЭТС и ДТС на деградацию перовскитов представлены в работах [15, 16, 17, 359, 379].

7. Исследование на атомном и электронном уровнях галогенидных перовскитов, интегрированных с кремнием и подвергающихся внешним воздействиям, представляет не только фундаментальный, но и практический интерес. Показано, что интерфейсы  $\text{MAPbI}_3/\text{Si}$  достаточно устойчивы к воздействию света, тепла и влаги и могут быть используется для практических приложений. Результаты опубликованы в работе [380].

Представленные в главе измерения РФЭС получены автором лично. Исследования PeLED выполнены с участием автора в Soochow University, National Taiwan University. Исследования гибридов МОК выполнены автором в рамках гранта РФФИ под руководством научного консультанта.



## ГЛАВА 6. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ЗАРЯДОВО-ТРАНСПОРТНЫХ СЛОЯХ

Одним из ключевых факторов, определяющим эффективность и стабильность ПСЭ является управление электронными свойствами зарядово-транспортных слоёв. Допирование полупроводниковых оксидных матриц, таких как  $\text{TiO}_2$  или  $\text{SnO}_2$ , примесными элементами позволяет целенаправленно модифицировать их энергетические уровни, работу выхода и сродство к электронам, что минимизирует энергетические барьеры на интерфейсах и улучшает перенос заряда. Однако не менее значимое влияние оказывают структурные дефекты – вакансии, междоузельные атомы или примесные включения, которые способны локально искажать электронную структуру, провоцируя нежелательную рекомбинацию носителей или ускоряя деградацию материала. Эти дефекты, возникающие как в процессе синтеза, так и при эксплуатации, напрямую влияют на кристалличность, подвижность зарядов и устойчивость перовскитов к внешним воздействиям, что делает их контроль критически важным для долговечности устройств.

При этом дефекты и примеси не всегда играют деструктивную роль. Контролируемое их введение может улучшать морфологию слоёв, подавлять миграцию ионов или даже стабилизировать перовскитную фазу. Например, избирательное допирование оксидных матриц способно компенсировать электронные состояния, связанные с дефектами, снижая их активность как центров рекомбинации. Таким образом, исследование взаимосвязи между типом и концентрацией примесей, природой дефектов и функциональными характеристиками материалов открывает путь к созданию устойчивых систем с оптимизированной электронной структурой. Комплексный подход, объединяющий управление допированием и дефектообразованием, представляется необходимым условием для преодоления текущих ограничений и перехода от лабораторных прототипов к промышленным решениям в области энергетики.

Таким образом исследования в данной главе направлены на изучение электронной структуры допированных соединений  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , а также других перспективных матриц, использующихся при создании новых функциональных материалов ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{GaN}$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MAPbI}_3$ ) методами рентгеновской спектроскопии. Выбор методов исследования обусловлен возможностью непосредственно получать информацию об основных уровнях и валентной полосе в контексте зарядовой конфигурации внедренной в матрицу примеси.

## **6.1 Исследование структурных дефектов в диоксиде олова**

### **6.1.1 Электронная и локальная атомная структура $3d$ допантов в $\text{SnO}_2$**

Диоксид олова, благодаря набору уникальных электрофизических, оптических и химических свойств, привлекает широкое внимание исследователей, как с научной, так и с прикладной точки зрения [381]. Несмотря на то, что к настоящему моменту накоплен обширный материал по получению и изучению свойств материалов на основе  $\text{SnO}_2$ , развитие методов получения и изучения их свойств ставит новые вопросы и задачи перед исследователями.

Исследования  $\text{SnO}_2$ , легированного ионами переходных металлов ( $\text{Co}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ), изначально стимулированные обнаружением высокотемпературного ферромагнетизма [382], открыли перспективы применения таких систем в качестве зарядово-селективных слоёв в фотоэлектрических устройствах. Экспериментально установлено, что электронные свойства легированного  $\text{SnO}_2$  зависят от методов синтеза и концентрации дефектов, таких как кислородные вакансии [197, 383]. Эти вакансии, локализованные вблизи легирующих атомов, формируют локальные электронные состояния, которые могут модулировать зонную структуру материала, влияя на эффективность инжекции и транспорта зарядов [384, 385]. С другой стороны основное внимание при исследовании допированного  $\text{SnO}_2$  для ПСЭ на сегодня сосредоточено на введении таких металлов как  $\text{Li}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ti}$  [386], а из  $3d$ -металлов на сегодня применяется только  $\text{Zn}$ , что

послужило дополнительной мотивацией для данного исследования. Для оптимизации таких систем были проведены расчёты энергий образования конфигураций с примесными  $3d$ -атомами (Mn, Fe, Co, Ni) и кислородными вакансиями, что позволяет прогнозировать их влияние на электронную структуру и селективность слоёв. Сопоставление этих данных с РФЭС спектрами помогает идентифицировать стабильные конфигурации, обеспечивающие оптимальное выравнивание энергетических уровней в гетероструктурах. Таким образом, управление типом легирующих элементов и дефектной структурой  $\text{SnO}_2$  позволяет не только модифицировать его магнитные свойства, но и целенаправленно проектировать материалы с заданными зарядово-транспортными характеристиками для применения в солнечных ячейках и светоизлучающих устройствах.

Результаты расчетов энергий образования для различных структурных конфигураций примесных атомов в  $\text{SnO}_2$  представлены в таблице 6.1. В случае чистого замещения одного (S) или двух (2S) атомов олова атомами  $3d$ -металла локальная атомная структура соответствует  $\text{MeO}_2$  ( $\text{Me} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ), в которой  $\text{Me}$  имеет степень окисления  $4+$ . В случае образования дефекта замещения вблизи кислородной вакансии локальная атомная структура может быть описана формулами  $\text{MeO}$  (один кислород удаляется из  $\text{MeO}_2$ , что соответствует конфигурации  $S+V_O$ ). Другим способом получения такой конфигурации является комбинация дефектов замещения и внедрения (примесный атом в междоузельной позиции,  $(S+I)$ ), где локальная атомная структура может быть описана как результат процесса:  $\text{MeO}_2 + \text{Me} (I) = 2 (\text{MeO})$ . В этой конфигурации ( $\text{MeO}$ ) примесный атом имеет состояние окисления  $2+$ , которое характерно для оксидов всех  $3d$ -металлов. Также выполнены вычисления для конфигураций  $2S+V_O$  и  $S+I+V_O$ . Наличие вакансии кислорода в конфигурации  $2S+V_O$  соответствует локальной структуре, которая может быть описана формулой  $\text{Me}_2\text{O}_3$  ( $\text{Me}^{3+}$ ), тогда как конфигурация  $S+I+V_O$  может быть связана с формулами  $\text{Me}_2\text{O}$ . Концентрация вакансий кислорода соответствует 3,125 % или формуле  $\text{SnO}_{1,94}$ .

Таблица 6.1 – Энергии образования (эВ/примесь) дефектов в  $\text{SnO}_2$  для различных конфигураций замещающих ( $S$ ) и междоузельных ( $I$ ) позиций примесей. В скобках приведены энергии образования для тех же конфигураций в окрестности одиночной вакансии кислорода ( $V_O$ ). Энергии, соответствующие наиболее вероятным дефектам, выделены жирным шрифтом

| Конфигурация    | Mn                     | Fe                     | Co                     | Ni                     |
|-----------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $S (S+V_O)$     | +1.46 ( <b>-1.80</b> ) | +1.60 (+0.25)          | +2.46 ( <b>+0.17</b> ) | +3.80 (+0.65)          |
| $2S (2S+V_O)$   | +0.88 (-0.89)          | +1.52 ( <b>+0.37</b> ) | +2.45 (+0.33)          | +3.70 (+1.82)          |
| $S+I (S+I+V_O)$ | <b>-1.92</b> (-2.03)   | +0.52 ( <b>+0.42</b> ) | <b>-0.24</b> (-0.36)   | +0.57 ( <b>+0.28</b> ) |

Результаты расчетов показывают, что чистое катионное замещение атомов олова переходными  $3d$ -металлами в двуокиси олова с образованием конфигураций  $S$  и  $2S$  маловероятно, потому что энергии образования слишком велики (обозначены красным цветом в таблице 6.1). Формирование конфигураций дефектов с наличием вакансии кислорода ( $V_O$ ) или внедренного атома в междоузлие ( $I$ ) вблизи замещенного примесного атома ( $S+V_O$  и  $S+I$  соответственно) представляется более вероятным (эти данные указаны в таблице 6.1 синим цветом). Наконец, вполне вероятно образование конфигураций  $2S+V_O$  и  $S+I+V_O$ , о чем свидетельствуют их довольно низкие энергии образования (обозначенные зеленым цветом в таблице 6.1).

Сравнение спектров  $Me\ 2p$  (рисунок 6.1)  $\text{SnO}_2\text{:Mn}$  и  $\text{SnO}_2\text{:Co}$  со спектрами эталонных оксидов показывает их близкое сходство со спектрами  $\text{MnO}$  и  $\text{Co(OH)}_2$  соответственно, что означает, что ионы металлов в структуре  $\text{SnO}_2$  имеют степень окисления  $2+$  и вступают в химическую связь с ионами кислорода. Это подтверждается не только близостью энергий связи, но и наличием характерных сателлитных полос, связанных с переносом заряда между металлическим ионом и кислородом. Тем не менее, отличная от олова степень окисления у ионов кобальта и марганца говорит о том, что их встраивание в структуру  $\text{SnO}_2$  сопровождается образованием кислородных вакансий вблизи примесного иона или примесный ион попадает в междоузлие

и образует химические связи с кислородным окружением. Что согласуется с теоретическими расчетами, согласно которым чистое катионное замещение (S) является энергетически невыгодным для  $\text{SnO}_2\text{:Mn}$  и  $\text{SnO}_2\text{:Co}$  (таблица 6.1). Наиболее вероятным дефектом в структуре  $\text{SnO}_2$  являются структурные нарушения в виде вакансии кислорода ( $V_O$ ), расположенной в непосредственной близости от примесного атома ( $S^+ V_O$ ). Таким образом, при ионном воздействии Co и Mn происходит не только гетеровалентное катионное замещение ( $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ ), но также формируются комплексные дефекты в виде вакансий кислорода и междоузельных ионов.

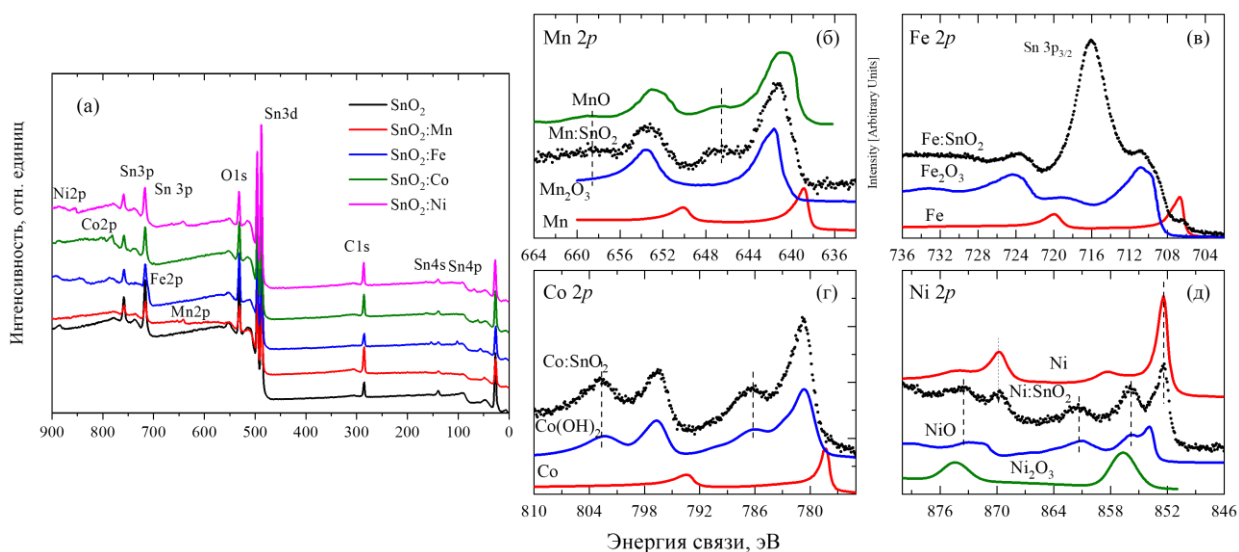


Рисунок 6.1 – РФЭС спектры  $\text{SnO}_2$ , имплантированного ионами 3d-металлов:  
(а) обзорные (б)  $\text{Mn } 2p$ , (в)  $\text{Fe } 2p$ , (г)  $\text{Co } 2p$ , (д)  $\text{Ni } 2p$

С другой стороны, РФЭС  $\text{Fe } 2p$  спектры образцов  $\text{SnO}_2\text{:Fe}$  проявляют сходство с спектром  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Кроме того, наблюдается дополнительный слабый сигнал, близкий к спектру Fe-металла. Это означает, что в этой системе наблюдается как гетеровалентное катионное замещение ( $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ ), так и кластеризация примесных атомов за счет образования связей Fe–Fe.

В РФЭС спектре  $\text{Ni } 2p$  образца  $\text{SnO}_2\text{:Ni}$  также наблюдаются два сигнала – сильный низкоэнергетический сигнал, идентичный сигналу Ni-металла и слабый высокоэнергетический пик, который ближе к пику  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , чем к  $\text{NiO}$ . Поэтому в этом случае (как и в случае  $\text{SnO}_2\text{:Co}$ ) также можно

говорить о существовании нескольких типов дефектов в виде катионных замещений и кластеризации примесей.

Экспериментальные результаты согласуются с результатами моделирования. Согласно расчетам (таблица 6.1), в системах  $\text{SnO}_2\text{:Fe}$  и  $\text{SnO}_2\text{:Ni}$  могут наблюдаться смешанные структурные конфигурации в виде примесных атомов в катионных позициях ( $S$ ) и междоузлиях ( $I$ ), но с обязательным присутствием кислородной вакансии, т.е. конфигурация ( $S+I+V_O$ ).

Спектры VB (рисунок 6.2) находятся в согласии с результатами измерений спектров  $Me\ 2p$ . Видно, что в спектрах  $\text{SnO}_2\text{:Mn}$  и  $\text{SnO}_2\text{:Co}$  дополнительные низкоэнергетические особенности (в области 0-2 эВ) не совпадают со спектрами валентных полос эталонных чистых металлов, тогда как в  $\text{SnO}_2\text{:Fe}$  и  $\text{SnO}_2\text{:Ni}$  наблюдается перекрытие со спектрами чистых металлов, что свидетельствует о вкладе металлических состояний в валентную полосу имплантированных Fe и Ni образцов  $\text{SnO}_2$ .

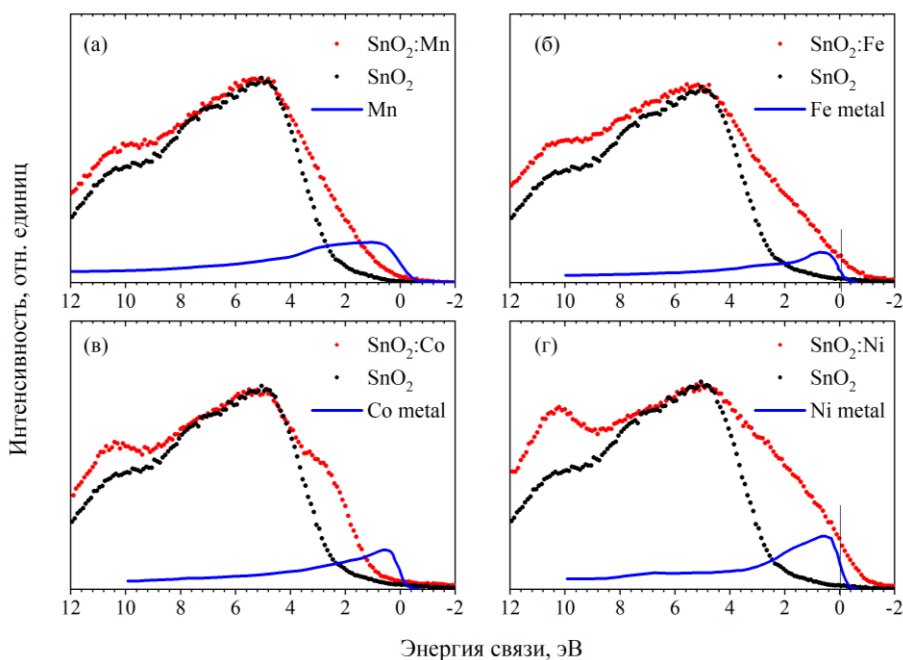


Рисунок 6.2 – РФЭС VB спектры  $\text{SnO}_2\text{:Me}$  для (а) Mn, (б) Fe, (в) Co, (г) Ni

Для систем  $\text{SnO}_2\text{:Mn}$  и  $\text{SnO}_2\text{:Fe}$  обнаружено гетеровалентное катионной замещение типа  $[\text{Mn}(\text{Co})]^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ , в то время как при допировании Fe и Ni

наряду с катионным замещением наблюдается формирование металлических кластеров. Таким образом, показано, что чистое катионное замещение атомов олова  $3d$ -элементами в тонкопленочных образцах  $\text{SnO}_2$  невозможно.

### 6.1.2 Кристаллические возбуждения в ион-имплантированном $\text{SnO}_2$

Далее был проведен анализ основных возбуждений кристаллического поля, которые возникают при имплантации  $3d$ -металлов Mn, Fe, Co и Ni в полупроводниковую хост-матрицу  $\text{SnO}_2$ . Наличие окружающего потенциала приводит к расщеплению кристаллического поля, которое наблюдается как нарушение вырождения энергетических уровней  $3d$ -электронов [387]. Выполняя измерения резонансного неупругого рентгеновского рассеяния (RIXS), мы можем напрямую получить доступ к этим энергетическим уровням. Спектр RIXS, возникающий из эффектов кристаллического поля, определяется тремя факторами: числом доступных электронных конфигураций, их энергетическим разделением и их взвешенными интенсивностями, которые определяются вероятностями перехода.

#### Марганец

Начнём с легирующих примесей Mn, спектры рентгеновского поглощения (XAS) которого представлены на рисунке 6.3а. Очевидно наблюдается хорошее согласие между объемно-чувствительным режимом регистрации частичного выхода флуоресценции (PFY) и поверхностно-чувствительным режимом регистрации полного выхода электронов (TEY), указывая на одинаковое включение атомов допанта в обоих случаях. В соответствии с расчетами и сходством с MnO, ионы Mn в  $\text{SnO}_2$  полностью находятся в степени окисления  $2+$ .

Учитывая качество соответствия между расчетами кристаллического поля и спектрами RIXS на рисунке 6.3б, можно быть уверенным, что локальная геометрия атомов Mn в матрице материала соответствует предсказанной модели. Однако также можно быть совершенно уверенным, что атомы Mn не образуют объемного MnO (рисунок 6.3а) друг с другом. Хотя спектры Mn в MnO и  $\text{SnO}_2$  похожи, как и следовало ожидать от аналогичных

октаэдрических сред, они явно неидентичны. Это также подтверждается параметрами кристаллического поля, используемыми для воспроизведения экспериментальных спектров. Расщепление кристаллического поля ( $10Dq$ ) составляет 0,65 эВ, в то время как интегралы Слэтера были уменьшены до 70% от их значений Хартри-Фока для учёта конфигурационного взаимодействия (например, между конфигурациями  $d^5$  и  $d^6L$ , что соответствует дырке на  $2p$  уровне лигандов) [388]. Данные процессы конфигурационного взаимодействия снижают внутриаомные электрон-электронные взаимодействия за счёт гибридизации  $3d$  орбиталей металла и  $2p$  орбиталей кислорода.

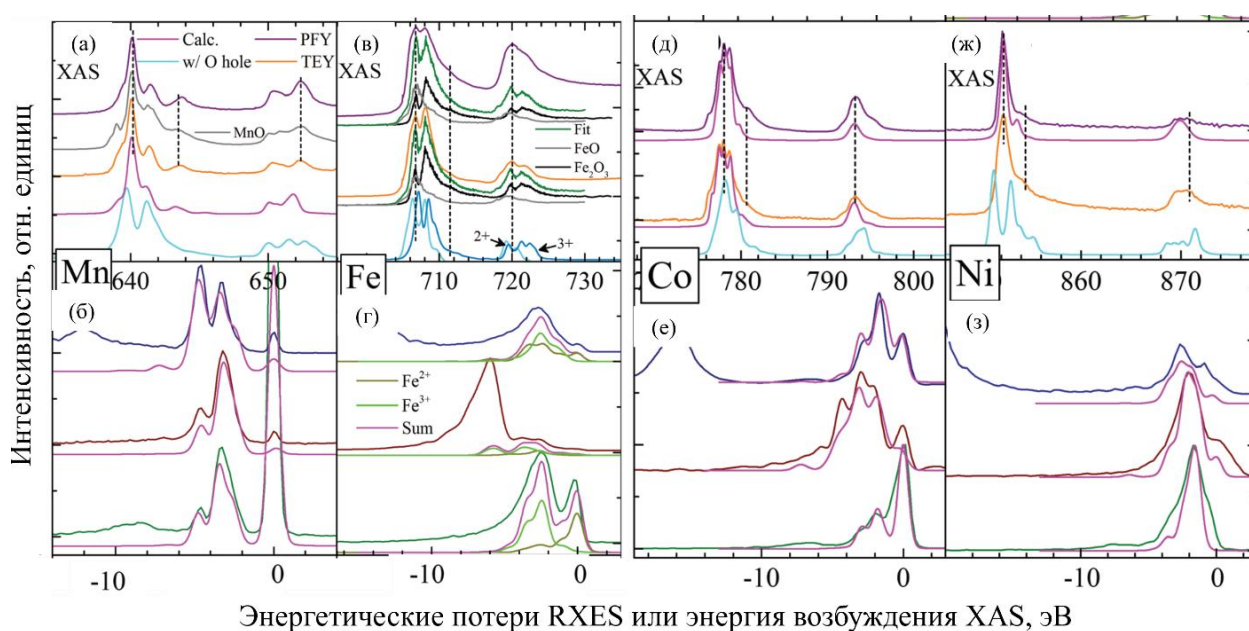


Рисунок 6.3 – Спектры XAS (а, в, д, ж) и RIXS (б, г, е, з) для Mn, Fe, Co и Ni допантов в SnO; расчеты кристаллического поля показаны розовым цветом. Расчеты XAS кристаллического поля на панелях (а), (б), (д) и (ж) показаны голубым

Значение  $10Dq$  для исследуемой системы существенно отличается от типичной величины, рассчитанной для MnO в рамках модели кристаллического поля ( $\sim 1.0$  эВ) [389]. Это различие достаточно существенно, чтобы заключить, что атомы Mn не формируют кластеры MnO, повреждая



кристаллическую решетку матрицы при имплантации, а замещают атомы Sn в узлах исходной структуры.

### **Обсуждение кислородных вакансий**

Более того, и это обсуждение применимо ко всем исследованным легирующим элементам, для замещения ионов  $\text{Sn}^{4+}$  ионами с зарядом  $2+$  необходимо соблюдение электронейтральности. Однако можно с уверенностью утверждать, что локальная координация атомов легирующей примеси (во всех случаях, кроме кобальта) остается почти октаэдрической (как и для Sn), поскольку все параметры кристаллического поля, кроме  $10Dq$ , равны нулю. Следовательно, кислородные вакансии, скорее всего, присутствуют в структуре образцов.

Это также можно объяснить с позиции совместимости ионных радиусов атомов хост-матрицы и примесей. Если рассмотреть ионные радиусы шестикоординированных элементов, то обнаружится, что ионные радиусы легирующих примесей в степени окисления  $2+$  хорошо совпадают с таковыми для  $\text{Sn}^{4+}$  ( $0,83 \text{ \AA}$ ). Наиболее сходные ионные радиусы для каждого из  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  в низкоспиновом ( $0,81$ ,  $0,79$  и  $0,83 \text{ \AA}$ , соответственно). Это именно та степень окисления, присутствующая в каждом из легированных образцов в большинстве случаев в соответствии с измерениями. Для железа ситуация немного отличается в том, что низкоспиновый  $\text{Fe}^{2+}$  имеет ионный радиус  $0,75 \text{ \AA}$ , в то время как высокоспиновый  $\text{Fe}^{3+}$  немного ближе к таковому у  $\text{Sn}^{4+}$  с атомным радиусом  $0,79 \text{ \AA}$ , и поэтому существует тенденция к включению  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{SnO}_2$  [390]. Это вполне согласуется с измерениями XAS и РФЭС, которые показывают, что для  $\text{SnO}_2$ , легированного Fe, присутствуют как степени окисления  $2+$ , так и  $3+$ . То есть, с упрощенной точки зрения, только учитывая совместимость атомных радиусов, можно получить хорошее приближение относительно того, почему кислородные вакансии вообще образуются. Из-за несоответствия заряда катиона между хост-материалом и легирующей добавкой общий заряд должен быть компенсирован образованием кислородных вакансий.

Однако важный вывод из этих данных заключается в том, что с помощью спектров XAS исключается возможность существования кислородных вакансий в качестве ближайших соседей атомов металла, в отличие от предсказаний теоретических моделей, где такие вакансии стабилизируются рядом с ионами металлов [391]. Наличие вакансий в первой координационной сфере привело бы к значительным искажениям спектров XAS и параметров кристаллического поля [392]. Степень, в которой могло бы произойти это искажение, может быть рассчитана путем определения того, как параметры кристаллического поля будут изменяться в присутствии ближайшей соседней кислородной вакансии. Это достигается путем расчета потенциала Маделунга на центральном атоме вследствие перераспределения окружающего заряда. Как оказалось, отношение параметров кристаллического поля для атома металла существенно изменилось бы, если бы рядом с ним была кислородная вакансия ( $Dq:Ds:Dt = 1,00:0,44:0,03$ ). Расчёты таких спектров (голубые кривые на рисунке 6.3) демонстрируют явное несоответствие с экспериментальными данными, что исключает возможность существования ближайших кислородных вакансий в имплантированных плёнках  $\text{SnO}_2$ .

### **Железо**

Ситуация с ионами Fe в  $\text{SnO}_2$  усложняется наличием смешанной валентности  $2+$  и  $3+$ , при этом соотношение между ними значительно варьируется между поверхностными и объёмными областями. Для определения этого соотношения спектры стандартных оксидов FeO и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  использовались, а их линейная комбинация подбиралась для наилучшего соответствия спектрам TEY и PFY  $\text{SnO}_2:\text{Fe}$ . Компоненты спектров и их суммы можно увидеть на рисунке 6.3в. Спектр PFY (объёмный) соответствует 60%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 40% FeO, а спектр TEY (поверхностный) соответствует 75%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 25% FeO. Этот результат согласуется с результатами, полученными с использованием линейной суммы рассчитанных спектров  $2+$  и  $3+$  для RIXS. На рисунке 6.3г показаны расчеты компонентов, а также их общая сумма. Суммарный спектр хорошо воспроизводит  $dd$ -возбуждения эксперимента, но

не учитывает зарядовые переходы при высоких потерях энергии, выходящие за рамки теории кристаллического поля.

Параметры расчета были следующими:  $10Dq = 1,0$  эВ с 30 % уменьшением интегралов Слэтера для  $Fe^{2+}$ ; и  $10Dq = 1,5$  эВ с 50 % уменьшением интегралов Слэтера для  $Fe^{3+}$ . Все остальные параметры кристаллического поля были установлены на 0 эВ, что указывает на то, что оба состояния окисления железа включены в решетку в октаэдрической симметрии без заметных искажений структуры матрицы. И, как и в случае с Mn, не было обнаружено, что атомы Fe не находятся в непосредственной близости от кислородных вакансий.

### Кобальт

Измерения XAS говорят о том, что Co полностью находится в состоянии  $2+$ , что согласуется с данными РФЭС. Ненулевые параметры симметрии кристаллического поля  $Ds$  и  $Dt$  для Co в  $SnO_2$ , которые привели к наилучшему соответствию, указывают на наличие значительных локальных искажений вокруг примесных атомов. Для описания спектров RIXS оптимальное согласие достигнуто при следующих параметрах:  $10Dq = 1,8$  эВ,  $Ds = -0,03$  эВ,  $Dt = 0,03$  эВ, а интегралы Слэтера уменьшены до 67% от номинальных значений. Это искажение на самом деле больше, чем разница между идеальной октаэдрической симметрией и почти октаэдрической симметрией, обнаруженной в  $SnO_2$ . В номинальном  $SnO_2$  со структурой рутила шесть О-лигандов, окружающих атомы Sn, расположены не под углами  $90^\circ$ , как было бы в случае в идеальной октаэдрической симметрии. Шесть углов O–Sn–O составляют  $78^\circ$ ,  $78^\circ$ ,  $102^\circ$ ,  $102^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $90^\circ$ .

Как было упомянуто выше, расчет потенциала Маделунга на центральном атоме Sn дает хорошую оценку того, как изменяются параметры кристаллического поля в ответ на небольшие искажения в идеальной октаэдрической симметрии. В этом случае структура рутила будет изменять отношения параметров кристаллического поля  $10Dq:Ds:Dt:Du:Dv$  от  $1,0:0:0:0:0$  в идеальной октаэдрической симметрии до  $1,0:-0,005:-0,005:-0,011:-0,040$ . Однако различие между расчётами для октаэдрической

симметрии и структуры рутила слишком мало для экспериментального обнаружения в рамках нашего разрешения. Это причина того, что другие легирующие примеси могут быть в достаточной степени описаны только одним значением  $10Dq$ , без необходимости прибегать к ненулевым параметрам более низкой симметрии. В случае  $\text{SnO}_2\text{:Co}$  ненулевые значения  $Ds$  ( $-0,03$  эВ) и  $Dt$  ( $0,03$  эВ), необходимые для согласования с экспериментом, статистически значимы, что указывает на более выраженное искажение локальной геометрии вокруг атомов Co по сравнению с другими изученными примесями. Это говорит о том, что кислородные вакансии имеют тенденцию располагаться ближе к атомам кобальта, и, вероятно, в значительной доле случаев кислородные вакансии являются ближайшими соседями к атомам Co.

### Никель

Как обычно имеет место для Ni, он в основном обнаруживается в степени окисления  $2+$ , но спектры РФЭС и уширенная форма спектра TEУ на рисунке 6.3ж свидетельствуют о частичном образовании металлических кластеров, ограниченных исключительно поверхностными слоями материала. В целом, ситуация с никелем несколько уникальна тем, что расщепление кристаллического поля значительно больше по сравнению с его ролью в его наиболее распространенном оксиде NiO, который обычно рассчитывается как  $10Dq = 1,05$  эВ [393]. Для воспроизведения спектров  $\text{SnO}_2\text{:Ni}$ , использовалось значение  $10Dq = 1,55$  эВ, при этом интегралы Слэтера были уменьшены до 50% от их номинальных значений. Эти параметры указывают на формирование выраженной ковалентной составляющей в связях между октаэдрически координированными атомами никеля и окружающими их атомами кислорода.

Более короткая длина связи в  $\text{SnO}_2$  по сравнению с NiO согласуется с более сильным расщеплением кристаллического поля, которое можно ожидать, если атомы Ni будут замещены в положения олова с октаэдрической координацией. Важно отметить, что предыдущие исследования продемонстрировали сильную зависимость величины  $10Dq$  в NiO от локальной длины химической связи [394]. Сокращение межатомного

пространства для ионов Ni в SnO<sub>2</sub> приводит не только к усилению расщепления кристаллического поля, но и к увеличению перекрытия атомных орбиталей никеля с орбиталями лигандов, что отражается значительным снижением значений интегралов Слэтера.

### 6.1.3 Исследование электронной структуры квантовых точек SnO<sub>2</sub>:Mn, SnO<sub>2</sub>:Mn,Co и SnO<sub>2</sub>:Zn,Co

В дополнение к изучению имплантированных образцов было проведено исследование квантовых точек SnO<sub>2</sub>:Mn, SnO<sub>2</sub>:Mn,Co и SnO<sub>2</sub>:Zn,Co (2%, 4%, 6% и 10%), которые были получены микроволновым синтезом под высоким давлением (Anton Parr Multiwave PRO).

Начнём рассмотрение с образцов, допированных только марганцем. РФЭС спектры представлены на рисунке 6.4. Атомные концентрации элементов представлены в таблице 6.2. Видно, что соотношение O:Me (Me = Sn+Mn) меньше в допированных образцах по сравнению с эталонным диоксидом олова, что может говорить о присутствии кислородных вакансий в SnO<sub>2</sub>:Mn. Спектры основного уровня Mn 2p (рисунок 6.4б) показывают возможность присутствия как Mn<sup>2+</sup>, так и Mn<sup>3+</sup> состояний окисления в допированных образцах. При малой концентрации марганца примесные атомы имеют преимущественно состояние окисления 2+. Дальнейшее увеличение содержания Mn приводит к появлению в спектрах вклада от ионов Mn<sup>3+</sup>. Также необходимо отметить, что сигнал от металлического Mn<sup>0</sup> отсутствует, то означает отсутствие кластеризации и наличие только катионного замещения (Mn→Sn).

Таблица 6.2 – Атомные концентрации элементов по данным РФЭС

| Образец                 | O    | C    | Sn   | Mn  | O:(Mn+Sn) |
|-------------------------|------|------|------|-----|-----------|
| SnO <sub>2</sub>        | 58,5 | 15,2 | 26,3 | -   | 2,22      |
| SnO <sub>2</sub> +2%Mn  | 56,8 | 17,9 | 24,9 | 0,4 | 2,24      |
| SnO <sub>2</sub> +4%Mn  | 54,6 | 19,2 | 25,3 | 0,9 | 2,08      |
| SnO <sub>2</sub> +6%Mn  | 57,7 | 14,9 | 26,3 | 1,1 | 2,10      |
| SnO <sub>2</sub> +10%Mn | 58,9 | 13,4 | 25,8 | 1,9 | 2,12      |

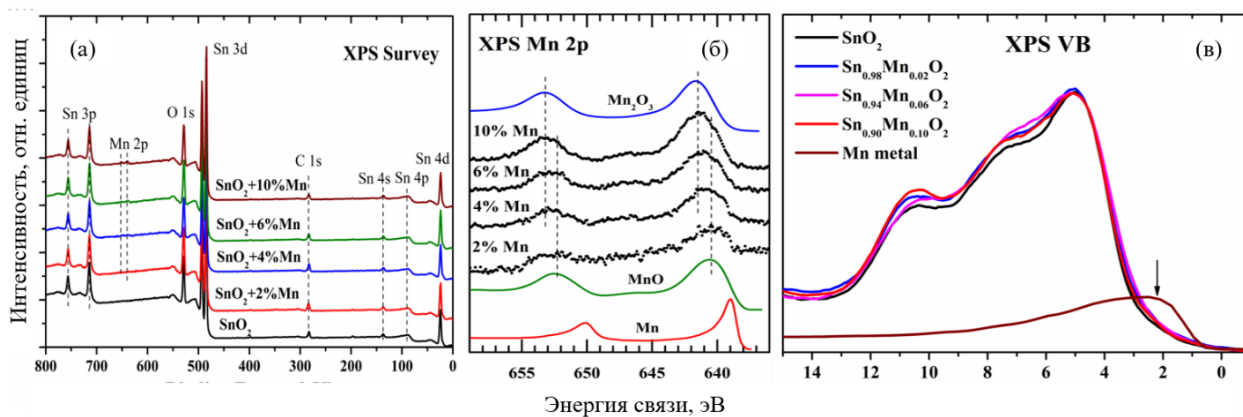


Рисунок 6.4 – (а) Обзорные РЭФС спектры эталонного  $\text{SnO}_2$  и  $\text{SnO}_2\text{:Mn}$ , (б) спектры основного уровня  $\text{Mn } 2p$  в  $\text{SnO}_2\text{:Mn}$  и (в) спектры валентных полос  $\text{SnO}_2\text{:Mn}$  и металлического  $\text{Mn}$

Представленные выше результаты полностью согласуются с данными измерений РЭФС спектров валентных полос (рисунок 6.4в), в которых также не обнаружено следов  $\text{Mn}^0$ .

Представленные на рисунке 6.5 спектры XANES  $K$ -края  $\text{Mn}$  демонстрируют их схожесть с  $\text{MnO}$ , что предполагает включение  $\text{Mn}$  в структуру в виде  $\text{Mn}^{2+}$ . С другой стороны, увеличение содержания марганца приводит к сдвигу первого максимума края поглощения (рисунок 6.5б) в низкоэнергетическую область, что может свидетельствовать о включении ионов марганца в структуру в виде  $\text{Mn}^{3+}$ .

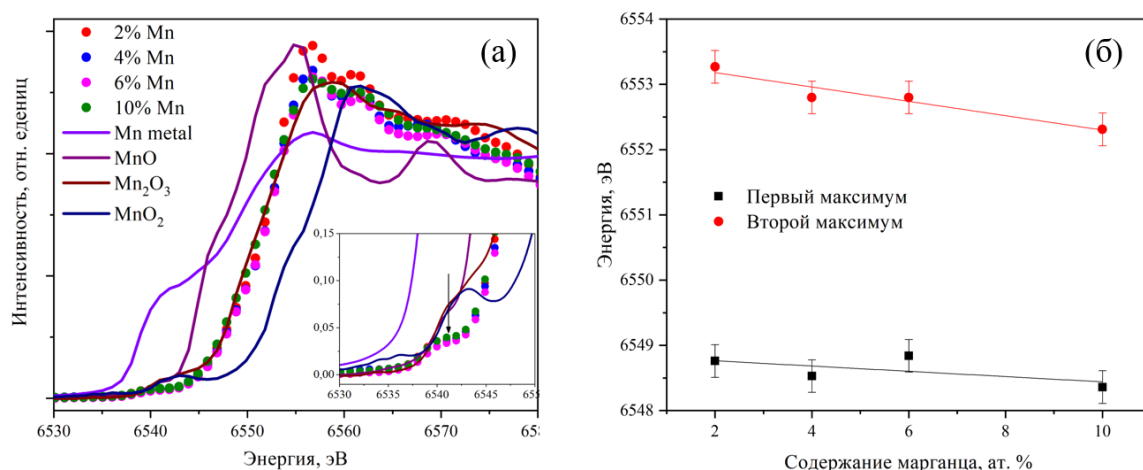


Рисунок 6.5 – (а) XANES спектры на  $K$ -крае  $\text{Mn}$  для  $\text{SnO}_2\text{:Mn}$ ,  $\text{Mn}$ -металла и коммерческих  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$ . (б) Изменение положения первого и второго максимумов первой производной  $K$ -края поглощения  $\text{Mn}$

Предварительная аттестация показывает, что размер квантовых точек составляет менее 3 нм, что соответствует менее 10 параметрам решетки, и поэтому все примеси должны располагаться в слоях вблизи поверхностей. В расчетах для поверхностей  $\text{SnO}_2$  использовалась ячейка из 96 атомов в периодических граничных условиях. Поскольку моделирование реалистичных поверхностей (110) и (101) требует построения более крупных сверхъячеек, то были проведены расчеты для двух более простых случаев – поверхностей (001) и (100) (рисунок 6.6). С учётом приведенных расчётов и обсуждений в пункте 6.1.1 рассматривались не только примеси замещения ( $S$ ), но и примеси внедрения ( $I$ ) и их сочетания с кислородными вакансиями, которые практически неизбежны, особенно в наноструктурах. Разным конфигурациям  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  соответствуют разные комбинации примесей и кислородных вакансий (таблица 6.3). Например, в случае чистого  $\text{TiO}_2$  одиночная примесь замещения будет соответствовать локальной конфигурации  $\text{MnO}_2$  ( $\text{Mn} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{MnO}_2$ ), а при наличии кислородных вакансий локальной конфигурацией  $\text{MnO}_2$  будет ( $\text{TiO}_2 - \text{O} \rightarrow \text{TiO} + \text{Mn} \rightarrow \text{MnO}$ ).

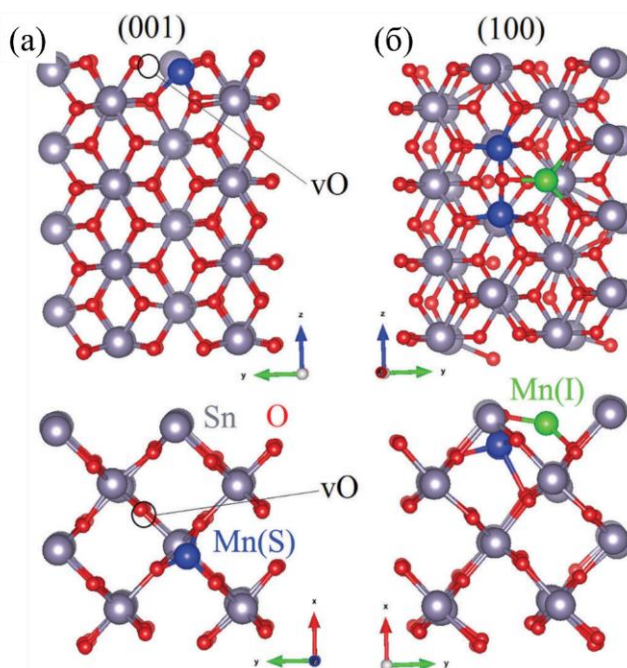


Рисунок 6.6 – (а) Оптимизированная атомная структура поверхности (001)  $\text{SnO}_2$  с единственной примесью замещения Mn в окрестности кислородной вакансии ( $1S+V_O$ ) и (б) поверхности (100) с двумя примесями замещения и одной примесью внедрения ( $2S+I$ )

Таблица 6.3 – Результаты расчета энергий образования ( $E_{form}$ , в эВ на примесь Mn) для различных конфигураций дефектов замещения ( $S$ ) и междоузельных атомов ( $I$ ), соответствующих различным локальным структурам  $Mn_xO_y$  в отсутствие или в присутствии наличие кислородных вакансий ( $V_O$ , цифры в скобках) для двух разных ориентаций поверхностей. Разности между рассчитанной запрещенной зоной исходной поверхности ( $\Delta E_0$ ) и шириной запрещенной зоны исследованных конфигураций ( $\Delta E$ ) указаны в эВ

| Локальная конфигурация атомов |                          | Поверхность (100) |                         | Поверхность (001) |                         |
|-------------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|-------------------------|
|                               |                          | $E_{form}$        | $\Delta E - \Delta E_0$ | $E_{form}$        | $\Delta E - \Delta E_0$ |
| Pure<br>(+ $V_O$ )            | –                        | +3,14<br>(+0,26)  | 0<br>(–0,12)            | +1,13<br>(+2,99)  | 0<br>(–0,11)            |
| + $I_{Sn}$                    | –                        | –3,11             | No gap                  | –1,98             | –                       |
| $S$<br>(+ $V_O$ )             | $MnO_2$<br>( $MnO$ )     | –2,62<br>(1,08)   | –0,15<br>(–0,12)        | +2,26<br>(+1,46)  | –0,12<br>(–0,10)        |
| $S+I$<br>(+ $V_O$ )           | $MnO$<br>( $Mn_2O$ )     | –0,53<br>(+1,66)  | –0,20<br>(–0,18)        | +1,37<br>(+0,89)  | –0,18<br>(–0,17)        |
| $2S$<br>(+ $V_O$ )            | $MnO_2$<br>( $Mn_2O_3$ ) | –0,50<br>(+0,87)  | –0,31<br>(–0,28)        | +1,86<br>(+1,03)  | –0,27<br>(–0,23)        |
| $2S+I$<br>(+ $V_O$ )          | $Mn_3O_4$<br>( $MnO$ )   | +0,62<br>(+1,81)  | –0,38<br>(–0,36)        | +1,53<br>(+1,17)  | –0,34<br>(–0,31)        |

Энергии образования поверхностей рассчитывались по формуле:

$$E_{form} = (E_{surf} - E_{bulk})/n, \quad (6.1)$$

где  $E_{surf}$ ,  $E_{bulk}$  – полные энергии сверхъячеек объемного материала и пластины, содержащих одинаковое число атомов, а  $n$  – количество единиц  $SnO_2$  на поверхности пластины. Энергии образования кислородных вакансий рассчитывались по формуле:

$$E_{form} = (E_{surf+VO} - (E_{surf} + \mu_{O_2}/2)), \quad (6.2)$$



где  $E_{surf}$  и  $E_{surf+VO}$  – полные энергии исходной и дефектной поверхностей соответственно, а  $\mu_{O_2}$  – полная энергия молекулярного кислорода в основном (триплетном) состоянии. Энергии образования дефектов марганца рассчитывали по формуле

$$E_{form} = (E_{host+defects} - (E_{host} + n\mu_{Mn} - m\mu_{Sn})), \quad (6.3)$$

где  $E_{host}$  и  $E_{host+defects}$  – полные энергии матрицы (чистой или дефектной поверхности выбранного типа) до и после внедрения  $n$  атомов марганца и удаления  $m$  атомов олова.

Первым шагом моделирования является оценка выбранных моделей. Результаты расчетов, представленные в таблице 6.3, показывают, что формирование поверхности (001) энергетически более выгодно, чем поверхности (100). Поверхность (100) можно рассматривать как модель богатых дефектами областей (таких как углы, края, ступеньки) в квантовых точках  $SnO_2$ , а поверхность (001) можно использовать как модель «объемных частей» поверхности квантовой точки  $SnO_2$  (сбоку). Отсутствие стабильности (100) соответствует низкой энергии образования кислородных вакансий в отличие от достаточно больших энергий, необходимых для образования кислородных вакансий на стабильной поверхности (001). Образование этих типов дефектов приводит к незначительным изменениям ширины запрещенной. Далее была проверена энергетика образования междоузельных атомов Sn. Установлено, что они более выгодны около менее стабильной (100) вакансии по сравнению со стабильной (001) вакансией. Образование междоузельных атомов Sn привело к исчезновению щели в случае поверхности (100) и значительному уменьшению величины запрещенной зоны в случае (001). Этот результат противоречит экспериментальным измерениям ширины запрещенной зоны. Поскольку синтез наночастиц проводился в условиях, богатых кислородом, все атомы Sn должны быть окислены в процессе получения; по этой причине далее Sn-дефекты были исключены.

Следующим этапом была проверка энергий образования различных конфигураций примесей Mn. Результаты расчетов (таблица 6.3) показали, что энергии образования были меньше для менее стабильной поверхности (001), а

стабилизация этой поверхности вакансиями кислорода обеспечивала увеличение энергии образования для всех конфигураций примесей Mn. Поскольку для образования кислородных вакансий на этой поверхности потребовалось достаточно мало энергии, можно считать поверхность (100) дефектной и рассматривать только случаи сочетания примесей Mn и кислородных вакансий. Из этих комбинаций наименьшая энергия образования соответствует сочетанию одной примеси замещения и одной кислородной вакансии. Эта конфигурация соответствует локальной конфигурации типа MnO. Выгодность этой конфигурации связана с редкостью менее энергетически выгодной поверхности; поэтому обсуждаемый случай соответствует наименьшей концентрации примесей Mn. Этот результат качественно согласуется с измерениями РФЭС, свидетельствующими об образовании MnO-подобных структур при наименьшей концентрации Mn.

Увеличение количества примесей обеспечивает насыщение всех доступных положений на менее энергетически выгодных поверхностях и затем внедрение атомов Mn в более стабильные поверхности. В случае стабильной поверхности (100) с меньшим количеством кислородных вакансий наименьшие энергии образования соответствуют конфигурациям, содержащим два и более атомов марганца. Эти конфигурации ( $S+I+V_O$ ,  $S+I$ ,  $2S$ ,  $2S+I$ ) соответствуют различным локальным конфигурациям, таким как  $Mn_2O$ , MnO,  $Mn_2O_3$  и  $Mn_3O_4$ . Этот результат также согласуется с данными РФЭС (рисунок 6.4б), когда с увеличением концентрации легирующей примеси происходит переход от случая чистого MnO к суперпозиции спектров оксидов марганца. Образование кластеров  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{3+}$  менее благоприятно при наличии кислородных вакансий (таблица 6.3). Этот результат можно рассматривать так же, как увеличение энергии образования кислородных вакансий в присутствии кластеров типа  $2S+I$ ; т.е. увеличение концентрации Mn делает кислородные вакансии менее стабильными и вызывает адсорбцию кислорода из окружающей среды. Это предположение могло бы объяснить увеличение концентрации кислорода с увеличением количества Mn.

Таким образом, по результатам моделирования можно сделать вывод, что наименьшая концентрация Mn способствует образованию MnO-подобных структур в дефектных областях, а дальнейшее увеличение концентрации марганца приводит к образованию множественных конфигураций примеси на стабильных поверхностях квантовых точек SnO<sub>2</sub>. Каждая из этих конфигураций соответствует отдельной локальной конфигурации типа Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Увеличение количества легирующей добавки Mn приводит к небольшому уменьшению величины запрещенной зоны. Этот результат согласуется с экспериментальными измерениями положения вершины валентной зоны (рисунок 6.4в). Кроме того, повышение уровня НОМО для SnO<sub>2</sub> будет иметь отрицательный эффект с точки зрения возможной утечки дырок через интерфейс и рекомбинации на нём.

Важно отметить, что подстройка энергетических уровней в полупроводниках может регулироваться путём содопирования [395]. С целью прояснения локальной атомной структуры и дефектов в квантовых точках на основе SnO<sub>2</sub> работе исследованы образцы содопированные Co и Zn (состав образцов и их кодировка приведены в таблице 6.4).

Таблица 6.4 – Кодировка образцов SnO<sub>2</sub>, допированных Co и Zn

| <b>Состав</b>                                                             | <b>Кодировка<br/>свежеприготовленных<br/>образцов</b> | <b>Кодировка<br/>отожженных<br/>образцов</b> |
|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| SnO <sub>2</sub>                                                          | Sn11                                                  | APSn11                                       |
| Sn <sub>0.95</sub> Co <sub>0.025</sub> Zn <sub>0.025</sub> O <sub>2</sub> | SCZO                                                  | ASCZO                                        |
| Sn <sub>0.925</sub> Co <sub>0.05</sub> Zn <sub>0.025</sub> O <sub>2</sub> | SCZO1                                                 | ASCZO1                                       |
| Sn <sub>0.925</sub> Co <sub>0.025</sub> Zn <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> | SCZO12                                                | ASCZO12                                      |
| Sn <sub>0.90</sub> Co <sub>0.05</sub> Zn <sub>0.005</sub> O <sub>2</sub>  | CZS2                                                  | ACZS2                                        |
| Sn <sub>0.85</sub> Co <sub>0.075</sub> Zn <sub>0.075</sub> O <sub>2</sub> | SCZ11                                                 | ASCZ11                                       |

Спектры Co 2p как для свежеприготовленных, так и для отожженных образцов (рисунок 6.7а,б) показывают, что атомы примеси Co имеют степень окисления 2+ без какого-либо присутствия металлического кобальта. Об этом

свидетельствует сравнение со спектрами эталонных образцов и образование сателлитных полос, характерное для  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Аналогичная ситуация наблюдается и для РФЭС спектров  $\text{Zn } 2p$  (рисунок 6.7в,г), имеющих двухвалентный характер ( $\text{Zn}^{2+}$ ) как для свежеприготовленных, так и для отожженных образцов. Это означает, что двухвалентные солегированные частицы ( $\text{Me}^{2+}$ ) замещают четырехвалентные атомы  $\text{Sn}$  ( $\text{Sn}^{4+}$ ) в решетке  $\text{SnO}_2$ , что должно вызывать образование кислородных вакансий.

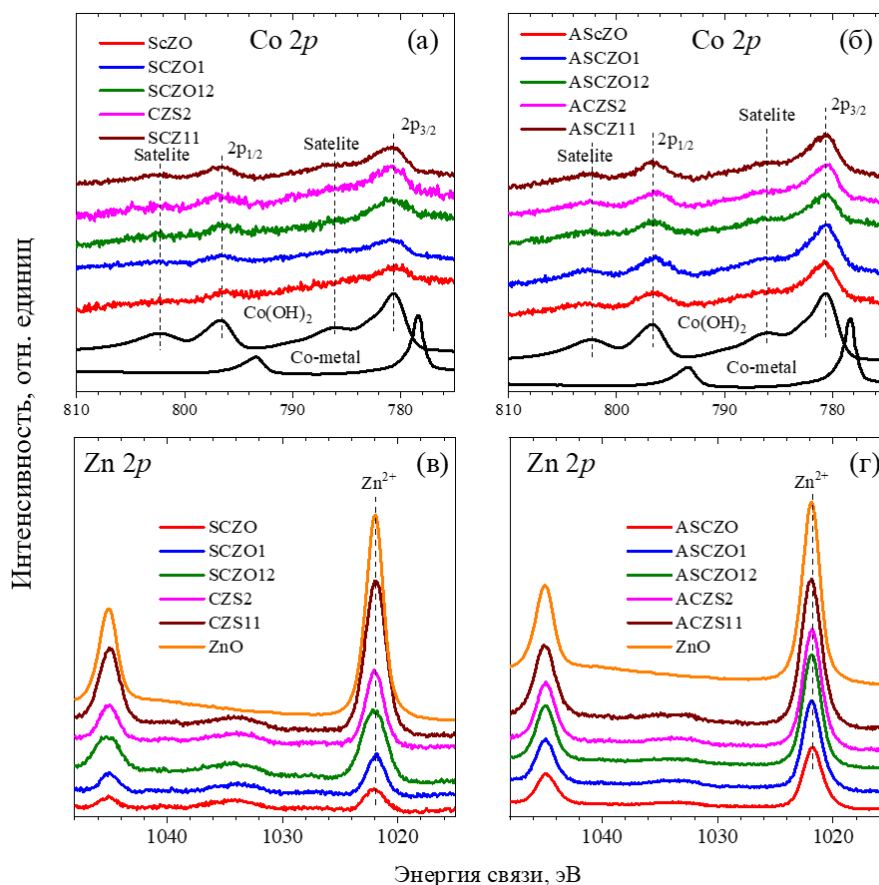


Рисунок 6.7 – РФЭС  $\text{Co } 2p$  (а, б) и  $\text{Zn } 2p$  (в, г) спектры исходного (а, в) и отожженного (б, г)  $\text{SnO}_2$  солегированного  $\text{Co}$  и  $\text{Zn}$

Этот вывод также согласуется с составом поверхности, определенным по спектрам РФЭС (таблица 6.5). Эти данные показывают, что в свежеприготовленных образцах соотношение  $\text{O}/\text{Me}$  ( $\text{Me} = \text{Sn} + \text{Co} + \text{Zn}$ ) меньше для солегированных образцов по сравнению с нелегированными образцами. Отжиг сильно снижает соотношение  $\text{O}/\text{Me}$ , что приводит к дополнительному созданию кислородных вакансий.

Таблица 6.5 – Состав поверхности (в ат. %) свежеприготовленных и отожженных образцов SnO<sub>2</sub> содопированного Co and Zn

| Образец | O    | C    | Sn   | Cl  | N   | Co  | Zn  | O/Me | Sn+Co+Zn |
|---------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|------|----------|
| Sn11    | 53,5 | 24,2 | 18,5 | 2,6 | 1,2 | –   | –   | 2,89 | 0        |
| SCZO    | 62,4 | 12,3 | 22,4 | 1,2 | 1   | 0,2 | 0,5 | 2,70 | 23,1     |
| SCZO1   | 62   | 15,2 | 20,5 | 0,3 | 0,6 | 0,8 | 0,6 | 2,83 | 21,9     |
| SCZO12  | 65,4 | 6,1  | 26,3 | –   | –   | 0,4 | 1,8 | 2,29 | 28,5     |
| CSZ2    | 61,2 | 15,1 | 20,9 | 1   | –   | 0,2 | 1,6 | 2,69 | 22,7     |
| SCZ11   | 62,9 | 9,4  | 22,2 | 0,5 | –   | 1   | 4   | 2,31 | 27,2     |
| APSn11  | 63,2 | 5,5  | 31,3 | –   | –   | –   | –   | 2,01 | 0        |
| ASCZO   | 62,2 | 3,7  | 26,7 | –   | –   | 1,3 | 6,1 | 1,80 | 34,4     |
| ASCZO1  | 62,6 | 3,7  | 27,2 | –   | –   | 1,7 | 4,8 | 1,85 | 33,7     |
| ASCZO12 | 60,3 | 3,9  | 25   | –   | –   | 0,9 | 9,9 | 1,68 | 35,8     |
| ACZS2   | 59,6 | 5,2  | 27   | –   | –   | 1,3 | 6,9 | 1,69 | 35,2     |
| ASCZ11  | 61,3 | 4,7  | 25   | –   | –   | 1,4 | 7,6 | 1,80 | 34,0     |

Спектры валентной зоны (рисунок 6.8а) показывают, что в солегированном SnO<sub>2</sub> не образуются вторичные фазы и металлические кластеры. При наибольшем содержании примесей в отожженном образце (ASCZ11 – Sn<sub>0,85</sub>Co<sub>0,075</sub>Zn<sub>0,075</sub>O<sub>2</sub>), где ожидается максимальная концентрация кислородных вакансий, обнаруживаются вакансионно-индуцированные состояния ( $V_O$ ) выше вершины валентной зоны.

Далее были проведены расчёты с использованием такой же сверхъячейки как в предыдущем случае (рисунок 6.9). Чтобы исследовать вклад краёв и углов и исключить вклад различий в локальной атомной структуре, была построена наночастица путем расширения векторов решетки в используемой модели пластины в горизонтальной плоскости.

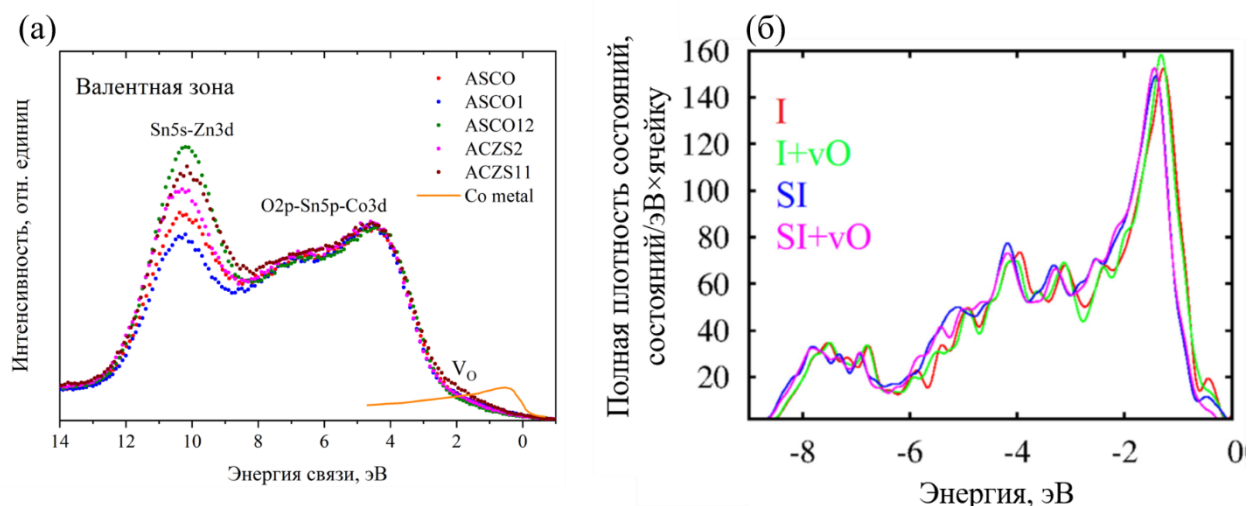


Рисунок 6.8 – (а) РФЭС VB спектры отожженного  $\text{SnO}_2$ , легированного Co и Zn; (б) полные плотности состояний для наиболее вероятной конфигурации дефектов поверхности (001)  $\text{SnO}_2$

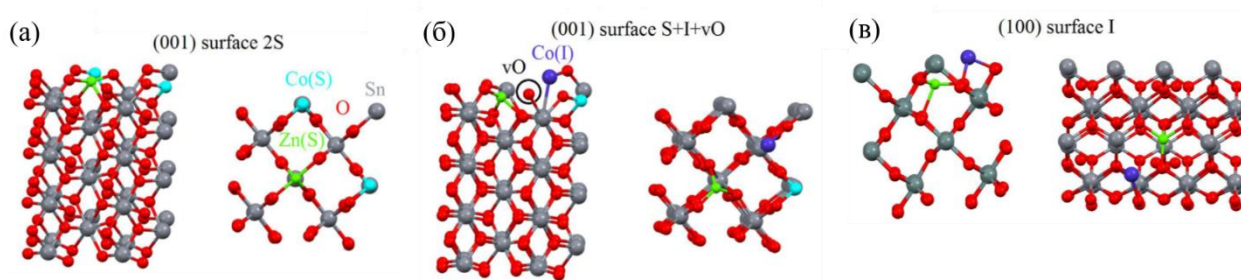


Рисунок 6.9 – Оптимизированная атомная структура энергетически выгодных конфигураций дефектов на различных поверхностях  $\text{SnO}_2$ : (а) дефекты замещения, (б) комбинация дефектов замещения и внедрения и (в) междоузельные дефекты

При расчете различных примесей в оксидах были изучены примеси как в положении замещения (*S*), так и в междоузлии (*I*), а также их сочетания с кислородными вакансиями. Образование кислородных вакансий практически неизбежно, особенно в наноструктурах. При этом подход к образованию структур с учётом вакансий и энергетике поверхностей был точно такой же как в случае  $\text{SnO}_2\text{:Mn}$ . Т.е. нестабильность (100) соответствовала низкой энергии образования кислородных вакансий. В отличие от поверхности (100), на стабильной поверхности (001) для образования кислородных вакансий

требуется несколько большая энергия. Для оценки распределения примесей Co рассматривались только случай предварительного насыщения  $\text{SnO}_2$  примесями замещения Zn.

На первом этапе моделирования были рассмотрены взаимодействия между двумя типами примесей. Для этого рассчитана полная энергия системы с одной примесью замещения Zn и одной примесью замещения Co для различных расстояний между примесями. Результаты расчетов показали, что наименьшее расстояние между примесями Zn и Co связано с наименьшей полной энергией системы. Далее исследовались различные конфигурации Co и кислородных вакансий вблизи замещающего Zn. Результаты расчетов различных конфигураций дефектов с соответствующими энергиями образования (таблица 6.6) показали образование только структур похожих на локальные ZnO-подобные структуры и структуры CoO и  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . Более того, обнаружено, что кислородные вакансии влияют не на энергии образования, а на формируемую конфигурацию примесей. Эти результаты расчетов хорошо согласуются с результатами РФЭС, которые продемонстрировали образование только ZnO и CoO-подобных структур (рисунок 6.7). Отметим, что наиболее выгодные конфигурации оказались практически одинаковыми для обоих типов поверхности.

Кроме того, было рассчитано изменение полной энергии сверхъячеек с примесями при плоскостном и внеплоскостном растяжении. Результаты расчетов показали, что наличие примесей в обсуждаемых поверхностях приводило к увеличению энергии деформации и соответствовало стабилизации поверхностей. Величина изменения значений энергии деформации была меньше, чем в случае  $\text{SnO}_2$ , легированного Mn. Причиной такого различия стало образование более мелких кластеров примесей в  $\text{SnO}_2\text{:Zn,Co}$ . Расчеты электронной структуры для конфигураций, которые могут быть реализованы при образовании  $\text{SnO}_2\text{:Zn,Co}$  до и после отжига представлены на рисунке 6.8б. По результатам расчетов установлено сходство

валентных зон всех обсуждаемых конфигураций дефектов. Более того, эти результаты хорошо согласовались со VB спектрами (рисунок 6.8а). Небольшой пик около вершины валентных зон соответствовал присутствию примесей внедрения и также наблюдался при измерениях РФЭС VB.

Таблица 6.6 – Результаты расчета энергий образования ( $E_{form}$ , в эВ на примесь Co) для различных конфигураций дефектов замещения (S) и междоузельных атомов (I), соответствующих различным локальным структурам  $Co_xO_y$  в отсутствие или в присутствии наличие кислородных вакансий ( $V_O$ , цифры в скобках) для двух разных типов поверхностей

| Локальная конфигурация атомов |                                                                                 | Поверхность<br>(100) | Поверхность<br>(001) |
|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|
|                               |                                                                                 | $E_{form}$           | $E_{form}$           |
| Pure<br>(+V <sub>O</sub> )    | ZnO <sub>2</sub> (ZnO)                                                          | +2,95 (+2,28)        | +1,04 (+0,36)        |
| S (+V <sub>O</sub> )          | ZnO <sub>2</sub> +CoO <sub>2</sub> (ZnO+CoO <sub>2</sub> )                      | +1,05 (+0,49)        | +2,39 (+1,89)        |
| I (+V <sub>O</sub> )          | <b>ZnO+CoO (ZnO+Co)</b>                                                         | <b>-2,45 (+2,22)</b> | <b>-1,83 (+0,11)</b> |
| S+I<br>(+V <sub>O</sub> )     | <b>ZnO+Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZnO+2CoO)</b>                               | <b>+0,03 (+0,96)</b> | <b>-0,30 (+0,30)</b> |
| 2S (+V <sub>O</sub> )         | ZnO <sub>2</sub> +2CoO <sub>2</sub> (ZnO+2CoO <sub>2</sub> )                    | +1,81 (+1,36)        | +2,45 (+2,23)        |
| 2S+I<br>(+V <sub>O</sub> )    | ZnO+Co <sub>3</sub> O <sub>5</sub><br>(ZnO+Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CoO) | +0,57 (+0,84)        | +0,60 (+1,01)        |

В связи с тем, что марганец в зависимости от уровня легирования проявляет разные степени окисления было интересно оценить влияние содопирования с марганцем на локальную структуру и образование дефектов. Для изучения степени окисления, образования кислородных вакансий и элементного состава поверхности, электронной структуры и локального окружения атомов примеси в основной решетке исследовались как свежеприготовленные, так и отожженные образцы SnO<sub>2</sub>:Co,Mn.



На рисунке 6.10а представлены обзорные РФЭС спектры всех свежеприготовленных образцов, которые показали пики, относящиеся к Co и Mn, а также Sn, O и C. Спектры остовных уровней Co 2p и Mn 2p свежесинтезированных образцов показаны на рисунке 6.10б,в. Энергии связи Co 2p<sub>3/2</sub> и Co 2p<sub>1/2</sub> для свежесинтезированного образца Sn<sub>0.92</sub>Co<sub>0.04</sub>Mn<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub> составили 780,9 эВ и 796,7 эВ, соответственно. Разница между этими двумя энергиями связи составила 15,8 эВ, и это спин-орбитальное расщепление можно объяснить степенью окисления Co<sup>2+</sup>. Энергии связи Mn 2p<sub>3/2</sub> и Mn 2p<sub>1/2</sub> для этого же образца в свежем виде составили 641,0 эВ и 652,8 эВ соответственно, а их соответствующее спин-орбитальное расщепление составило 11,8 эВ, что характерно для Mn<sup>2+</sup>. Также следует отметить, что положение сателлитных пиков в обоих случаях Co и Mn подтверждает, что основными степенями окисления являются 2+. Интересно, что энергия связи Co 2p<sub>3/2</sub> и Mn 2p<sub>3/2</sub> исследованных образцов несколько смещалась в сторону более высоких энергий по мере увеличения концентрации солегирования. Это указывает на влияние солегирования на электронную структуру и распределение атомов Co/Mn [396].

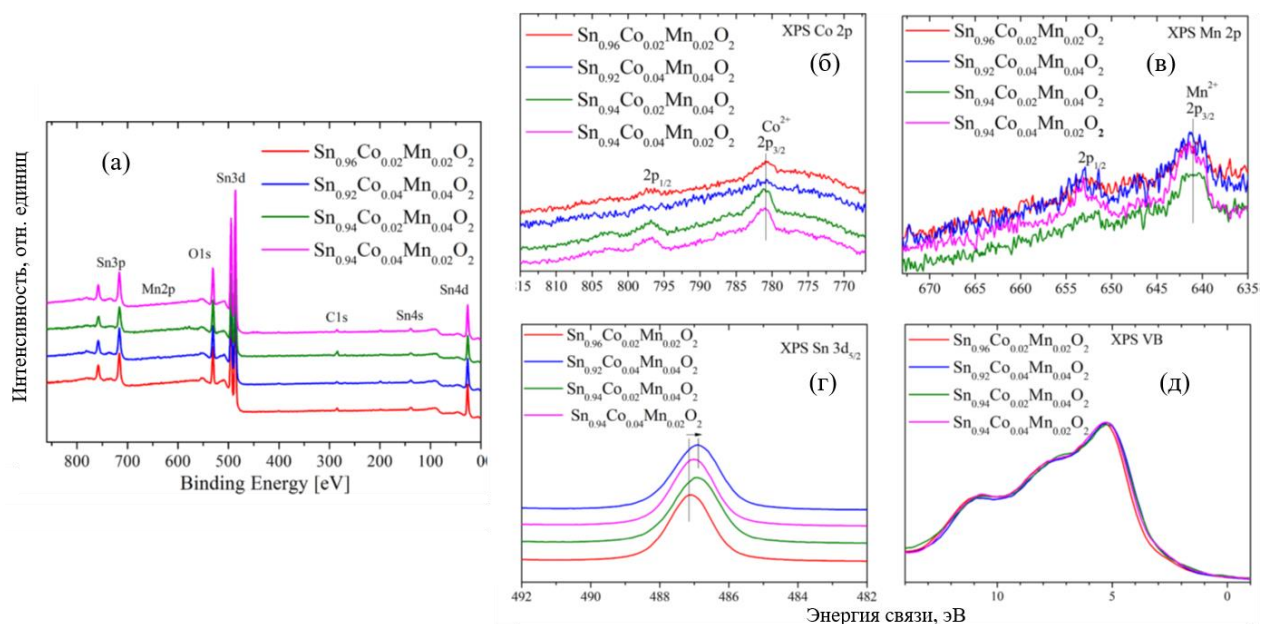


Рисунок 6.10 – РФЭС спектры свежесинтезированного SnO<sub>2</sub>, легированного Co и Mn: (а) обзорные спектры, (б) Co 2p, (в) Mn 2p, (г) Sn 3d<sub>5/2</sub> и (д) VB

Спектры Co 2p и Mn 2p всех синтезированных образцов (рисунок 6.10б,в) показали степень окисления 2+ для легирующих атомов Co и Mn в решетке, что предполагает отсутствие фаз, связанных с оксидами Co и Mn. Замещение четырехвалентных атомов Sn двухвалентными примесными атомами Co и Mn неизбежно должно приводить к образованию кислородных вакансий. В этом случае можно ожидать изменения спектров олова, показанных на рисунке 6.10г. Наблюдаемая энергия связи Sn 3d<sub>5/2</sub> и только один симметричный пик указывают на степень окисления Sn преимущественно 4+ во всех исследованных образцах. РФЭС Sn 3d спектры показали низкоэнергетические сдвиги с увеличением концентрации примеси, что определенно связано с образованием кислородных вакансий в решетке SnO<sub>2</sub>. По мере увеличения концентрации содопирования в основной решетке SnO<sub>2</sub> увеличивается количество кислородных вакансий и оборванных связей. Это приводит к увеличению относительного числа электронов во внешней электронной оболочке Sn, что может быть причиной уменьшения энергии связи Sn при более высоких концентрациях содопирования. Это согласуется с измерениями РФЭС Sn 3d спектров в нестехиометрическом SnO<sub>2-x</sub>, которые также показали низкоэнергетический сдвиг в образцах с дефицитом кислорода [397].

Влияние легирования Co и Mn на плотность состояний вблизи уровня Ферми было исследовано с помощью РФЭС VB спектров (рисунок 6.10д). С их помощью также было установлено образование кислородных вакансий в легированных образцах. С увеличением концентрации солегирования в спектрах VB наблюдался заметный сдвиг максимума валентной зоны в сторону более низких энергий связи относительно уровня Ферми. Кроме того, VB спектры показали образование заполненных состояний над потолком валентной зоны в легированных образцах. Это согласуется с численными DFT расчетами диоксида олова с дефицитом кислорода [398].

РФЭС спектры образцов SnO<sub>2</sub>, солегированных Co и Mn, отожженных при 500 °C в течение 2 ч и 600 °C в течение 4 ч соответственно, показаны на рисунке 6.11. Состав поверхности представлен в таблице 6.7.

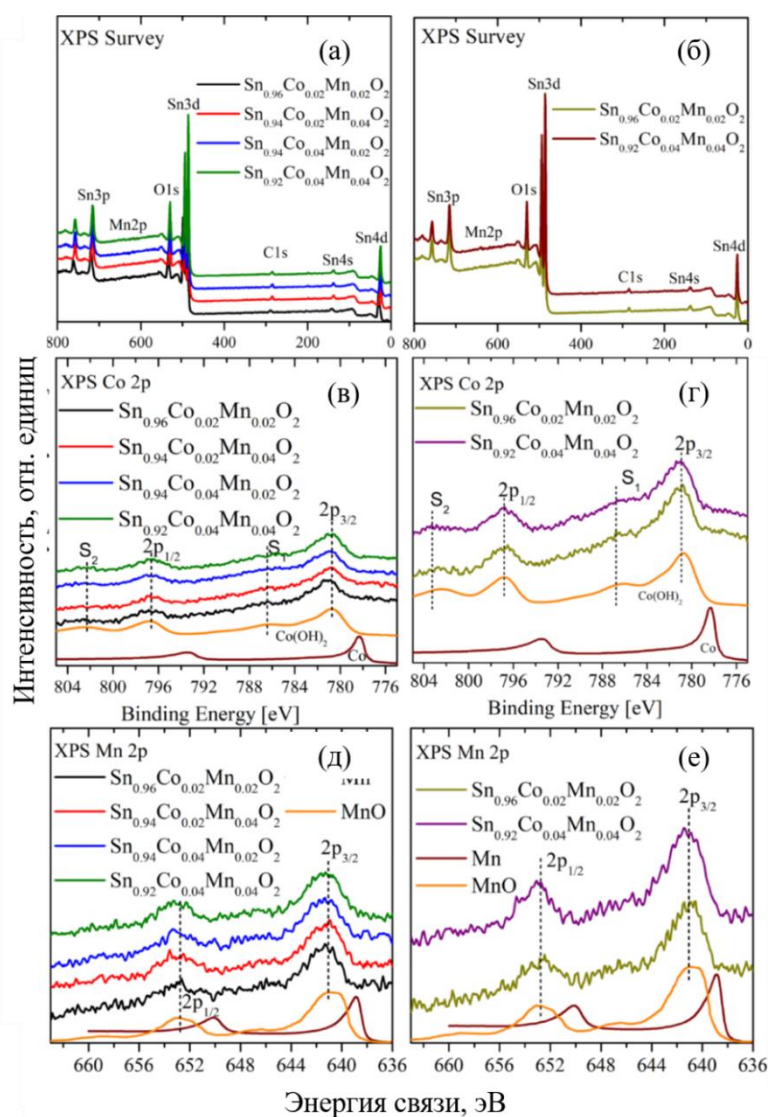


Рисунок 6.11 – РФЭС спектры образцов  $\text{SnO}_2$ , легированных Co и Mn, отожженных при 500 °C в течение 2 ч (а, в, г) и 600 °C в течение 4 ч (б, д, е)

Таблица 6.7 – Состав поверхности (в ат. %) свежеприготовленных и отожженных образцов  $\text{SnO}_2$  содопированного Co и Mn после отжига

| Образец                                                      | $T_{\text{annealed}}$ (°C) | C   | O    | Sn   | Mn  | Co  | Cl  |
|--------------------------------------------------------------|----------------------------|-----|------|------|-----|-----|-----|
| $\text{Sn}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ | 500                        | 6,3 | 60,4 | 32,4 | 0,3 | 0,6 | —   |
| $\text{Sn}_{0.94}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ | 500                        | 8,7 | 59,1 | 30,6 | 0,5 | 0,4 | 0,7 |
| $\text{Sn}_{0.94}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ | 500                        | 8,5 | 59,3 | 30,3 | 0,3 | 0,7 | 0,9 |
| $\text{Sn}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ | 500                        | 7,6 | 60,0 | 30,3 | 0,5 | 0,9 | 0,7 |
| $\text{Sn}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ | 600                        | 6,9 | 59,9 | 31,8 | 0,4 | 0,7 | 0,3 |
| $\text{Sn}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ | 600                        | 7,5 | 60,7 | 30,0 | 0,7 | 1,1 | —   |

При низкой концентрации содопирования ( $\text{Sn}_{0,96}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{0,02}\text{O}_2$ ) энергия связи основного уровня Co  $2p_{3/2}$  и Co  $2p_{1/2}$  для образцов, отожженных при 500 °C в течение 2 ч, составила 780,7 эВ и 796,5 эВ соответственно, тогда как для образцов, отожженных при 600 °C в течение 4 ч – 780,8 эВ и 796,7 эВ соответственно. Расстояние между энергиями связи Co  $2p_{3/2}$  и Co  $2p_{1/2}$  для обоих обсуждаемых случаев отжига составило 15,8 эВ, что указывает на наблюдаемое спин-орбитальное расщепление можно объяснить степенью окисления  $\text{Co}^{2+}$ . Кроме того, наблюдаемые сателлитные пики Co также выявили признаки Co со степенью окисления 2+. Расстояние между двумя сателлитными пиками для образцов, отожженных при 500 °C в течение 2 часов и 600 °C в течение 4 часов, составило 15,8 эВ и 15,9 эВ соответственно. Наблюдаемые сателлитные пики Co исключают присутствие  $\text{Co}^{3+}$  и металлического Co и родственных ему оксидов в решетке  $\text{SnO}_2$  [399].

Энергия связи Mn  $2p_{3/2}$  и Mn  $2p_{1/2}$ , отожженных при 500 °C в течение 2 ч, составила 641,1 эВ и 652,8 эВ соответственно, а для образцов, отожженных при 600 °C в течение 4 ч, она составила 641,1 эВ и 652,9 эВ, соответственно. Это спин-орбитальное расщепление также указывает на степень окисления  $\text{Mn}^{2+}$ . Как и в исходных образцах, энергия связи спектров Co  $2p$  и Mn  $2p$  также немного смещалась в сторону более высоких энергий как возрастающая функция концентрации Co. Кроме того, сравнение спектров Co  $2p$  и Mn  $2p$  всех исследованных образцов со спектрами эталонных образцов металлического Co,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , металлического Mn и MnO также показало, что атомы легирующей примеси 3d-элементов имеют степень окисления 2+. Образование металлических кластеров атомов примеси не обнаружено. Исходя из условия электронейтральности, замещение атомов четырехвалентного олова двухвалентными атомами кобальта и марганца должно сопровождаться образованием кислородных вакансий, как и в случае содопирования Co и Zn.

Результаты РФЭС выявили замещение четырехвалентного Sn двухвалентными Co, Mn и Zn в различном сочетании приводит к образованию кислородных вакансий для поддержания зарядовой нейтральности.

#### 6.1.4 Влияние вакансий кислорода на электронную структуру $\text{SnO}_2\text{:Eu}$

Наконец, уникальная роль пары  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  в гибридных перовскитах послужила стимулом для исследования влияния добавок европия на электронную структуру  $\text{SnO}_2$ . При этом в свете существенного влияния кислородных вакансий встал вопрос их совместного влияния на поверхностные состояния в диоксиде олова.

Согласно результатам рентгенофазового анализа введение Eu приводит к искажению решётки (рисунок 6.12а). Отметим, что пики [110] и [101] для легированного образца смещены в область меньших углов дифракции, однако последующий отжиг возвращает их в область больших углов. Параметры решётки суммированы в таблице 6.8. Расчетные размеры областей когерентного рассеяния указывают на уменьшение размера наночастиц после легирования (с 16 до 9 нм). Такое уменьшение размера частиц также сопровождается искажением исходной кристаллической решётки матрицы. Следует отметить, что уменьшение размера частиц на фоне роста объёма ячейки приведёт к увеличению удельной поверхности. Кроме того, увеличение объёма элементарной ячейки в предыдущих работах объяснялось либо различием ионных радиусов, либо разницей в ионных зарядах, либо искажением координационной геометрии катионов матрицы при легировании [400]. Поскольку в нашем случае наблюдается совместное увеличение параметров решётки, можно заключить, что изменение объёма ячейки обусловлено различием ионных радиусов. С другой стороны, разная координация катионов матрицы и примеси приведёт к появлению дополнительного свободного пространства, что может быть связано с образованием вакансий в кислородной подрешётке.

Важно отметить, что после отжига в атмосфере водорода в образце с 2 мол. % Eu появляется новый дифракционный пик. Этот пик соответствует формированию фазы  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и указывает, что для успешного равномерного регулирования электронных свойств распределёнными примесными атомами не следует превышать данную концентрацию.

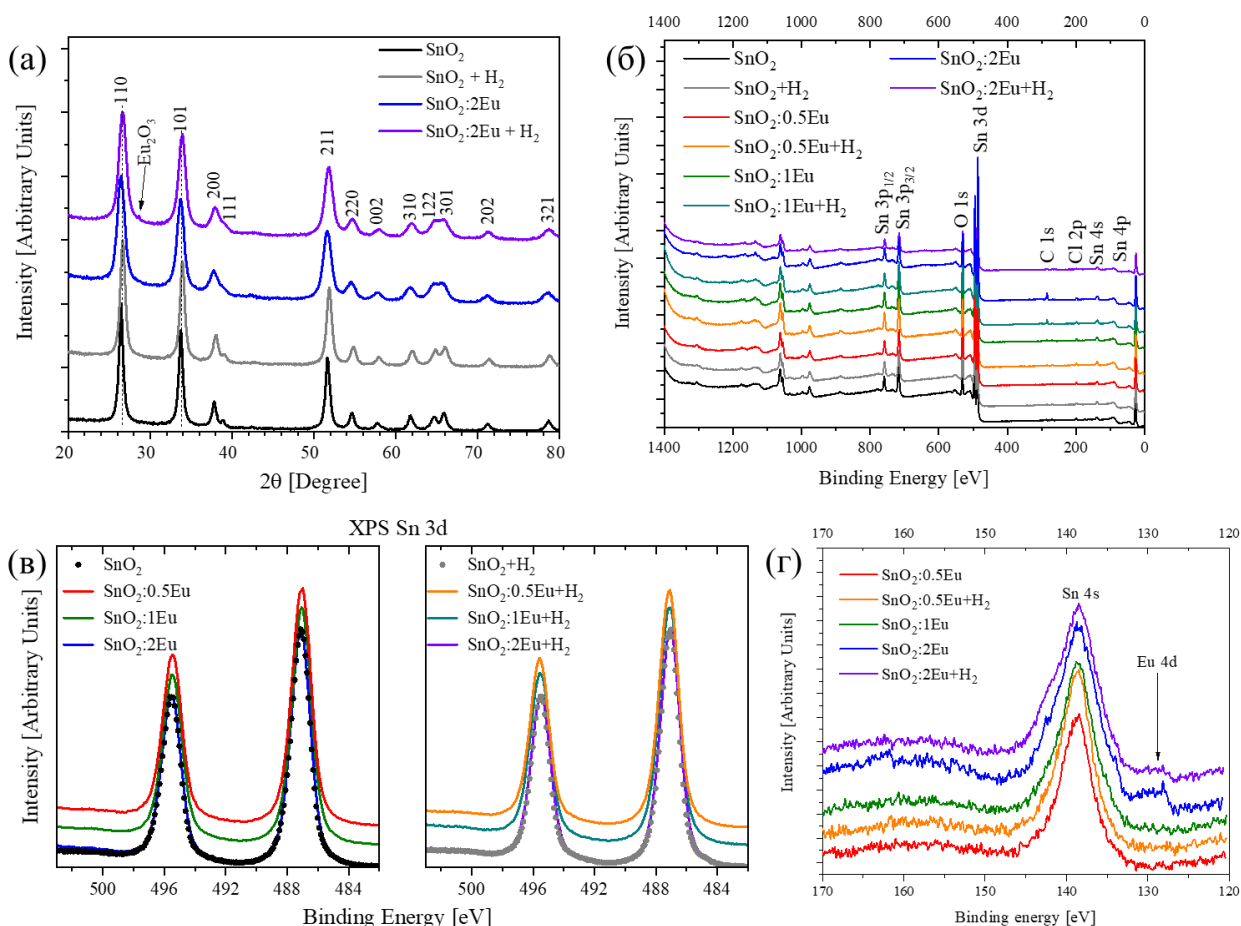


Рисунок 6.12 – (а) XRD; РФЭС спектры: (б) обзорные, (в) Sn 3d, (г) Eu 4d и Sn 4s образцов  $\text{SnO}_2:\text{xEu}$

Таблица 6.8 – Параметры решетки и размер областей когерентного рассеяния образцов  $\text{SnO}_2:\text{xEu}$

| Образец                                | $a$ , Å | $c$ , Å | $c/a$   | ОКР, нм | Объём, Å <sup>3</sup> |
|----------------------------------------|---------|---------|---------|---------|-----------------------|
| $\text{SnO}_2$                         | 4,73440 | 3,18380 | 0,67248 | 16      | 71,36354              |
| $\text{SnO}_2 + \text{H}_2$            | 4,73773 | 3,18662 | 0,67261 | 15      | 71,52704              |
| $\text{SnO}_2:2\text{Eu}$              | 4,74302 | 3,18959 | 0,67248 | 9       | 71,75381              |
| $\text{SnO}_2:2\text{Eu} + \text{H}_2$ | 4,74634 | 3,19217 | 0,67255 | 9       | 71,9123               |

Из рисунка 6.12б и таблицы 6.9 видно, что легирование и отжиг приводят к небольшому снижению отношения O/Sn. Это может быть вызвано увеличением числа кислородных вакансий за счет замещения  $\text{Sn}^{4+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$  или  $\text{Eu}^{2+}$  и отжига в атмосфере с дефицитом кислорода.

Таблица 6.9 – Поверхностные концентрации образцов  $\text{SnO}_2:\text{xEu}$  (в ат. %)

| Образец                                 | Sn   | O    | C    | Eu  | Cl  | O/Sn |
|-----------------------------------------|------|------|------|-----|-----|------|
| $\text{SnO}_2$                          | 32,9 | 61   | 3,9  |     | 2,2 | 1,85 |
| $\text{SnO}_2+\text{H}_2$               | 33,4 | 60,5 | 4,1  |     | 2   | 1,81 |
| $\text{SnO}_2:0,5\text{Eu}$             | 33,5 | 61,5 | 2,5  | 0,3 | 2,1 | 1,83 |
| $\text{SnO}_2:0,5\text{Eu} +\text{H}_2$ | 33,6 | 60,4 | 2,4  | 0,3 | 3,3 | 1,79 |
| $\text{SnO}_2:1\text{Eu}$               | 33,5 | 60,7 | 2,6  | 0,7 | 2,5 | 1,81 |
| $\text{SnO}_2:1\text{Eu} +\text{H}_2$   | 28,1 | 51   | 18,1 | 0,7 | 2,1 | 1,81 |
| $\text{SnO}_2:2\text{Eu}$               | 25,3 | 47,3 | 24,5 | 1,1 | 1,8 | 1,87 |
| $\text{SnO}_2:2\text{Eu} +\text{H}_2$   | 32,4 | 59,4 | 4,3  | 1,6 | 2,3 | 1,83 |

Спектры Sn  $3d$  для всех образцов (рисунок 6.12в) демонстрируют один дублет с энергетическим расщеплением 8,40 эВ. Пик Sn  $3d_{5/2}$  имеет симметричную форму, а максимум находится в области 487,0 эВ и 487,1 эВ для исходных и отожженных образцов, соответственно. При этом не наблюдается значительного влияния допирования или отжига в водороде на подрешетку олова. Некоторый сдвиг пика Sn  $3d_{5/2}$  в высокоэнергетическую область может быть обусловлен лишь небольшими искажениями локального окружения ионов  $\text{Sn}^{4+}$ , вызванными нестехиометрией вследствие уменьшения соотношения O/Sn в результате отжига в кислорододефицитной атмосфере. При этом не происходит уменьшения эффективного заряда олова, что косвенно говорит об отсутствии  $\text{Sn}^{2+}$ .

Отметим, что РФЭС пик Eu  $4d$  (рисунок 6.12г) перекрывается с сигналом от Sn  $4s$ , что не позволяет делать выводы о наличии  $\text{Eu}^{3+}$ . Однако даже в такой ситуации видно, что введение 2 % европия приводит к появлению низкоэнергетической особенности в области 128 эВ, что соответствует появлению  $\text{Eu}^{2+}$  [401]. Отметим, что отжиг приводит к уменьшению относительной интенсивности сигнала  $\text{Eu}^{2+}$  в спектрах РФЭС Eu  $4d$ .

Чтобы прояснить возможность появления  $\text{Eu}^{3+}$ , были измерены РФЭС спектры Eu  $3d$  (рисунок 6.13а,б). Спектры всех образцов демонстрируют появление сигналов в области 1135 эВ и 1166 эВ, что соответствует появлению

трехвалентного европия [401]. Увеличение концентрации европия приводит к появлению пиков в области 1126 эВ и 1155 эВ, что подтверждает появление  $\text{Eu}^{2+}$ . При этом с ростом концентрации европия наблюдается и увеличение интенсивности пика  $\text{Eu}^{2+}$ . С другой стороны, отжиг приводит к общему уменьшению интенсивности как сигнала  $\text{Eu}^{2+}$ , так и  $\text{Eu}^{3+}$ , хотя для последнего этот эффект не так сильно выражен. Можно предположить, что отжиг приводит к перераспределению кислородного окружения Eu. Кроме того, уменьшение интенсивности  $\text{Eu}^{2+}$  и изменение дефектности кислородной подрешетки диоксида олова хорошо согласуется с появлением вторичной фазы  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , зафиксированной XRD в отожженном образце  $\text{SnO}_2:2\text{Eu}+\text{H}_2$ .

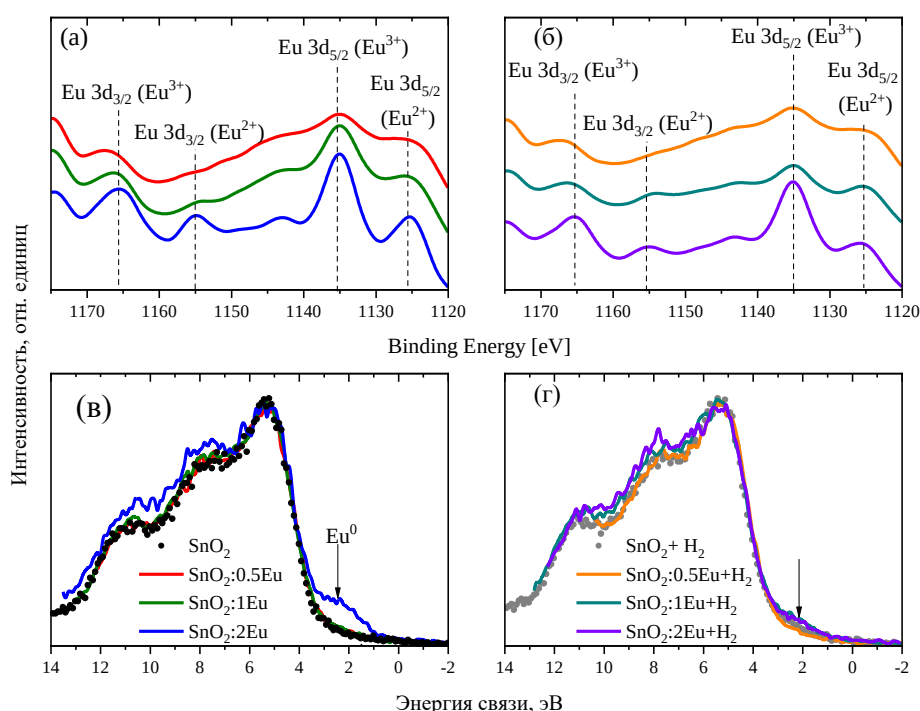


Рисунок 6.13 – РФЭС Eu 3d (а, б) и VB (в, г) спектры образцов  $\text{SnO}_2:\text{xEu}$

РФЭС VB спектры представлены на рисунке 6.13в,г. Введение даже 2 % европия приводит лишь к некоторому увеличению интенсивности в области 6–12 эВ и не приводит к сдвигу края VB. Самым заметным изменением является появление сигнала в районе 2 эВ, что может говорить о появлении металлического европия. Отметим, что положение основных уровней  $\text{Eu}^0$  и  $\text{Eu}^{2+}$  (1126 эВ) практически идентично и не позволяет разделить их в спектрах основных уровней [401]. Кроме того, известно, что спектры VB  $\text{SnO}$  и  $\text{SnO}_2$



значительно отличаются в отличие от Sn 3d. При этом отличительной особенностью SnO является наличие максимума в области 2 эВ. Таким образом, введение 2 % европия может приводить как появлению металлического европия, так и к появлению сильно дефектных областей, близких по стехиометрии к SnO. Первая версия хорошо согласуется с известной особенностью европия хорошо кристаллизоваться и образовывать вторичные фазы при достижении определенного концентрационного предела. Вторая подтверждается значительной дефектностью образцов. Несмотря на то, что XRD не показывает наличия металлического европия, мы предполагаем, что появление этой особенности связано именно с образованием связей Eu–Eu, а полоса в области 1126 эВ в XPS спектрах Eu 3d обусловлена Eu<sup>0</sup>, а не Eu<sup>2+</sup>. Кроме того, исчезновение этой особенности в спектрах VB в результате отжига можно связать с появлением вторичной фазы Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Изменения в VB, в частности появление сильно дефектных областей близких к по стехиометрии к SnO, должно неизбежно проявляться в оптических свойствах. Ширина оптической щели определены с использованием графика в координатах Тауца. Как видно из рисунка 6.14а, легирование Eu и отжиг не приводят к значительным изменениям положения края поглощения. Наблюдаемые незначительные изменения после легирования до 1 мол. % Eu можно связывать с уменьшением размера частиц. Последующее снижение ширины запрещённой зоны может быть обусловлено повышенной разупорядоченностью кристаллической решётки и/или присутствием вторичной фазы E<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для дальнейшего изучения локального окружения ионов Eu были проведены измерения импульсной катодолуминесценции (рисунок 6.14б). Люминесцентные спектры центров Eu<sup>3+</sup> в матрице SnO<sub>2</sub> могут предоставить важную информацию о их положениях в кристаллической структуре. Разрешенные переходы <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> не зависят от локальных структурных изменений. В то же время переход <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> чувствителен к локальному кристаллическому полю [402]. Отношение интенсивностей этих переходов

$(^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$  называется асимметричным отношением и может использоваться для анализа распределения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в матрице  $\text{SnO}_2$ [403]. Если оно стремится к нулю,  $\text{Eu}^{3+}$  занимает позиции  $\text{Sn}^{4+}$  без значительных искажений симметрии с образованием кислородных вакансий для обеспечения зарядовой нейтральности материала. Это характерно для образца  $\text{SnO}_2:0,5\text{Eu}$ , где концентрация примеси относительно низка, а решётка не разупорядочена. Напротив, увеличение асимметричного отношения (образец  $\text{SnO}_2:2\text{Eu}$ ) указывает на то, что большая часть ионов  $\text{Eu}^{3+}$  локализована в искажённых позициях матрицы  $\text{SnO}_2$ . С другой стороны, импульсная катодолюминесценция для  $\text{SnO}_2:2\text{Eu}$  демонстрирует тушение люминесценции, обусловленное высокой концентрацией примеси. Следует отметить, что отжиг также приводит к тушению люминесценции, что может быть связано с безызлучательной релаксацией вследствие большего числа кислородных вакансий.

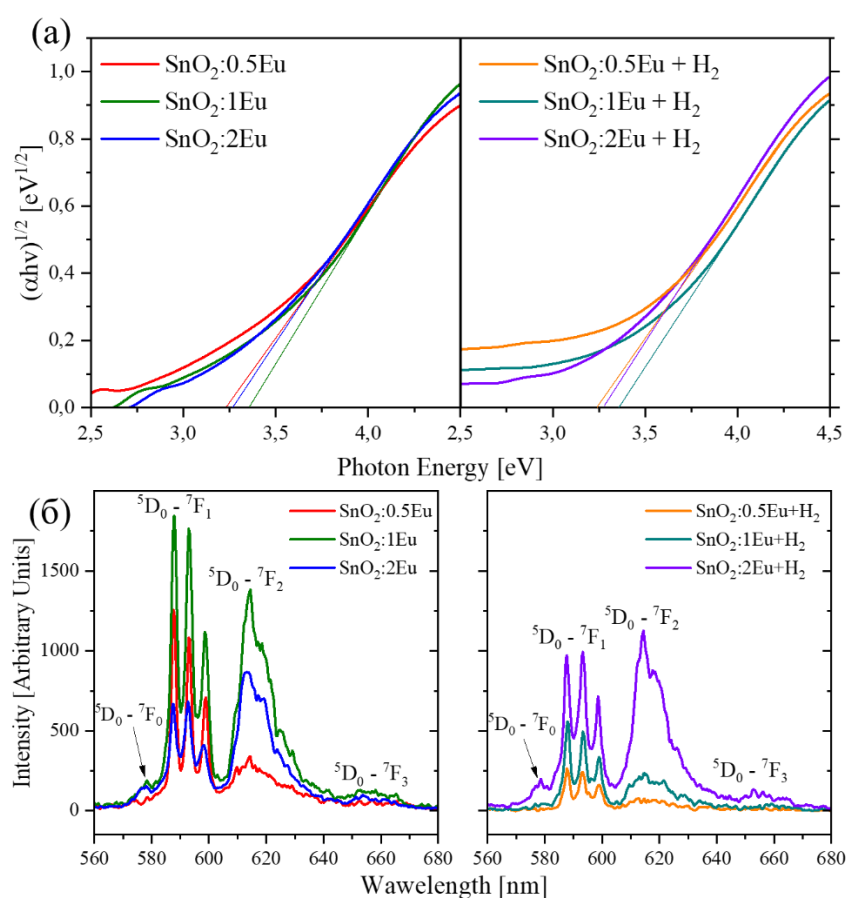


Рисунок 6.14 – (а) Спектры оптического поглощения, (б) спектры импульсной катодолюминесценции образцов  $\text{SnO}_2:\text{xEu}$

Кроме того, исследование спектров импульсной катодолюминесценции подтверждает возможность формирования сильно нестехиометричных областей, которые могут вызывать повышение интенсивности на краю валентной зоны, что объясняет не полное исчезновение этой особенности после отжига.

Таким образом увеличение содержания европия и отжиг приводят к большему искажению решетки вследствие создания большего числа кислородных вакансий, неупорядоченных областей и уменьшения размеров кристаллитов.

## **6.2 Электронная структура и дефекты в $3d$ допированном $\text{In}_2\text{O}_3$**

Оксид индия  $\text{In}_2\text{O}_3$ , как известно, представляет собой широкозонный полупроводник с высокой электропроводностью, высокой оптической прозрачностью в видимой области, и высокой отражательной способностью в инфракрасном диапазоне и находит широкое применение в оптоэлектронике – светоизлучающих диодах, плоскостельных дисплеях и солнечных элементах. Можно полагать, что легирование  $\text{In}_2\text{O}_3$  ионами  $3d$ -металлов может объединить в одном материале магнетизм с оптическими и проводниковыми свойствами, тем самым открывая уникальную возможность сделать многофункциональное устройство. Ключевую роль для применения  $\text{In}_2\text{O}_3$  в оптоэлектронных устройствах могут играть структурные дефекты.

На рисунке 6.15а представлены обзорные РФЭС спектры ионно-имплантированных образцов  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Результаты РФЭС измерений основных уровней  $3d$ -допированных тонких пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  представлены на рисунке 6.15в-е. Сравнение спектров  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mn}$  и  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Fe}$  со спектрами эталонных образцов показывает, что в этих системах катионная замена происходит без каких-либо следов кластеризации атомов допантов. С другой стороны, в спектрах  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Co}$  и  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ni}$  обнаружены дополнительные сигналы, положения которых совпадают с положением чистых металлов. Это означает, что в этих системах наблюдается как катионное замещение, так и кластеризация примесных атомов.

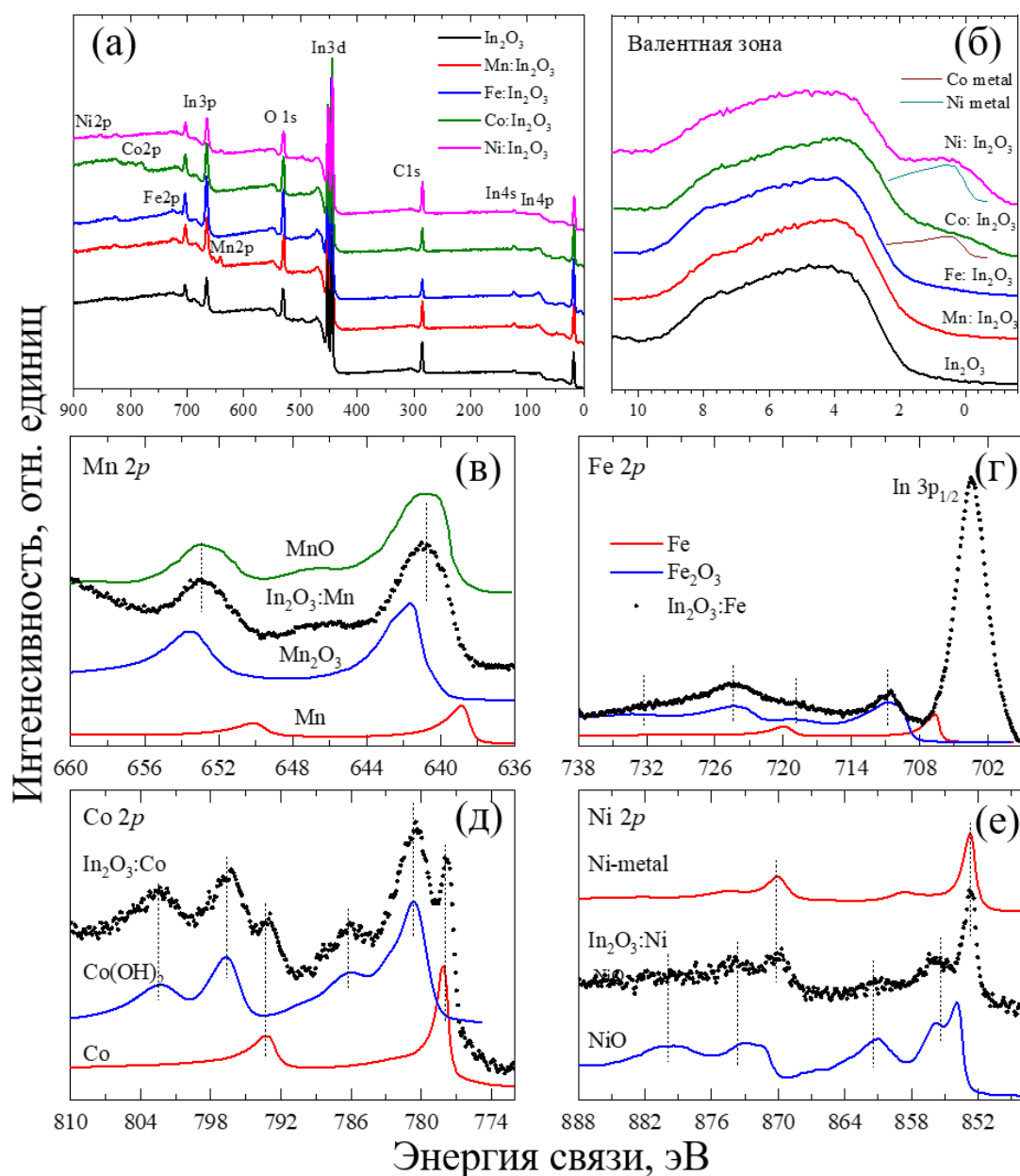


Рисунок 6.15 –РФЭС спектры  $\text{In}_2\text{O}_3$  имплантированного ионами  $3d$  металлов (Mn, Fe, Co, Ni): (а) обзорные, (б) VB  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Me}$  и чистых металлов Co и Ni, (в) Ni  $2p$ , (г) Fe  $2p$ , (д) Co  $2p$  и (е) Ni  $2p$

Спектры валентных зон (рисунок 6.15б) находятся в полном согласии с результатами измерений спектров  $\text{Me } 2p$ . Видно, что РФЭС валентных зон  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mn}$  и  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Fe}$  очень похожи на спектр  $\text{In}_2\text{O}_3$ , а в спектрах  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Co}$  и  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ni}$  появляются дополнительные низкоэнергетические подзоны, которые

можно связать с образованием металлических состояний имплантированных ионов.

Таким образом, в системах  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mn}$  и  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Fe}$  возможно гетеровалентное катионное замещение типа  $[\text{Mn}]^{2+} \rightarrow \text{In}^{3+}$  и изовалентное замещение типа  $[\text{Mn}(\text{Fe})]^{3+} \rightarrow \text{In}^{3+}$  без формирования металлических кластеров из примесных ионов. В системах  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Co}$  и  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ni}$  наблюдается как гетеровалентное замещение катионов, так и кластеризация примесных атомов. Показано, что чистое катионное замещение атомов индия  $3d$ -элементами в тонкопленочных образцах  $\text{In}_2\text{O}_3$  возможно только при имплантации ионами Mn и Fe. Тем не менее, процесс замещения может приводить к возникновению дефектов вблизи примесных ионов в виде вакансий кислорода в следствие чего примесный ион может менять валентность, а замещение носить гетеровалентный характер.

Аналогично  $\text{SnO}_2$  получены энергии образования дефектов для  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Из результатов расчетов (таблица 6.10) видно, что только железо имеет устойчивую тенденцию к образованию дефектов замещения. Это связано с тем, что наиболее распространенный оксид железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) имеет аналогичную атомную структуру ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ). Наличие вакансий кислорода лишь незначительно уменьшает энергию образования дефектов замещения. Этот результат качественно согласуется с результатами измерений РФЭС, в которых спектры примесей железа практически идентичны спектрам  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Наличие дефектов железа как в отсутствие, так и в присутствии кислородных вакансий приводит к исчезновению энергетической щели (рисунок 6.16в), однако не вносит значительного вклада в электронную структуру вблизи уровня Ферми.

Слишком большая разница в ионных радиусах у индия и марганца, а также склонность марганца образовывать различные оксиды  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  приводит к тому, что при катионном замещении наиболее вероятным типом дефекта в структуре  $\text{In}_2\text{O}_3$  является пары замещающих и междоузельных дефектов ( $S+I$ ), которые, однако, не приводят к существенному изменению электронной структуры (рисунок 6.16а). Наличие вакансий кислорода создает локальные искажения кристаллической решетки  $\text{In}_2\text{O}_3$  со смещением ближайших атомов

In примерно на 0,2 Å. Это увеличивает параметр решётки на 0,4%, что снижает влияние разницы в ионных радиусах и приводит также к преимущественному образованию замещающих дефектов, но не сопровождается заметным изменением электронной структуры валентной зоны (рисунок 6.16а). Этот результат качественно объясняет, почему, в отличие от примесей железа, в РФЭС спектрах марганца наблюдается комбинация спектров  $Mn_2O_3$  и  $MnO$ . Таким образом, примесный ион Mn в зависимости от кислородного окружения (наличия вакансий кислорода) может иметь переменную валентность 3+ или 2+.

Таблица 6.10 – Энергии образования (эВ/примесь) для различных конфигураций, замещающих (S) и междоузельных (I) примесей. В скобках приведены энергии образования для тех же конфигураций около одиночной вакансии кислорода ( $V_O$ ). Энергии для наиболее вероятных дефектов выделены жирным шрифтом

| Конфигурация | Mn                     | Fe                   | Co                   | Ni                   |
|--------------|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| S            | -1.08 ( <b>-1.84</b> ) | <b>+0.64</b> (+0.53) | +0.38 (+0.50)        | +1.51 (+0.80)        |
| 2S           | -1.18 ( <b>-1.76</b> ) | <b>+0.76</b> (+0.72) | <b>+0.27</b> (+0.29) | +1.44 (+0.77)        |
| S+I          | <b>-1.80</b> (-1.37)   | +0.81 (+1.02)        | <b>+0.19</b> (+0.41) | <b>+0.48</b> (+0.81) |
| 2S+I         | -1.67 (-1.66)          | +0.80 (+0.83)        | <b>+0.24</b> (+0.23) | <b>+0.71</b> (+0.65) |

Остальные ионы (Ni, Co) склонны формировать в матрице  $In_2O_3$  комбинации междоузельных и замещающих дефектов. Это связано с тем, что наиболее распространенная степень окисления для них составляет 2+, а не 3+, которая наиболее характерна для индия в хост-матрице. Наличие дефектов в виде вакансий кислорода существенно не изменяет энергию различных конфигураций. Образование таких конфигураций как в отсутствие, так и в присутствии кислородных вакансий приводит к появлению дополнительного вклада в электронную структуру непосредственно вблизи уровня Ферми (рисунок 6.16б,г), что согласуется с экспериментальными спектрами валентных зон.

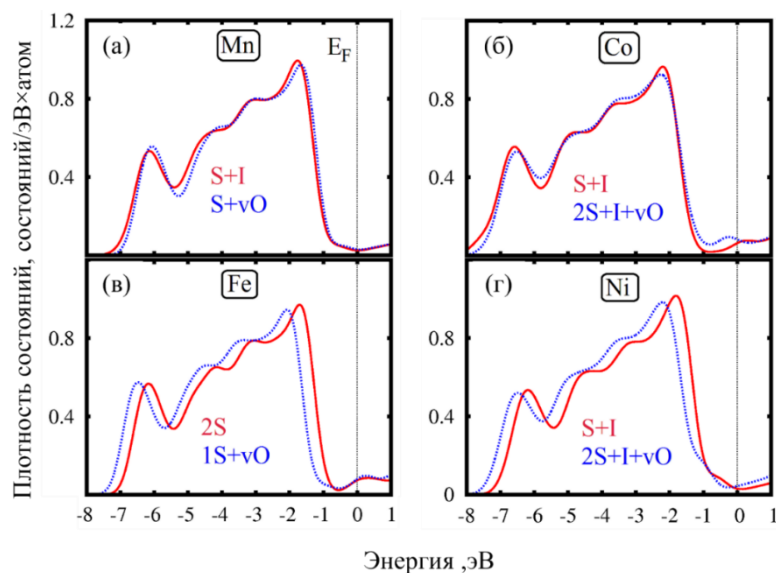


Рисунок 6.16 – Полные плотности состояний для наиболее вероятных конфигураций, замещающих (*S*) и междоузельных (*I*) примесей в структуре  $\text{In}_2\text{O}_3$ , с учетом кислородных вакансий (пунктирной синей линией) и без учета (сплошной красной линией)

Как и в случае ион-имплантированного  $\text{SnO}_2$  для выяснения механизма образования вакансий кислорода и их влияния на локальную атомную и электронную структуры изучались спектры XAS и рентгеновской эмиссионной спектроскопии (XES) (рисунки 6.17-6.20).

### Марганец

Наличие в спектрах XAS (рисунок 6.7) особенности в области 641 эВ означает присутствие  $\text{Mn}^{2+}$  (на основе сравнения с эталонными спектрами  $\text{MnO}$ ), что подтверждает результаты, полученные с использованием РФЭС. Из модели кристаллического поля со значением  $10Dq = 0,2$  эВ и масштабированием интеграла Слэтера до 0,71 большинство ионов  $\text{Mn}^{2+}$  будет расположено в междоузельных положениях, хотя некоторые ионы  $\text{Mn}^{2+}$  могут быть обнаружены в положениях замещения.

Взаимодействия примеси моделируются посредством эффективного потенциала, описывающего связывающие состояния в локальном окружении. Генерация данного эффективного потенциала на основе кристаллической структуры матрицы и масштабирование его величины позволяет получить

структурную модель, представленную на рисунке 6.17. В этом сценарии 20% масштабирование эффективного потенциала указывает на слабое взаимодействие ионов  $Mn^{2+}$  с решеткой, что подтверждает низкую вероятность замещения и высокую вероятность внедрения в междоузлия. Увеличение спектрального веса особенности при 642 эВ можно объяснить небольшими количествами  $Mn^{3+}$ , как видно из РФЭС. Данный эффект одинаково наблюдается в спектрах TEY и PFY, что свидетельствует об отсутствии различий во внедрении ионов Mn на поверхности и в объеме.

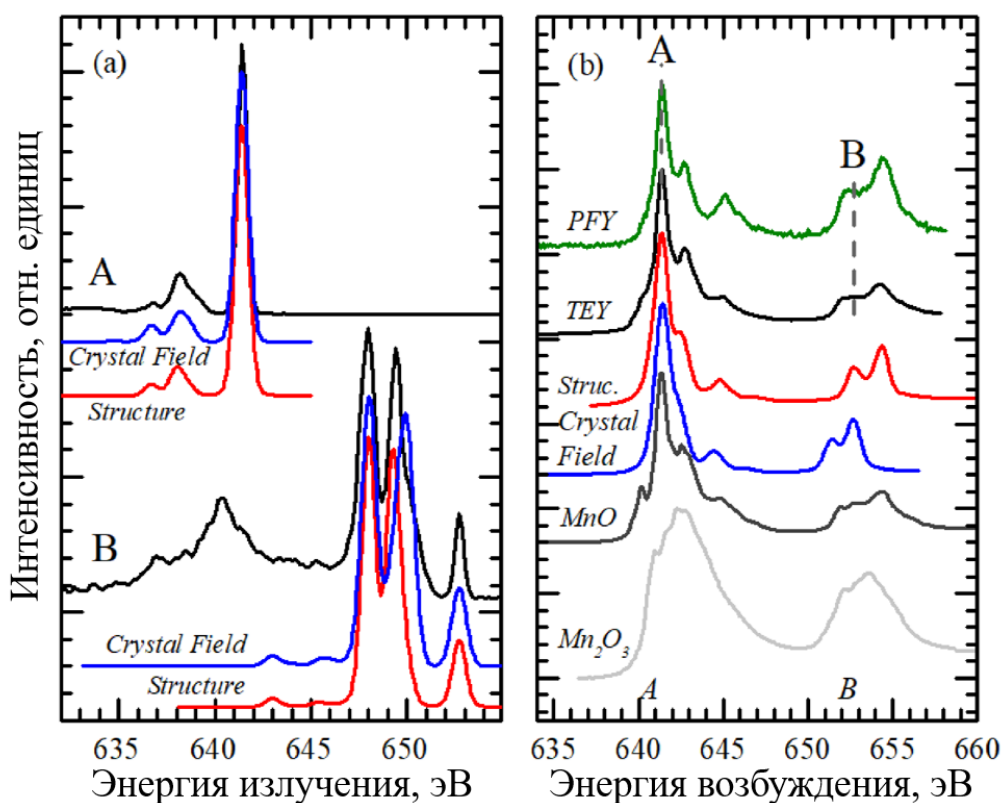


Рисунок 6.17 – XES (а) и XAS (б) спектры Mn, имплантированного в  $In_2O_3$ .

Также приведены спектры, рассчитанные с использованием параметров кристаллического поля (синий) и с использованием замещающего иона в структуре решетки (красный)

### Кобальт

Сравнение с эталонными спектрами CoO и металлического кобальта показывает, что примеси кобальта в  $In_2O_3$  демонстрируют значительное сходство со спектрами чистого металла (рисунок 6.18). Анализ модели кристаллического поля со значением  $10Dq = 0,4$  эВ, значением  $Ds = 0,55$  эВ и



масштабированием интеграла Слэтера до 0,65 указывает на тетраэдрическую координацию кобальта с существенными искажениями (представленные значением  $Ds$ ), что подтверждает наличие междоузельных состояний, поскольку такая структура противоречит октаэдрической координации, характерной для  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Согласие со структурной моделью означает, что состояния замещения возможны, но с низкой вероятностью. Этот вывод дополнительно подтверждается совпадением спектров с эталонными данными для металлического кобальта. Высокая степень сходства спектров PFY и TEY позволяет заключить, что замещающие состояния редки, а доминируют междоузельные и кластерные состояния без значимых различий между поверхностью и объёмом материала.

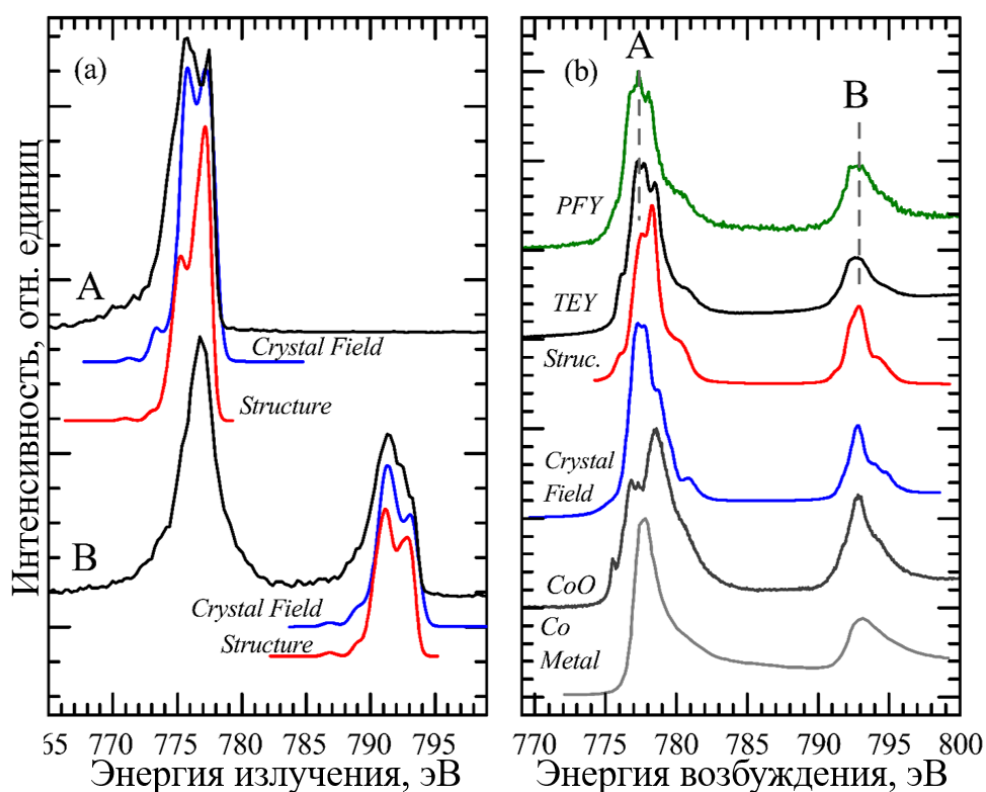


Рисунок 6.18 – XES (а) и XAS (б) спектры Co, имплантированного в  $\text{In}_2\text{O}_3$

## Никель

Никель, имплантированный в  $\text{In}_2\text{O}_3$  по сравнению со спектрами NiO и Ni-металла на рисунке 6.19, демонстрирует сильное сходство с металлическим никелем в поверхностных состояниях, на что указывают спектры TEY.

Увеличение интенсивности пика при 855 эВ, наблюдаемое в спектрах PFY, указывает на различие в взаимодействии на поверхности и объеме (наличие состояний замещения в объеме). Однако, сравнение отношения интенсивностей пиков  $I(L_2)/I(L_3)$  резонансного возбуждения на  $L$ -краю в Ni-металле указывает, что основной вклад в спектры объемного материала вносит металлический никель. Можно сделать вывод, что, хотя присутствуют дефекты замещения, они мало представлены в материале.

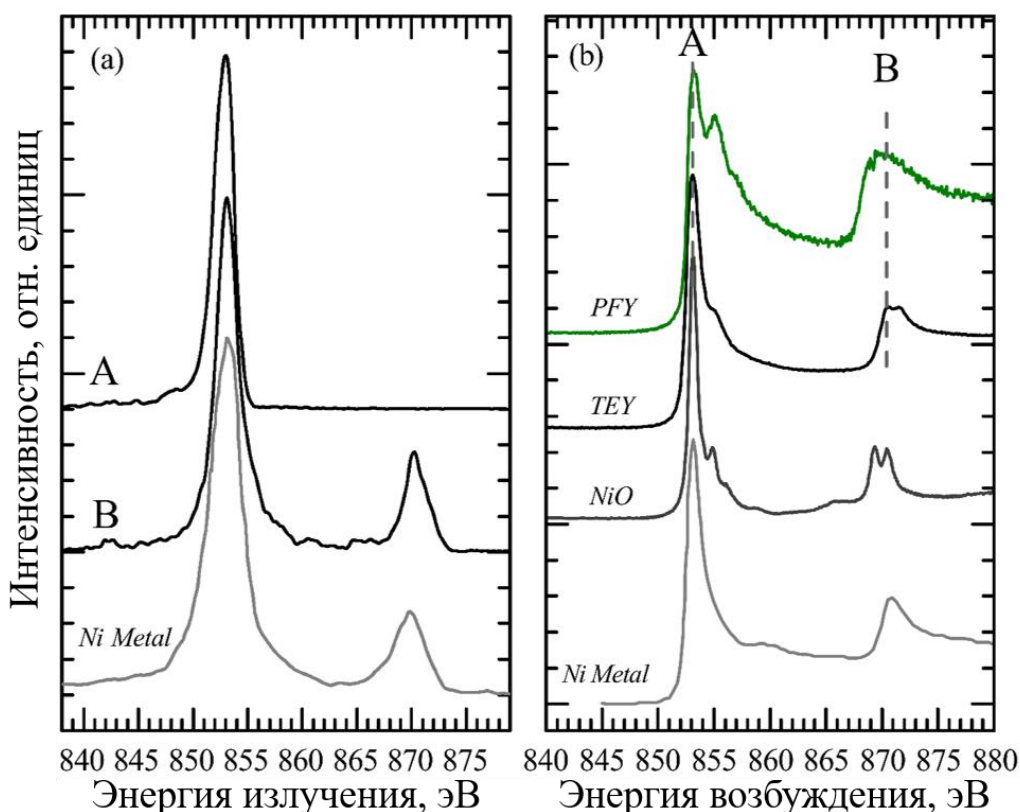


Рисунок 6.19 – XES (a) и XAS (б) спектры Ni, имплантированного в  $\text{In}_2\text{O}_3$

## Железо

Спектры XAS железа на рисунке 6.20 схожи с таковыми для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Параметры кристаллического поля  $10Dq = 2,4$  эВ,  $Ds = -0,1$  эВ и  $Dt = 0,15$  эВ с масштабированием интеграла Слэтера до 0,65 для  $\text{Fe}^{3+}$  предполагают октаэдрическую координацию, соответствующую устойчивой тенденции к образованию дефектов замещения для этих ионов. Кроме того, хорошее согласие спектров PFY с моделью замещения с кислородной вакансией, лежащей вблизи железа, согласуется с результатами для  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Fe}$ , полученного

импульсным лазерным осаждением [404]. Различия в интенсивности в спектрах PFY и TEY можно отнести к инструментальной погрешности и вероятности наличия состояний  $\text{Fe}^{2+}$  в количестве, лежащем ниже чувствительности моделирования.

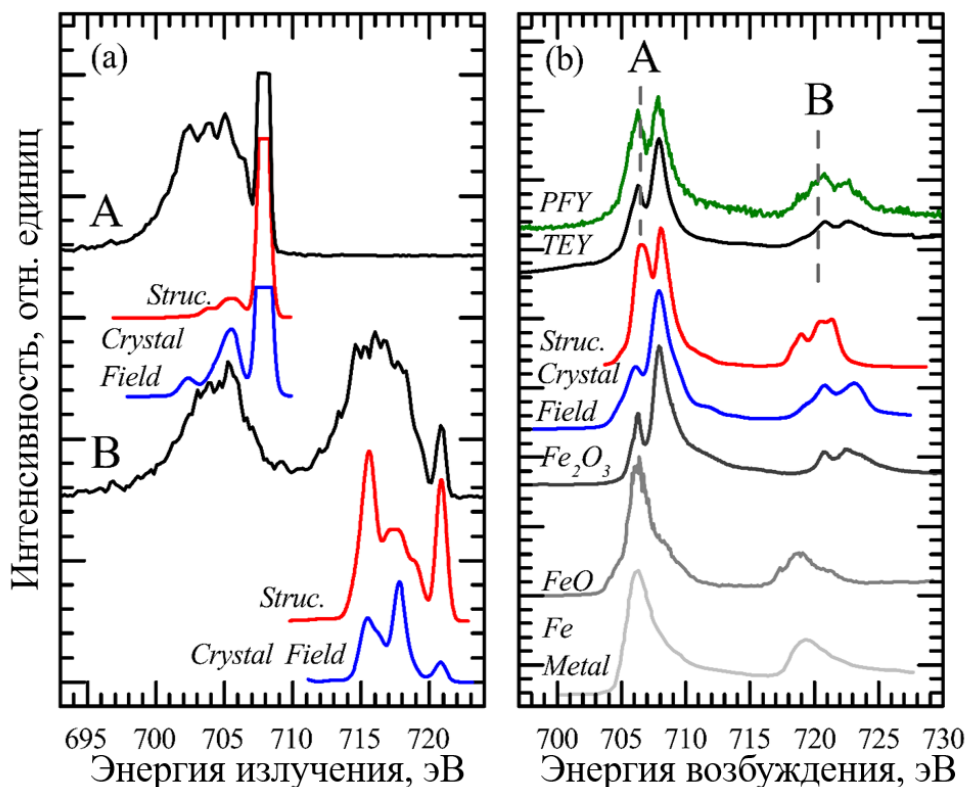


Рисунок 6.20 – XES (а) и XAS (б) спектры железа, имплантированного в  $\text{In}_2\text{O}_3$

### 6.3 Влияние допирования на электронную структуру $\text{V}_2\text{O}_5$

Дифрактограмма пленки  $\text{V}_2\text{O}_5$  (рисунок 6.21) показывает три пика при  $20,7^\circ$ ,  $42,4^\circ$  и  $49,6^\circ$ , обусловленные, соответственно, кристаллическими плоскостями (001), (102) и (112) орторомбической фазы  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Интенсивность пика XRD при  $20,7^\circ$ , обусловленного плоскостью (001), очень высока по сравнению с интенсивностями двух других пиков, и это указывает на сильные эффекты текстурирования в пленках  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Фазы  $\text{VO}_2$  или  $\text{V}_2\text{O}_3$  не обнаружены.

Рамановские спектры образца (рисунок 6.21б) демонстрируют пики при 148, 312, 404, 528, 695 и  $987\text{ см}^{-1}$ , обусловленные модами колебаний связей V-O и V=O орторомбической фазы  $\text{V}_2\text{O}_5$  [405], два пика при 281 и  $473\text{ см}^{-1}$

можно отнести к рамановским модам как фаз  $V_2O_5$ , так и  $MoO_3$ , в то время как широкая и слабая полоса при  $808\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к колебаниям связи  $Mo-O$  в  $MoO_3$  [406].

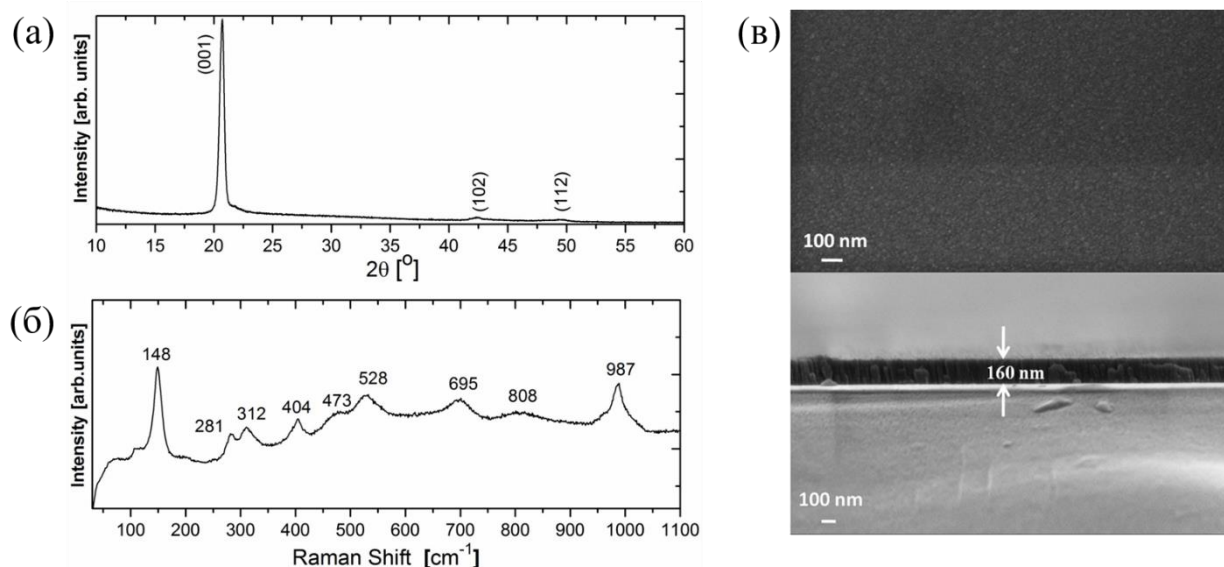


Рисунок 6.21 – (а) XRD, (б) рамановские спектры, (в) СЭМ изображения поверхности (верхняя панель) и поперечного сечения (нижняя панель) тонких плёнок  $V_2O_5$

Пленка демонстрирует зернистую морфологию на поверхности (рисунок 6.21в) и столбчатый рост зерен в разрезе. Толщина пленки составляла 160 нм.

Далее исследовалось влияние легирования ионами  $Mo$  на электронную структуру  $V_2O_5$  (рисунок 6.22). Концентрация молибдена составляет 5,2 ат. %. Важно определить степень окисления или зарядовое состояние примесей  $Mo$ . Установлено, что РФЭС спектр примесных атомов  $Mo$  в  $V_2O_5$  практически совпадает со спектром соединения  $MoO_3$ , что подтверждает присутствие ионов  $Mo^{3+}$ . Следует отметить, что аппроксимация спектра  $Mo\ 3d$  проводилась с наличием ионов  $Mo^{5+}$  и без них. Общая концентрация ионов  $Mo^{5+}$  не превышает 2 %. Также следует отметить, что спектры основных уровней были измерены под воздействием рентгеновского луча малой мощности, и не было отмечено снижения степени окисления с  $6+$  до  $5+$ .

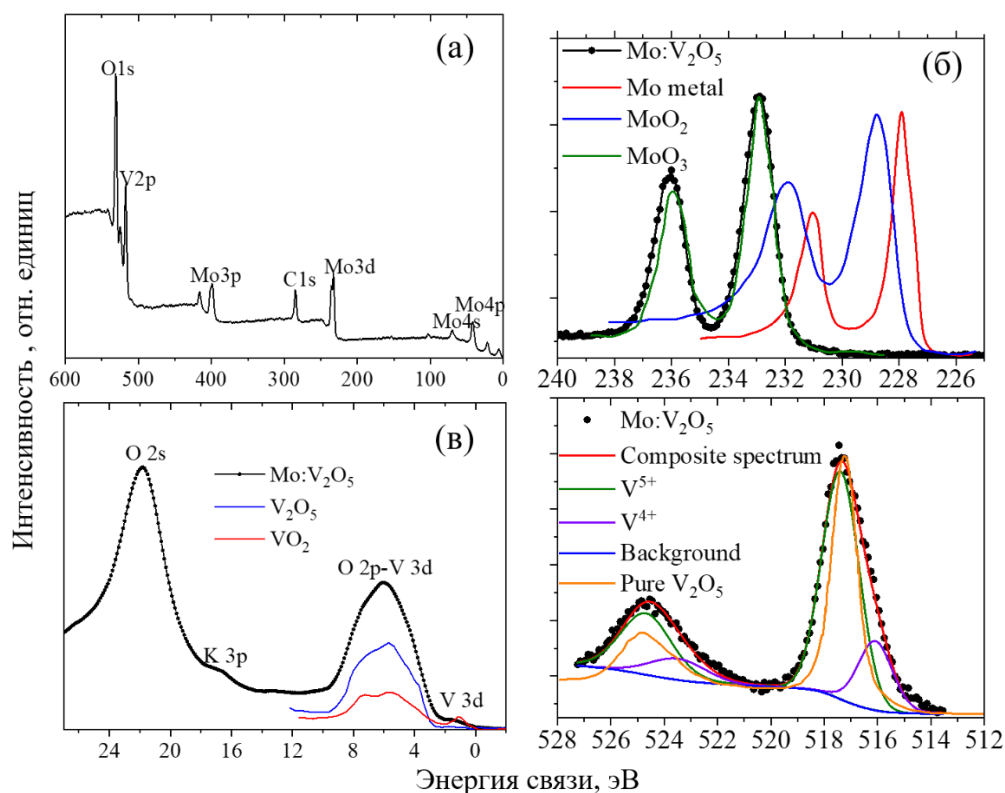
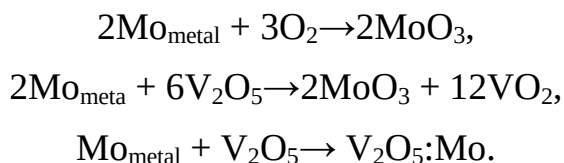


Рисунок 6.22 – РФЭС спектры  $V_2O_5$ , легированного Mo: (а) обзорный, (б) Mo 3d (верхняя панель) и V 2p (нижняя панель), (в) валентной зоны, спектры эталонов взяты из работ [407, 408, 409]

РФЭС спектр V 2p (рисунок 6.22б, нижняя панель) показывает, что легирующие атомы молибдена в  $V_2O_5$  приводят к образованию четырехвалентного ванадия. Отношение  $V^{5+}:V^{4+}$  было оценено как 5,9:1. Наличие вклада  $V^{4+}$  должно сопровождаться заполнением электронных состояний над потолком валентной зоны и уменьшением запрещенной зоны, что подтверждается РФЭС спектрами валентных зоны (рисунок 6.22в). На основе РФЭС можно оценить концентрацию молибдена, присутствующего в  $V_2O_5$ . Поскольку примеси Mo находятся в степени окисления 6+, можно предположить, что каждый атом примеси восстанавливает шесть окружающих атомов ванадия. Принимая во внимание соотношение  $V^{5+}:V^{4+}$ , найдено, что атомное соотношение V:Mo составляет 36:1, а фактическая концентрация Mo внутри  $V_2O_5$  составляет 0,4%, а большое количество молибдена в образце существует в виде  $MoO_3$ . Значение содержания Mo в  $V_2O_5$  было использовано для дальнейшего DFT моделирования. На рисунке 6.22в представлено

сравнение валентной зоны  $V_2O_5:Mo$  со спектром нелегированных соединений  $V_2O_5$  и  $VO_2$ . РФЭС исследования показывают, что дополнительная подполоса создается в запрещенной зоне. Отсутствие характерной для  $VO_2$  особенности около 8 эВ указывает на отсутствие фазы  $VO_2$  в образцах, что согласуется с результатами комбинационного рассеяния и рентгеновской дифракции.

Для выяснения атомной и электронной структуры  $V_2O_5:Mo$  было выполнено моделирование. На первом этапе сравнивалась энергетика трех возможных процессов, связанных с окислением молибдена:



Энтальпия образования определяется как разница между полными энергиями продуктов и реагентов. Для первых двух процессов рассчитанные значения энтальпии составляют  $-8,65$  и  $-4,62$  эВ/Мо соответственно. Поэтому второй процесс был исключен из рассмотрения, что согласуется с экспериментальными результатами.

Поскольку приведенный выше расчёт не дает информации о координации примеси Мо, необходимо учитывать при моделировании третьего процесса как стехиометрические, так и нестехиометрические дефекты. Для этого сравнивалась энергетика замещения атома ванадия и внедрения примеси Мо в тетраэдрическую пору между слоями  $V_2O_5$  (рисунок 6.23). Энтальпия образования дефекта замещения равна  $-1,15$  эВ/Мо. В случае дефекта внедрения энтальпия образования также отрицательна, и абсолютное значение энтальпии уменьшается с увеличением содержания Мо. Для одиночной примеси Мо на 36 атомов ванадия это значение равно  $-7,29$  эВ/Мо. Для соотношений V:Мо 18:1, 9:1 и 9:2 значения энтальпии образования на одну примесь Мо составляют  $-5,80$ ,  $-5,25$  и  $-3,86$  эВ, соответственно. На основании этих значений можно исключить дефекты замещения из дальнейшего рассмотрения. Поскольку внедрение молибдена в матрицу  $V_2O_5$  происходило одновременно с образованием  $MoO_3$ , необходимо учитывать энергетику обоих процессов. Оба процесса экзотермичны, но



величина энтальпии образования  $V_2O_5:Mo$  сравнима с энтальпией окисления молибдена только для самых малых концентраций. Этот результат качественно и количественно объясняет экспериментально определенное количество содержания  $Mo$  в  $V_2O_5$ .

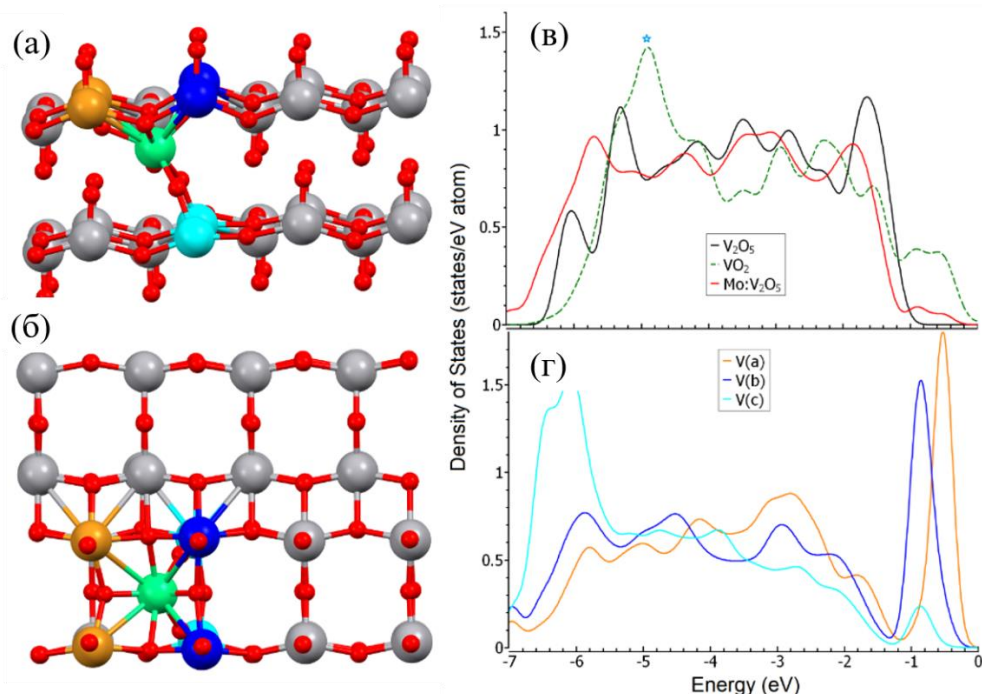


Рисунок 6.23 – Вид сбоку (а) и сверху (б) на сверхъячейку  $V_2O_5$  с примесью  $Mo$  в тетраэдрической поре для соотношения  $V^{5+}:V^{4+}$  6:1. Ионы кислорода показаны красным цветом, молибден – зеленым,  $V^{5+}$  – серым; три различных типа ионов ванадия, взаимодействующих с примесью  $Mo$ , показаны светло-коричневым, голубым и темно-синим цветом; (v) полные плотности состояний валентной зоны, (г) парциальные плотности состояний трех типов атомов ванадия, цвета кривых соответствуют атомам  $V$  на панели (б)

Следующим этапом исследований является расчет электронной структуры для полученной концентрации примесей  $Mo$  в матрице  $V_2O_5$ . Рассчитанная электронная структура  $V_2O_5:Mo$  (рисунок 6.23в) демонстрирует появление некоторых состояний выше потолка валентной зоны  $V_2O_5$ . Этот результат согласуется с экспериментальным спектром VB (рисунок 6.22в). Возникновение состояний над вершиной валентной зоны обусловлено восстановлением  $V^{5+}$  до  $V^{4+}$  за счет образования ковалентных связей  $Mo-O$ .

Такое восстановление переводит шесть атомов ванадия из состояния  $d^0$  в состояние  $d^1$ . Сильное кристаллическое поле, вызванное искажением решетки вокруг примеси Мо, приводит к локализации одиночного электрона в  $3d$ -оболочке. Эти локализованные электроны имеют отчетливые узкие пики плотности состояний (рисунок 6.23г). Шесть атомов  $V^{4+}$  можно разделить на три типа (рисунок 6.23б). Ближайшие к атомам молибдена, то есть V (a) и V (b), имеют пики  $d^1$  вблизи уровня Ферми. Отметим, что эти пики не совпадают и вызывают уширение этой части спектра, как это наблюдается в эксперименте (рисунок 6.22в). Для более удаленных атомов V (c) этот пик расположен в нижней части валентной зоны при 6,5 эВ. Поскольку эта область перекрывается полосами O  $2p$ , то невозможно увидеть вклад таких  $V^{4+}$  в экспериментальные спектры. Отметим, что появление  $V^{4+}$  не приводит к проявлению специфического пика  $VO_2$  при  $-5$  эВ.

Дифрактограмма плёнок  $V_2O_5$  имплантированных Ni и Co (рисунок 6.24) показывает пять пиков обусловленные кристаллическими плоскостями (001), (200), (400), (002) и (012) орторомбической фазы  $V_2O_5$  с симметрией  $Pmmn$ . Средний по всем направлениям размер кристаллитов  $166 \text{ \AA}$ . В исходных плёнках до имплантации отсутствуют фазы  $VO_2$  или  $V_2O_3$ . Стоит отметить, что имплантация Ni не приводит к значительным искажениям решетки, в то время как имплантация Co (рисунок 6.24б) приводит к появлению дополнительных особенностей пиков (001) и (002), что может свидетельствовать о начале образования фазы  $VO_2$ . Образование фаз  $MeO_x$  ( $Me = Co, Ni$ ) не отмечается.

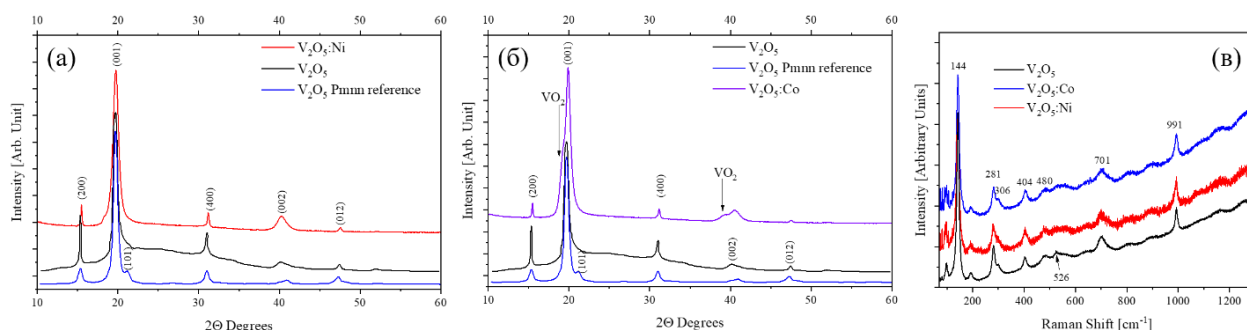


Рисунок 6.24 – XRD плёнки  $V_2O_5$  до и после имплантации Ni (a) и Co (б),  
(в) рамановские спектры



Отсутствие значительных изменений после имплантации и сохранение исходной решётки  $V_2O_5$  подтверждается и по данным рамановской спектроскопии (рисунок 6.24в). Отметим, что помимо пиков, характерных для  $V_2O_5$ , в спектрах также наблюдаются широкие максимумы, обусловленные, судя по всему, интерференцией вследствие нанесения плёнки на прозрачную стеклянную подложку. Кроме того, не только присутствие всех характерных пиков, но и сохранение их интенсивностей и ширины свидетельствует в пользу сохранения основных параметров решётки.

Следующим этапом было экспериментальное исследование РФЭС спектров систем  $V_2O_5:Ni$  и  $V_2O_5:Co$ . Обзорные спектры, представленные на рисунке 6.25а,б, не показали наличия каких-либо дополнительных линий, кроме компонентов пентоксида ванадия и легирующей примеси. Состав поверхности приведён в таблице 6.11.

V 2p спектры XPS (рисунок 6.25в,г) демонстрируют широкий пик с максимумом, соответствующим положению  $V_2O_5$ , что указывает на неизменность валентного состояния ванадия после легирования Ni и Co. В то же время из-за большой ширины линии нельзя исключить присутствие ионов  $V^{4+}$ . Проведенная аппроксимация с учётом наличия  $V^{5+}$  и  $V^{4+}$  свидетельствует о том, что в состоянии 4+ находятся почти 48 % ионов ванадия в случае Ni и 29,6 % в случае Co. Таким образом, несмотря на сохранение кристаллической структуры и дальнего порядка в плёнках после имплантации локальное окружение атомов ванадия в обоих случаях оказывается сильно искажено, что приводит к появлению значительного количества ионов  $V^{4+}$ , и может обуславливать появление новых состояний вблизи потолка валентной зоны.

С целью оценки изменения локальной атомной структуры проводились измерения основных уровней Ni 2p (рисунок 6.25д) и Co 2p (рисунок 6.25е). Спектры Ni 2p свидетельствуют, что примерно половина всех ионов Ni находится в состоянии 2+, в то время как вторая половина остаётся в металлическом состоянии. Схожая картина наблюдается и для кобальта,

однако в данном случае лишь 1/6 часть всех атомов кобальта составляют  $\text{Co}^0$ , остальные находятся в состоянии  $\text{Co}^{2+}$ .

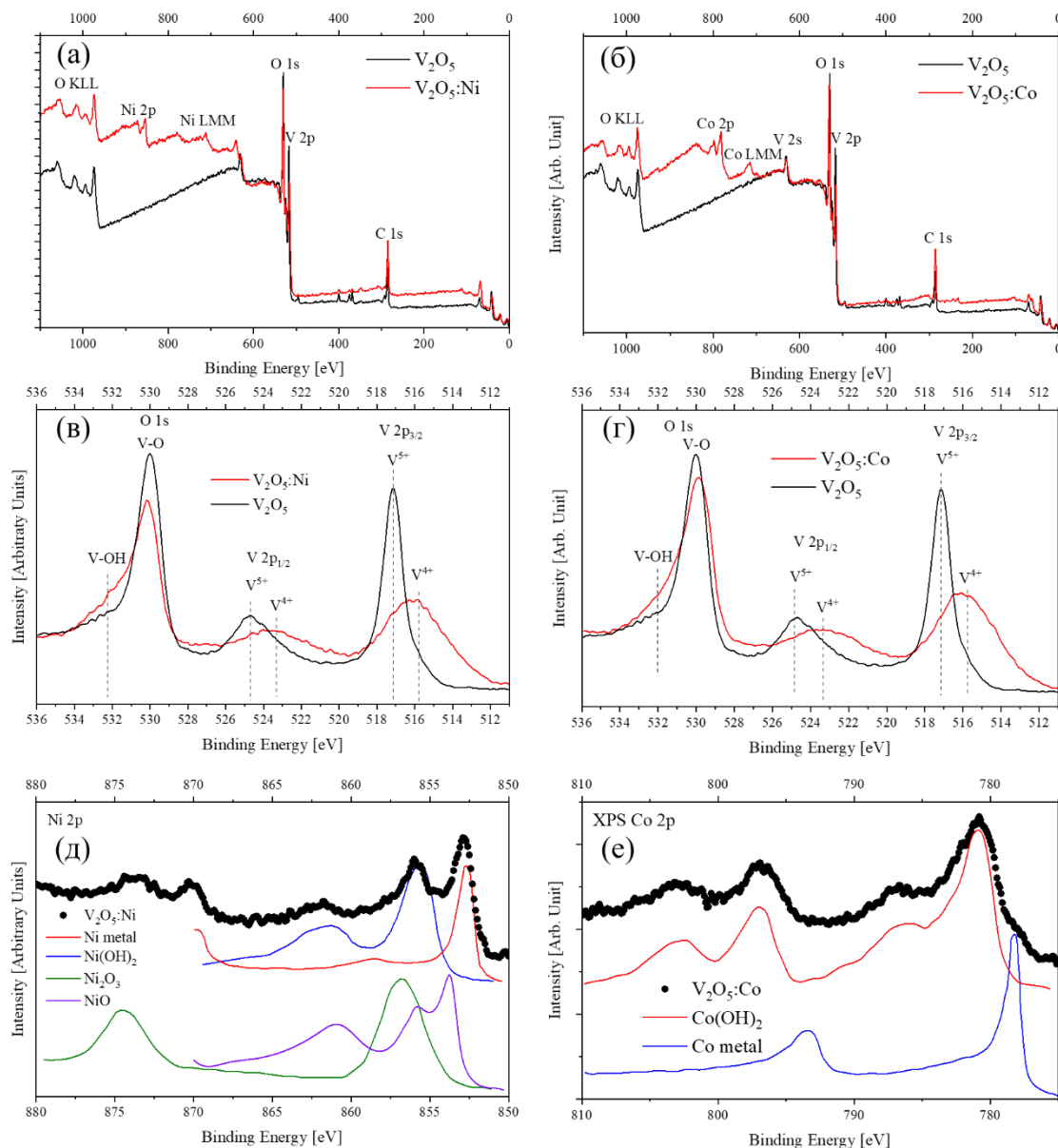


Рисунок 6.25 – РФЭС спектры плёнки  $\text{V}_2\text{O}_5$  до и после имплантации Ni (а, в, д) и Co (б, г, е): обзорные (а, б), V 2p и O 1s (в, г), Ni 2p (д), Co 2p (е)

Таблица 6.11 – Состав поверхности ион-имплантированного  $\text{V}_2\text{O}_5$  (в ат. %)

| Образец                          | С    | О    | V    | Примесь |
|----------------------------------|------|------|------|---------|
| $\text{V}_2\text{O}_5$           | 28,7 | 49,1 | 16,2 |         |
| $\text{V}_2\text{O}_5:\text{Ni}$ | 39   | 42   | 12   | 4,2     |
| $\text{V}_2\text{O}_5:\text{Co}$ | 35,7 | 45,3 | 12,8 | 5,9     |
| $\text{V}_2\text{O}_5:\text{Cu}$ | 24   | 53   | 17,4 | 5,1     |

Если предположить, что ионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  замещают один из атомов ванадия в кристаллической структуре, то для сохранения зарядовой нейтральности требуется появление вакансий кислорода, что также может приводить к увеличению количества ионов  $\text{V}^{4+}$ .

Так, зная атомные концентрации элементов допантов (таблица 6.11), можно подсчитать число атомов каждого сорта и вакансий, приходящихся на элементарную ячейку. Таким образом, примерно на 3-4 элементарные ванадия приходится один атом  $\text{Ni}^{2+}$  и один атом  $\text{Ni}^0$ , а также 1, 2 или 3 вакансии кислорода, расположенных в непосредственной близости от ионов  $\text{Ni}^{2+}$  для сохранения зарядовой нейтральности.

Кроме того, увеличение числа вакансий косвенно подтверждается спектром импульсной катодолюминесценции (рисунок 6.26а). После имплантации происходит заметное тушение основной линии, которая соответствует переходам с участием одиночных вакансий в кислородной подрешётке. Предполагаемое появление 2 и даже 3 вакансий кислорода в элементарной ячейке может приводить к снижению интенсивности.

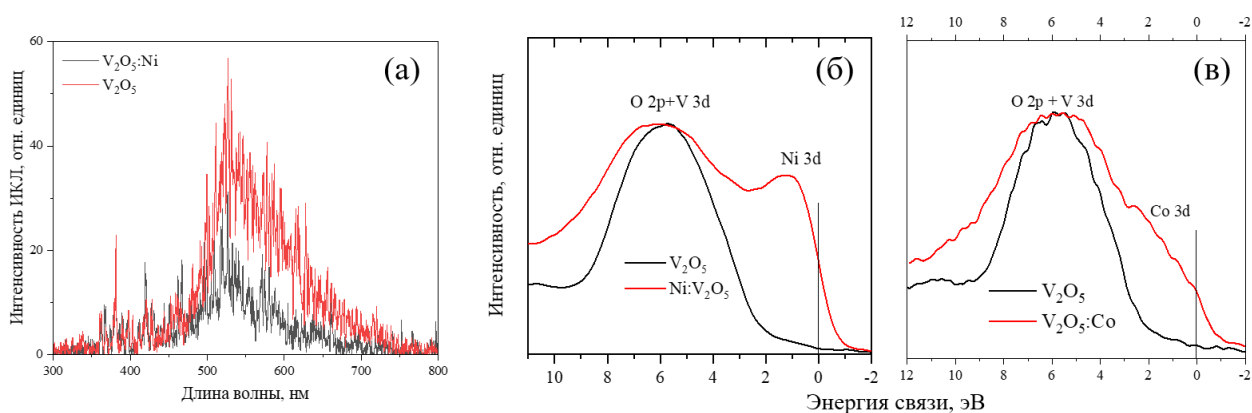


Рисунок 6.26 – (а) Спектры импульсной катодолюминесценции плёнки  $\text{V}_2\text{O}_5$  до и после имплантации Ni, РФЭС VB спектры для образцов с имплантацией Ni (б) и Co (в)

Присутствие в структуре  $\text{Ni}^0$  и  $\text{Co}^0$  должно приводить к появлению 3d-состояний указанных металлов вблизи потолка валентной зоны. Кроме того, как показано ранее [410], присутствие  $\text{V}^{4+}$  может также приводить к росту плотности состояний в указанной области. РФЭС спектр валентной зоны

$V_2O_5:Ni$  (рисунок 6.26б) и  $V_2O_5:Co$  (рисунок 6.26в) также демонстрирует появление дополнительных состояний вблизи потолка валентной зоны, которые могут быть связаны как с вкладом  $Me\ 3d$ -состояний, так и вклада от  $V^{4+}$ . Отметим, что в случае  $Ni$  плотность состояний вблизи края зоны оказывается значительно выше, чем в случае  $Co$ , что, по-видимому, обусловлено большим числом атомов  $Ni^0$ , чем  $Co^0$ . Кроме того, достаточно существенная интенсивность РФЭС вблизи края зоны позволяет предполагать существенный вклад состояний  $V^{4+}$  в данном случае.

Разительные изменения демонстрируют все данные в случае имплантации медью. На дифрактограмме образца  $V_2O_5:Cu$  (рисунок 6.27а) уже не фиксируется рефлексов, обусловленных  $V_2O_5$ . Основные пики обусловлены, возможно, формированием фазы  $Cu_{0,4}V_2O_5$  и присутствием  $VO_2$ . Также существенное изменение кристаллической структуры подтверждается и по данным рамановской спектроскопии (рисунок 6.27б).

При этом спектры основных уровней (рисунок 6.27г,д) имеют точно такое же поведение, как и в случае  $Co$  и  $Ni$ , а почти 37% ионов ванадия находятся в состоянии  $4+$ . Стоит также отметить, что значительная часть ионов меди осталась в не окисленном состоянии.

РФЭС спектр валентной зоны  $V_2O_5:Cu$  (рисунок 6.27е) также демонстрирует появление дополнительных структур в области 0–4 эВ. Основная особенность VB, наблюдаемая при 0–4 эВ, связана с вкладом  $3d$ -состояний  $Cu$ , перекрывающихся с  $O\ 2p$ -состояниями между 3,5 и 7,5 эВ, что характерно для металлической меди,  $CuO$  и купратов. Появление электронных состояний в запрещенной зоне  $V_2O_5$  в результате легирования медью имеет фундаментальное значение для электрохимических свойств исходного оксида, обеспечивая кардинальное улучшение его электропроводности. Таким образом несмотря на значительные изменения кристаллической структуры легирование  $Cu$  также может иметь положительный эффект с точки зрения электронной структуры.

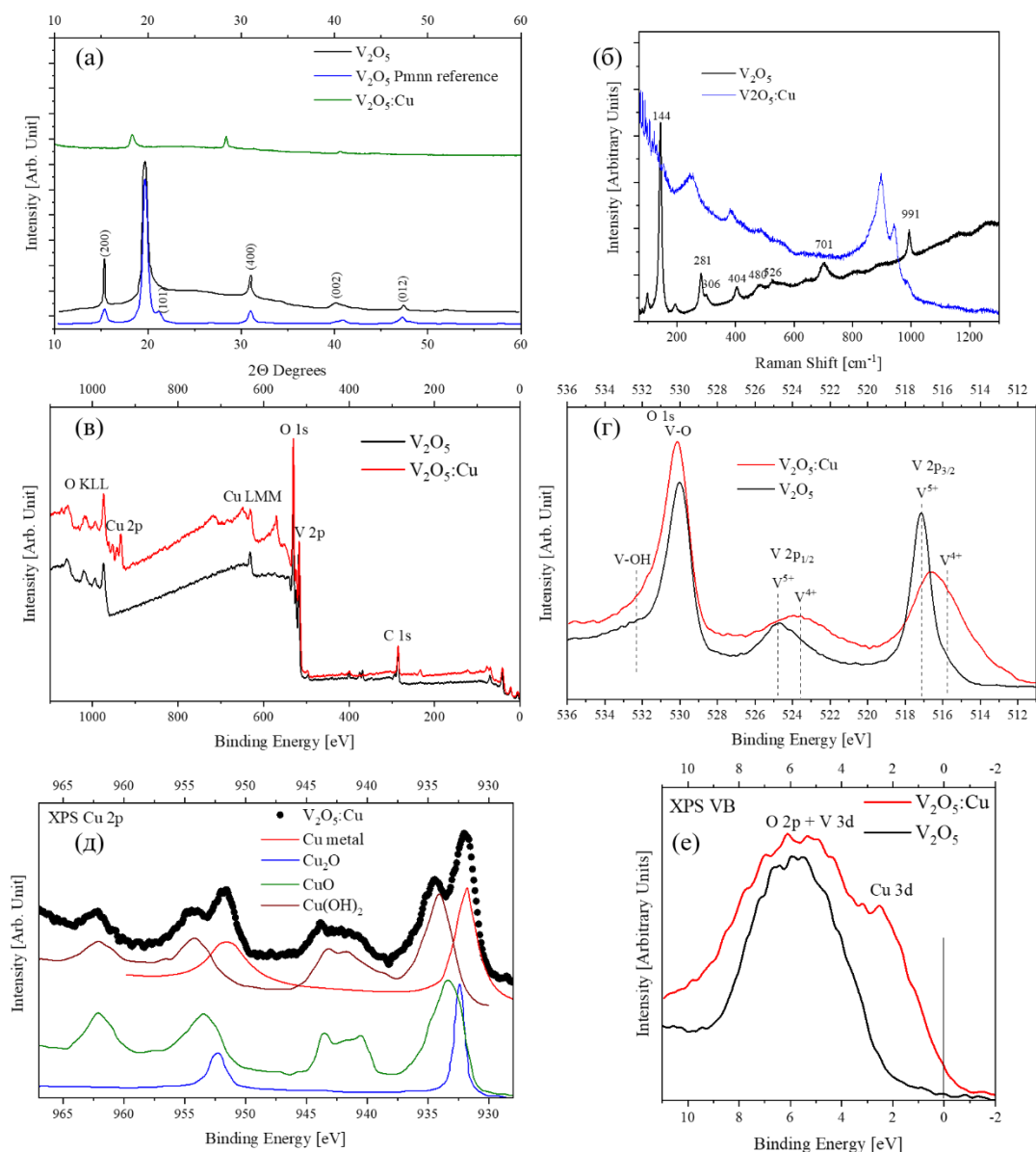


Рисунок 6.27 – (а) XRD  $Cu$ , (б) рамановские спектры, РФЭС спектры: (в) обзорные, (г) V 2p и O 1s, (д) Cu 2p, (е) VB плёнки  $V_2O_5$  до и после имплантации  $Cu$

#### 6.4 Объёмные и поверхностные дефекты в легированном $Bi_2Te_3$

Для моделирования примесей в  $Bi_2Te_3$  использовалась сверхъядейка  $Bi_2Te_3$  из 60 атомов, что обеспечивало достаточное расстояние между внедренными примесями. Рассчитаны энергии образования четырех возможных комбинаций примесных дефектов: примесный ион замещающий висмут (1S, рисунок 6.28а), комбинация примеси замещения и примеси, внедренной в междоузельное пространство (S+I, рисунок 6.28б), комбинация

из двух замещающих и одной междоузельной примесей ( $2S+I$ , рисунок 6.28в) и конфигурации, полученной добавлением двух примесных междоузельных атомов к предыдущей конфигурации ( $2S+3I$ , рисунок 6.28г).

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  имеет структуру тетрадимита, в котором атомы обладают октаэдрической координацией. Таким образом, атомы переходных металлов при встраивании в решетку тетрадимита могут существовать в различной степени окисления ( $2+$ ;  $4+$ ;  $6+$ ). А особенности химической связи, в которой учувствуют не только гибридные  $p$ -орбитали, но и  $d$ -орбитали, сказываются на спин-орбитальном взаимодействии. Относительно сложная структура тетрадимита обладает множеством структурных и химических факторов, которые можно изменять. При введении в решетку примесных атомов могут формироваться еще более комплексные структурные конфигурации, и как следствие, у материала появятся совершенно новые и неожиданные электронные свойства. В данном параграфе рассмотрены тонкие пленки  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  имплантированные  $3d$ -ионами (Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Следует отметить, что из-за перекрытия энергий связи Cr  $2p$  и Te  $3d$  РФЭС спектры не измерялись.

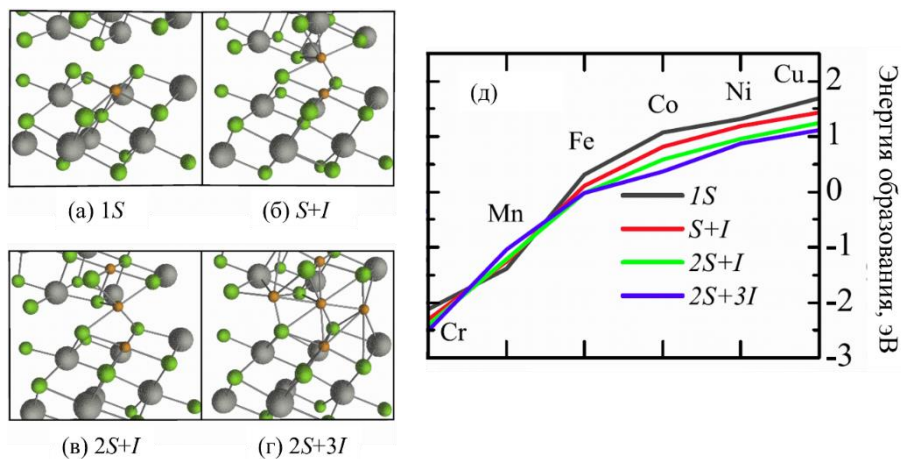


Рисунок 6.28 – Четыре дефектные структуры, для которых были рассчитаны энергии образования в кристаллической решетке  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (а, б, в, г). Атомы висмута отображаются серым цветом, теллур зеленым, а примеси переходного металла оранжевым. Результаты расчета энергий формирования дефектов в матрице  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при легировании Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu (д)

На рисунке 6.29 представлены РФЭС спектры  $2p$  уровней легирующих примесей в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Согласно экспериментальным данным в спектре каждого легирующего атома, кроме Mn, имеется вклад от металлической фазы каждого элемента.

Полученные данные согласуются с теоретическими, из которых следовало, что наиболее вероятными типами дефектов в решетке  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  являются структурные нарушения  $2S+3I$  и  $2S+I$  (рисунок 6.28д). Указанные дефекты формируются примесными ионами, которые замещают две близко расположенные катионные позиции ( $2S$ ), а также занимают одну ( $I$ ) или три ( $3I$ ) соседние междоузельные позиции, так, что между ними возможно возникновение химической связи. При этом чем тяжелее  $3d$ -ион тем выше вероятность появления указанных типов дефектов. Действительно, после ионного облучения в структуре  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  наблюдается появление металлических кластеров из примесных атомов. С другой стороны, каждый легированный образец также содержит ионизированные легирующие примеси, которые находятся в решетке  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , и которые не образуют металлические кластеры.

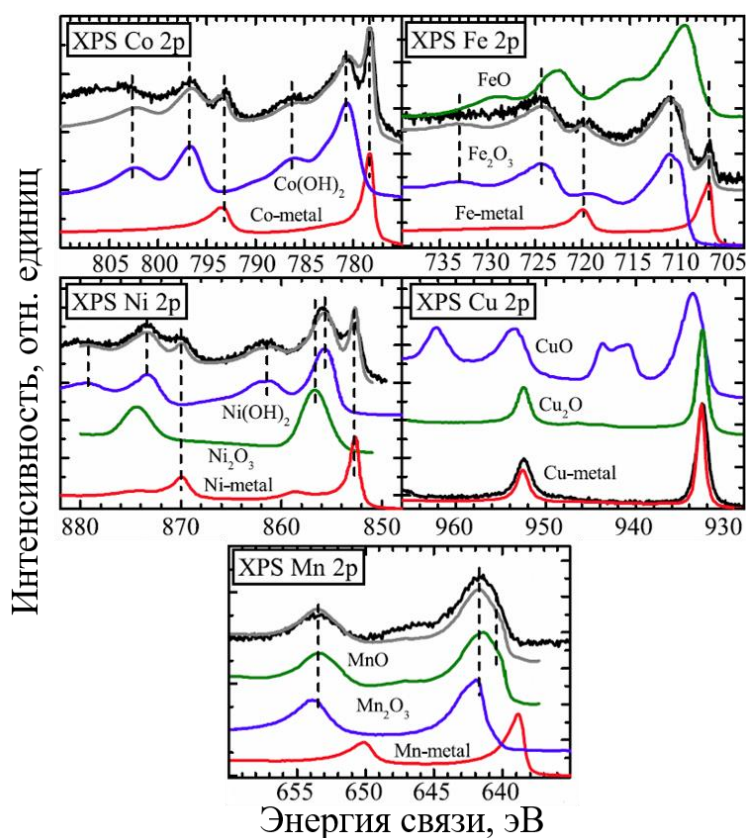


Рисунок 6.29 – РФЭС спектры  $\text{Me } 2p$  в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Me}$  ( $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ )

Для того чтобы оценить степени окисления каждого металла проведена нормализация экспериментальных РФЭС спектров легированных образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , эталонов чистых металлов и оксидов металлов. Результаты линейной комбинации спектров представлены в таблице 6.12. Из всех типов легирующий ионов интерес представляет марганец, который, как показал анализ, находится в структуре  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в основном в виде  $\text{Mn}^{2+}$  (88 %) и не образует металлические связи. Это означает, что при имплантации  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ионами Mn основным типом дефекта является гетеровалентное катионное замещение ( $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ ). Стоит отметить, что теоретические расчеты также говорят в пользу этого. Марганец – это легирующая примесь, для которой энергия образования дефекта в виде катионного замещения (1S) характеризуется наименьшим значением, что позволяет считать указанный тип дефекта наиболее вероятным (рисунок 6.28д).

Таблица 6.12 – Результаты аппроксимации экспериментальных РФЭС спектров компонентами, представляющими собой чистые металлы и оксиды с различной степенью окисления

| Допант | 0 (металл) | 2+ | 3+ |
|--------|------------|----|----|
| Mn     | 0          | 88 | 12 |
| Fe     | 25         | 0  | 75 |
| Co     | 46         | 54 | 0  |
| Ni     | 30         | 68 | 2  |
| Cu     | 100        | 0  | 0  |

В целом расчеты энергий формирования дефектов согласуются с экспериментальными результатами РФЭС для всех легирующих примесей с разницей в энергиях образования 1S и 2S+3I, соответствующих вероятности образования металлических кластеров. Т.е. металлические кластеры образуются, когда кластерные дефекты 2S+3I являются более выгодными по



энергии, чем 1S дефекты. Верно и обратное, как показано в случае с марганцем.

### **Поглощение и излучение рентгеновских лучей**

Дальнейшие рентгеновские измерения дополняющие результаты РФЭС, показаны на рисунке 6.30. В сочетании с расчетами кристаллического поля эти измерения можно использовать для определения локальной симметрии ионов легирующей примеси, а также их степени окисления. Параметры, полученные в расчёте, можно использовать для получения реальных физических результатов. Еще одно важное отличие, которое следует учитывать, заключается в том, что измерения XAS проводились как в режиме TEY, чувствительном только к первым  $\approx 5$  нм поверхности образца, так и в более чувствительном к объему PFY. Измерения XES являются объемно-чувствительными ( $\approx 100$  нм).

Поскольку каждая степень окисления для каждого атома 3d-металла имеет совершенно разную форму, даже сравнение со спектрами эталонов может определить валентность иона. В каждом случае расчет (розовый) проводился для первичной степени окисления, найденной по данным РФЭС. В целом расчёты удовлетворительно согласуются с экспериментальными спектрами, несмотря на наличие некоторой доли примеси в металлическом состоянии в каждом образце. Это связано с тем, что спектры поглощения для чистых металлов довольно широки и невыразительны, при этом спектры от металлических состояний ещё и накладываются на спектры окисленных атомов переходных металлов. Ниже приводится последовательное обсуждение для каждой легирующей примеси, а также некоторые небольшие исключения из приведенных выше общих утверждений.

### **Кобальт**

В случае кобальта (рисунок 6.30b,e), имеющего высокий процент металлической связи, согласие расчета с экспериментом наименее удовлетворительное (из-за большого вклада металла Co). Несмотря на это, все еще можно увидеть резкие особенности, характерные для  $\text{Co}^{2+}$ , поверх металлического сигнала в режимах TEY и PFY. Различия между этими двумя

спектрами показывают, что кобальт в объеме образца склонен к металлическому состоянию, тогда как на поверхности он все еще в основном находится в состоянии  $2+$ . Из согласия с расчетом можно сделать вывод, что кобальт в окисленном состоянии находится в почти идеальной октаэдрической координации ( $10Dq = 0,9$  эВ,  $Ds = Dt = 0$ ).

### Хром

Аналогичный анализ между поверхностью и более глубокой объемной средой также может быть проведен для других примесей. В случае хрома атомы легирующей примеси фактически находятся только на поверхности и вообще не включаются в решетку матрицы во время процесса ионной имплантации. Есть два доказательства, подтверждающих это: отсутствие какого-либо значимого сигнала PFY (рисунок 6.30с); XES имел на порядок меньше импульсов в секунду для Cr по сравнению с другими образцами (поэтому на рисунке 6.30f показано только одно измерение с возбуждением в положении А). В обоих случаях вполне вероятно, что излучаемые фотоны почти полностью происходят из тонкого поверхностного слоя (в котором  $\text{Cr}^{3+}$  хорошо внедряется в позицию замещения).

Судя по сильному сигналу TEY, поверхность содержит ионы  $\text{Cr}^{3+}$  в слегка искривленном октаэдрическом окружении (параметры кристаллического поля приведены в таблице 6.13). Таким образом, обнаружена большая разница в окружении атомов Cr в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Атомы Cr оказываются в степени окисления  $3+$  и октаэдрическом окружении на поверхности, но не встраиваются в объём кристаллической решетки. Отсутствие объемного Cr, возможно, можно объяснить его небольшим ионным радиусом, поскольку он меньше, чем другие используемые примеси переходных металлов, ему может быть трудно найти энергетически выгодное состояние, в котором он может находиться, и он вытесняется из решетки.

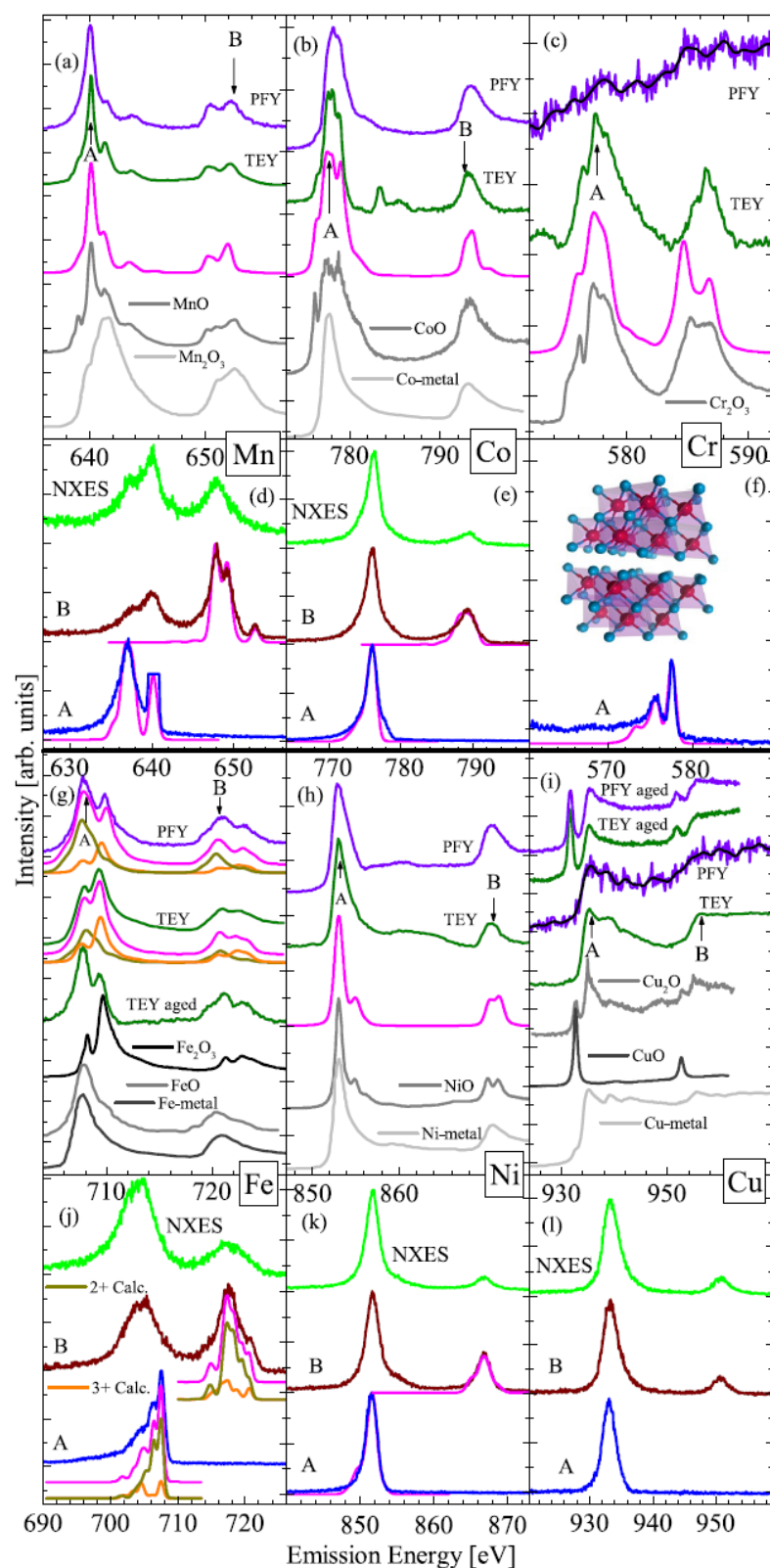


Рисунок 6.30 – Поглощение и излучение рентгеновских лучей на *L*-краях переходного металла и расчетные спектры (розовый); спектры XAS (a-c, g-i)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Me}$ , (d-f, j-l) спектры XES; на панели (g) расчеты показаны оранжевым и темно-желтым цветом, а вих линейная сумма – розовым цветом

Таблица 6.13 – Параметры кристаллического поля,  $\beta$  соответствует масштабированию интегралов Слэтера

| Допант           | $10Dq$ , эВ | $Ds$ , эВ | $Dt$ , эВ | $\beta$ |
|------------------|-------------|-----------|-----------|---------|
| Cr               | 1,65        | -0,05     | -0,05     | 0,75    |
| Mn               | 0,6         | 0         | 0         | 0,72    |
| Fe <sup>2+</sup> | 1,0         | 0         | 0         | 0,70    |
| Fe <sup>3+</sup> | 1,6         | -0,02     | -0,02     | 0,60    |
| Co               | 0,9         | 0         | 0         | 0,75    |
| Ni               | 1,3         | 0         | 0         | 0,75    |

### Никель

Легирование никелем очень похоже на легирование кобальтом в том, что значительная часть атомов легирующей примеси предпочитает образовывать металлические кластеры. Однако в этом случае TEY и PFY для Ni (рисунок 6.30h) показывают почти идентичные результаты, причем спектры представляют собой смесь спектров Ni-металла и NiO, что согласуется с данными РФЭС. То есть присутствует значительная доля кластеров металлического Ni. Основным вывод здесь заключается в том, что нет никакой разницы между поверхностным и объемным внедрением Ni, в обоих случаях были получены фактически идентичные результаты.

### Марганец

Наиболее стабильной добавкой является марганец. В этом случае все результаты DFT, РФЭС, TEY и PFY подтверждают один и тот же вывод: Mn<sup>2+</sup> интегрируется в решетку в октаэдрических позициях замещения, однако в условиях значительно меньшей силы кристаллического поля по сравнению с MnO (которая составляет 1,0 эВ [411]). Это связано с более обширным пространственным окружением ионов Mn в исследуемой системе, обеспечивающим ослабление кристаллического поля. Ранее было показано, что чистый Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, легированный Mn, имеют заметно различающиеся проводящие свойства [412]. Данное различие не может быть связано с присутствием металлического Mn, и, согласно работе [412], нет

необходимости привлекать какие-либо специфические поверхностные состояния для объяснения проводимости легированного образца. Фактически, при включении Mn в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  как поверхностные, так и объёмные области материала реагируют одинаково, а любые топологические различия должны быть следствием свойств самого хост-материала.

### **Медь**

Обнаружено, что медь со временем претерпевает трансформацию в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Первоначально было обнаружено, что она находится в чисто металлическом состоянии; это было подтверждено измерениями РФЭС, а также TEY и PFY (рисунок 6.30i). Однако при воздействии атмосферных условий в течение одного года значительная часть металлических кластеров превратилась в ионы  $2+$ . Можно исключить простое окисление и образование  $\text{CuO}$ , поскольку в объеме образца также наблюдаются те же явления, а воздействие воздуха на большую часть образца незначительно. Кроме того, окисление поверхности обычно происходит в течение всего лишь нескольких минут [413], и первоначальные измерения РФЭС и XAS не показали никаких признаков этого (после того, как образцы уже подвергались воздействию воздуха в течение нескольких месяцев). Следовательно, можно заключить, что объёмные и поверхностные свойства легирующих примесей Cu в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  фактически идентичны, более того, они одинаково стареют и изменяются, и что при ионной имплантации не существует особых поверхностных состояний для ионов Cu. Отметим, что в спектрах меди нет тонкой мультиплетной структуры из-за ее полной  $3d$ -оболочки, поэтому расчеты не дают дополнительной информации в этом конкретном случае.

### **Железо**

Наконец, железо представляет собой наиболее сложный случай, поскольку необходимо было использовать комбинацию степеней окисления как на поверхности, так и в объеме. Однако соотношение ионов  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$  на поверхности и в объеме материала сильно различается. Сначала рассмотрим TEY на рисунке 6.30g и сравним его с РФЭС на рисунке 6.29. Видно, что есть некоторые противоречивые результаты. Рассмотрим дальнейшие измерения

XAS, выполненные через год после первоначальных, чтобы показать, что поверхность подвергается медленному процессу старения. Первоначально результаты РФЭС показали, что поверхность содержит 75%  $\text{Fe}^{3+}$  и 25% металлического Fe (таблица 6.12). Затем, после шестимесячного старения, измерения TEУ показывают, что это соотношение упало примерно до 58%  $\text{Fe}^{3+}$ , тогда как оставшиеся 42% можно классифицировать как  $\text{Fe}^{2+}$ . Это видно из расчетов линейной суммы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  на рисунке 6.30g. Чтобы проверить воспроизводимость, еще через год были проведены дальнейшие измерения TEУ, и они однозначно показывают, что железо на поверхности образца почти полностью стало  $3+$ . Таким образом, показано, что поверхность  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  обеспечивает медленную трансформацию степени окисления атомов Fe в сторону  $3+$  при наличии достаточного времени.

Интересно то, что объем  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  реагирует совершенно противоположно его поверхности. В этом случае объемно-чувствительные измерения РФУ, проведенные с интервалом в 18 месяцев, не показывают никаких изменений. Обнаружено, что в отличие от поверхности именно ионы  $\text{Fe}^{2+}$  гораздо более склонны находиться в объеме. Чтобы проиллюстрировать это, был проведен аналогичный анализ. Расчеты показывают, что соотношение  $2+:3+$  в объеме составляет 60:40. Кажется очевидным, что в случае примесей железа в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  поверхностные состояния сильно отличаются от состояний в объеме и подвергаются другим механизмам внедрения, а также различным эффектам старения.

## **6.5 Структурные дефекты в ионно-имплантированных нитридах**

### **6.5.1 Состояние примесных $3d$ -металлов в GaN**

Нитрид галлия также является одним из широко исследуемых полупроводников. В связи с чем представляется актуальным исследовать зарядовые состояния и локальное окружение атомов примесных  $3d$ -элементов. На рисунке 6.31 показаны основные РФЭС спектры ионно-имплантированных образцов GaN, а также для сравнения спектры соответствующих чистых металлов. Из представленных данных можно сделать вывод о появлении после

ионной имплантации в структуре GaN дефектов в виде катионных замещений ( $Me \rightarrow Ga$ ) и междоузельных ионов. Стоит отметить, что в спектрах  $Me\ 2p$  GaN, легированного Co, Ni и Cu, наблюдается только один ряд линий, близкий к спектру чистых металлов. Это означает, что в этом случае катионное замещение менее благоприятно, а образование связей  $Me-N$  маловероятно. Возможно, что по этой причине образование нитридов Co, Ni и Cu затруднено.

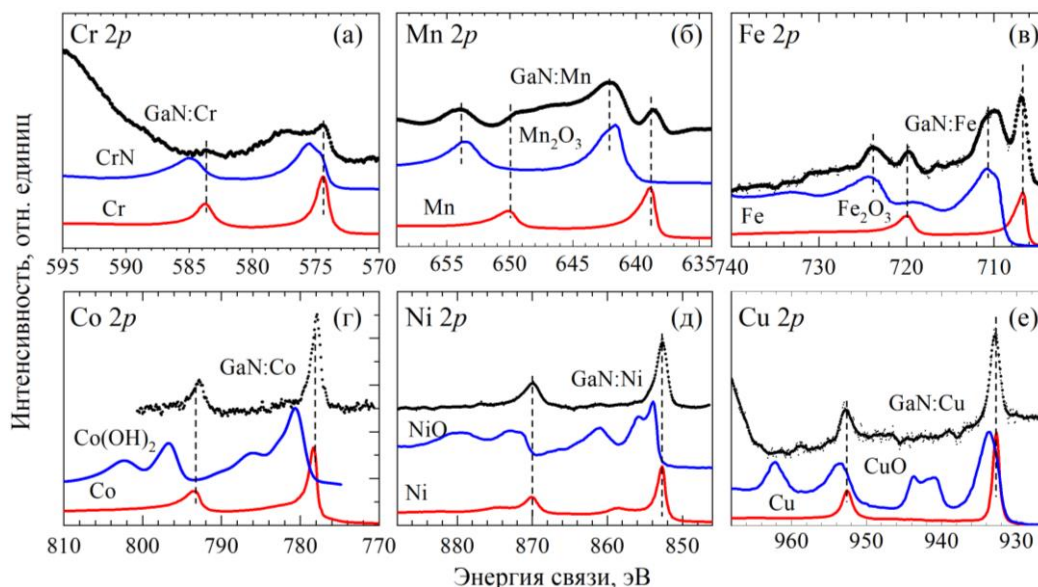


Рисунок 6.31 – РФЭС спектры  $Me\ 2p$  в GaN:Me, где  $Me = Cr$  (а), Mn (б), Fe (в), Co (г), Ni (д) и Cu(е)

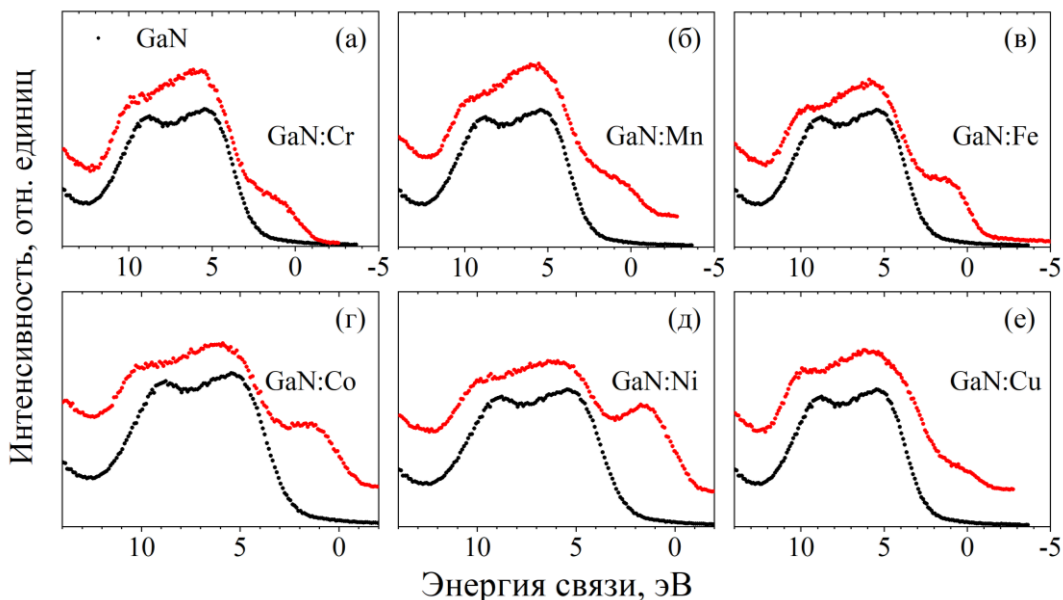


Рисунок 6.32 – РФЭС спектры валентных полос GaN:Me ( $Me = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ ), а также черным цветом показан спектр для необлученного GaN

Эти результаты согласуются с измерениями РФЭС спектров валентных зон (рисунок 6.32), на которых во всех случаях присутствуют дополнительные низкоэнергетические подзоны (0-3 эВ). Они отсутствуют в спектре нелегированного нитрида галлия и поэтому могут быть отнесены к металлическим кластерам в ионно-облученных образцах.

### 6.5.2 Покрытия *h*-BN, имплантированные ионами Ni

В отличие от полуметаллического графена, гексагональный нитрид бора (*h*-BN) является широкозонным полупроводником [414], что делает его удобным диэлектрическим материалом для различных электронных устройств [415]. В последнее время большое количество теоретических и экспериментальных исследований направлено на определение роли легирующих примесей в слое *h*-BN [416, 417]. В связи с этим в настоящем параграфе с учётом опыта применения РФЭС для исследования легирующих примесей предпринято исследование электронной структуры легированного никелем гексагонального нитрида бора (*h*-BN:Ni), включающее численные расчеты DFT в приближении когерентного потенциала (CPA) и измерения РФЭС основных уровней и валентной зоны.

При оценке содержания Ni в ионно-имплантированном слое *h*-BN использовалось обычное предположение, что длина свободного пробега имплантированных ионов является случайной величиной, распределенной по нормальному закону (закон Гаусса) [418]. В этом случае максимальная концентрация имплантируемого элемента  $N_{max}$  определяется соотношением:

$$N_{max} = \frac{D}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p^2}, \quad (6.4)$$

где  $D$  – флюенс или интегральная доза облучения,  $\Delta R_p$  – продольный разброс среднего прогнозируемого диапазона  $R_p$ , который соответствует расстоянию от поверхности до максимального распределения концентрации примеси.

Расчет с использованием программы SRIM дает значение  $\Delta R_p \sim 50$  нм, в этом случае максимальная концентрация никеля составляет  $8 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup>. Атомная плотность *h*-BN составляет около  $1,15 \cdot 10^{23}$  см<sup>-3</sup>, поэтому концентрация никеля в максимуме распределения составляет 7%. В



действительности при больших дозах облучения вследствие эффекта ионного распыления профиль распределения примеси трансформируется: концентрация ионов внедрения вблизи поверхности может увеличиваться до максимума. Ввиду невозможности точного определения содержания примесей в приповерхностном слое в расчетах использовалось некоторое промежуточное значение между нулевой и максимальной концентрацией никеля, равной 2,5%.

На рисунке 6.33 приведены РФЭС спектры исходного и легированного никелем образцов *h*-BN. Как видно из спектра легированного образца, наряду с линиями из *h*-BN (N 1s и B 1s), а также с примесями (C 1s, O 1s) были зарегистрированы линии легирующей примеси (Ni LMM и Ni 2p), что указывает на то, что примесные атомы никеля входят в *h*-BN.

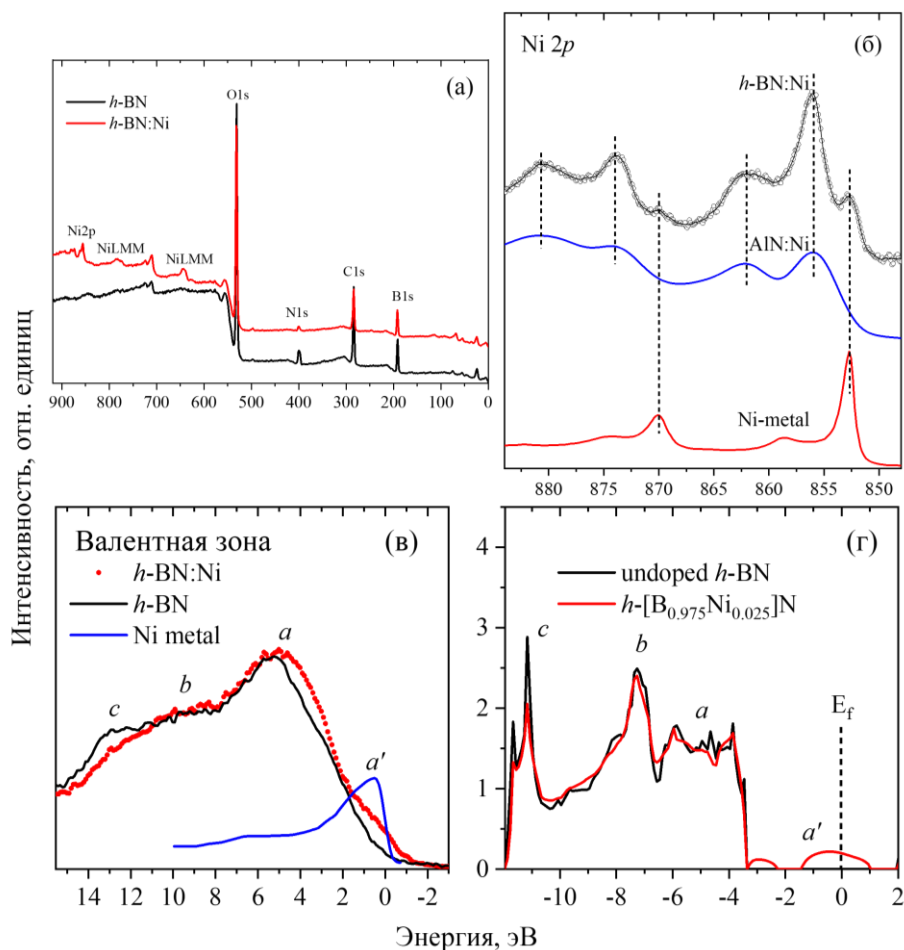


Рисунок 6.33 –РФЭС спектры образцов исходного *h*-BN и легированного ионами Ni (*h*-BN:Ni): (а) обзорные, (б) Ni 2p, (в) валентной зоны и (г) полная плотность состояний нелегированного и легированного никелем *h*-BN

РФЭС спектр Ni 2*p* для легированного никелем *h*-BN представлен на рисунке 6.33б. Его сравнение со спектрами эталонных образцов показывает хорошее согласие между энергиями связи основных пиков и энергий в пиках соединения AlN:Ni. Это дает основание сделать вывод о формировании связей Ni–N в легированном *h*-BN. С другой стороны, в спектре легированного нитрида бора наблюдался дополнительный пик при энергии 852,7 эВ, совпадающий по энергетическому положению со спектром металлического никеля. Таким образом, можно сделать вывод, что легирование гексагонального нитрида бора, наряду с образованием связей Ni–N, приводит к образованию связей Ni–Ni.

Этот вывод подтверждается измерениями спектров РФЭС валентной зоны, показанными на рисунке 6.33в, которые дают экспериментальную информацию о распределении полной плотности состояний в валентной зоне. Из этих спектров видно, что легирование *h*-BN никелем приводит к появлению дополнительного элемента структуры *a'*, который по энергетическому положению совпадает со спектром валентной полосы металлического никеля. Это указывает на то, что при легировании никеля 3*d* состояния Ni появляются в запрещенной зоне гексагонального нитрида бора.

Результаты численных расчетов для *h*-BN и *h*-[B<sub>0.975</sub>Ni<sub>0.025</sub>]N показаны на рисунке 6.33г. Их сравнение с экспериментальными спектрами РФЭС показывает, что основная структура валентных спектров имеет максимумы *a*, *b* и *c*, которые хорошо воспроизводятся в теоретическом расчете. Расчеты парциальных плотностей состояний методом DFT-CPA показывают, что эти максимумы в основном формируются гибридными состояниями В 2*p* и N 2*p*. Как показывает моделирование, введение никеля в решетку *h*-BN приводит к появлению дополнительных 3*d* состояний Ni в запрещенной зоне.

## 6.6 Выводы по главе 6

1. После ионного облучения почти во всех образцах отмечено внедрение примеси в междоузлие и наблюдаются эффекты взаимодействия между дефектами такого типа. В основных РФЭС спектрах примесных ионов

многих образцов проявляются металлические связи, т.е. происходит образование кластеров. Согласно расчетам, металлические кластеры образуются, когда энергия образования междоузельных дефектов оказывается меньше, чем энергия образования структурных дефектов. Указанная ситуация реализуется практически для всех использованных ионов во всех исследуемых материалах. При легировании  $3d$  ионами возможно также формирование структурных дефектов в виде катионных замещений. Подобная ситуация также проявляется практически во всех образцах.

2. Отдельного рассмотрения заслуживают случаи, в которых не проявляются оба типа дефектов. Так в  $\text{SnO}_2$  при имплантации Mn и Co наблюдаются структурные дефекты в виде гетеровалентных катионных замещений  $[\text{Mn}^{2+}(\text{Co}^{2+}) \rightarrow \text{Sn}^{4+}]$ , при этом металлические кластеры не образуются. В структуре  $\text{In}_2\text{O}_3$  легированном Mn и Fe также отсутствуют кластеры, а происходит изовалентное  $[\text{Mn}^{3+}(\text{Fe}^{3+}) \rightarrow \text{In}^{3+}]$  и гетеровалентное катионное замещение  $[\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{In}^{3+}]$ . В решетке  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ионы марганца участвуют только в катионном замещении. После имплантации Mn, как правило, металлические кластеры не формируются. Согласно расчетам, указанная особенность может быть связана с относительной легкостью ионов марганца. Таким образом, имплантация полупроводниковых материалов  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ионами марганца приводит к созданию только лишь структурных дефектов в виде катионных замещений.

3. Введение примесей Ni, Co, Cu в  $\text{V}_2\text{O}_5$  приводит к образованию существенного числа кислородных вакансий вследствие замещения  $[\text{Ni}^{2+}(\text{Co}^{2+}) \rightarrow \text{V}^{5+}]$ . С одной стороны, кислородные вакансии способствуют агрегации атомов примесей и образованию связей  $\text{Me}-\text{Me}$ . С другой стороны, появляется существенное число ионов  $\text{V}^{4+}$ , что ведёт к заполнению состояний вблизи потолка валентной зоны.

4. Напротив, в структуре GaN после имплантации все примесные  $3d$  ионы (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) участвуют в формировании металлических кластеров. Это означает, что в этом случае катионное замещение не является энергетически выгодным и делает образование связей  $\text{Me}-\text{N}$  маловероятным.

Возможно, что по этой причине образование нитридов Co, Ni и Cu затруднено. Тем не менее, в GaN катионное замещение происходит после легирования ионами марганца и железа. Характерно, что введение никеля в решетку гексагонального нитрида бора приводит к появлению двух типов связей Ni–N и Ni–Ni. Т.е. имплантированные ионы Ni способны замещать в структуре BN атомы бора.

5. В целом метод ионного легирования может быть использован для создания равновесного катионного замещения  $3d$ -допантов в широкозонных тонкопленочных полупроводниках. Однако, целенаправленный синтез допированных полупроводниковых зарядово-транспортных слоёв возможен для ограниченного набора матриц и  $3d$  ионов и потребует подбора оптимальных режимов ионной имплантации.

6. Интерес также представляют собой и квантовые точки  $\text{SnO}_2$  легированные одним или несколькими типами  $3d$  ионов одновременно. Показано образование множественных  $\text{Mn}_x\text{O}_y$ -подобных кластеров в исследованных квантовых точках. Локальные конфигурации примесей Mn зависят от концентрации Mn и наличия кислородных вакансий. Полученные результаты также убедительно показывают, что в случае солегированного Co и Zn  $\text{SnO}_2$  локальная атомная структура вблизи примесных атомов сильно искажается кислородными вакансиями, образующимися при встраивании в решётку  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  вместо  $\text{Sn}^{4+}$ . Кроме того, наличие содопанта со строго ограниченным числом степеней окисления типа Zn(II) и Co(II) обеспечивает уменьшение количества возможных конфигураций дефектов, а также предотвращает появление металлической фазы кобальта.

Результаты, представленные в главе 6, изложены в работах [410, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426]. Лично автором или при его непосредственном участии выполнены измерения спектров РФЭС, оптического поглощения, люминесцентной спектроскопии, XRD. Синтез тонких плёнок и ионная имплантация выполнены с параметрами, определёнными лично автором. Синхротронные спектры получены группой Мувеса с участием научного консультанта.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Обнаружено, что химический сдвиг в перовскитах  $APbX_3$  заметно меньше, чем в  $PbX_2$ , тогда как химический сдвиг в  $ASnX_3$  практически такой же, как у  $SnX_2$ . Результаты подтверждают предсказание метавалентной связи в галогенидных перовскитах, а также предполагают, что реальные эффекты (в частности, галогенидные вакансии) имеют тенденцию увеличивать металлический характер связи  $Pb-X$  в  $APbX_3$  и ковалентный характер связи  $Sn-X$  в  $ASnX_3$ .

2. Развита метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для определения устойчивости гибридных перовскитов типа  $APbX_3$  и  $A_3B_2X_9$  к нагреву и облучению видимым светом. Установлено, что измерения тонкой структуры, энергетического положения и относительной интенсивности РФЭС спектров основных уровней и валентных полос позволяют контролировать разложение органических катионов и формирование структурных дефектов, ответственных за деградацию гибридных перовскитов. Экспериментально подтвержден предсказанный метавалентный характер химической связи в галогенидных перовскитах, т.е. промежуточный между металлической и ковалентной связью, объясняющий механизм деградации при воздействии температуры и облучения видимым светом и формирование конечных продуктов разложения.

3. Впервые предложен РФЭС метод идентификации структурных дефектов в перовскитах, связанных присутствием галогенидных вакансий и формированием некоординированного свинца ( $Pb^{2+}$ ). Установлена возможность пассивации этих дефектов не только введением органических молекул, но также путем допирования щелочноземельными и благородными металлами.

4. РФЭС визуализация температурной зависимости фотохимической деградации гибридных перовскитов позволила обнаружить эффект повышения устойчивости гибридных перовскитов  $MAPbI_3$  и  $MAPbBr_3$  к облучению видимым светом при снижении температуры от 60 до 10 °C, что открывает возможность длительного использования перовскитных

солнечных элементов на их основе при низких температурах в районах Сибири и Крайнего Севера без модификации состава и структуры.

5. Исследование механизмов радиационно-индуцированных изменений в гибридных перовскитах выявило ключевую роль дефектов, таких как вакансии йода и недокоординированные ионы  $\text{Pb}^{2+}$ . Эффективная пассивация этих дефектов достигается за счёт введения органических молекул (мягких оснований Льюиса) и металлических допантов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ ). Легирование  $\text{Ge}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{+}$  индуцирует дырочное легирование, стабилизируя электронную структуру и подавляя образование  $\text{Pb}^0$ . Радиационная стойкость перовскитов повышается при внедрении редкоземельных элементов ( $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{2+}$ ), которые ингибируют фазовое расслоение. Ключевым фактором устойчивости к электронному облучению является подавление миграции катионов ( $\text{Cs}^{+}$ ,  $\text{FA}^{+}$ ) и минимизация дефектности за счёт формирования защитных поверхностных слоёв ( $\text{GeI}_2$ ,  $\text{EuI}_{2.5}$ ). Таким образом, стратегии легирования и пассивации дефектов обеспечивают сохранение структурной целостности и оптоэлектронных свойств перовскитов в условиях ионизирующего излучения, что критически важно для их применения в космических фотоэлектрических системах.

6. Исследование механизмов улучшения характеристик светоизлучающих диодов на основе перовскитных квантовых точек выявило ключевые аспекты оптимизации морфологии, пассивации дефектов и управления транспортом носителей. Использование смесей изопропанола и этилацетата в качестве флокулянтов позволило минимизировать повреждение поверхности квантовых точек  $\text{CsPbI}_3$ , сохранив их люминесцентные свойства. Увеличение доли ЕА в смеси до соотношения 2:2 способствовало формированию квантовых точек с правильной кубической морфологией, снижению плотности поверхностных дефектов и повышению квантового выхода фотолюминесценции до 84%. Методы РФЭС и рентгеноструктурного анализа подтвердили сохранение кристаллической структуры перовскита и сужение дифракционных пиков, что указывает на улучшенную кристалличность.

7. Модификация интерфейса между ДТС PEDOT:PSS и перовскитным слоем с использованием органической молекулы APDO привела к формированию равномерных крупноразмерных плёнок с уменьшенной шероховатостью (с 3,44 нм до 1,47 нм). Спектры РФЭС и GIWAXS выявили координационное взаимодействие APDO с галогенидными анионами, стабилизирующее кристаллизацию перовскита. Это способствовало снижению плотности ловушек, увеличению времени жизни носителей (до 23,40 нс) и повышению внешней квантовой эффективности устройств до 9,2% для структур с излучающей площадью 100 мм<sup>2</sup> и 6,1% для 400 мм<sup>2</sup> и времени стабильной работы с 224 до 740 секунд. Инженерия интерфейса также снизила плотность ловушек и улучшила баланс транспорта носителей, демонстрируя ключевую роль поверхностной пассивации в подавлении фазового расслоения и миграции ионов.

8. Введение проводящих оксидов фосфина на границе перовскит/ЭТС обеспечило пассивацию поверхностных дефектов за счёт координации групп P=O с недокоординированными ионами Pb<sup>2+</sup>, что подтверждено спектрами ЯМР и РФЭС. Это привело к снижению напряжения включения (до 2,8 В), увеличению яркости (до 73896 кд/м<sup>2</sup>) и подавлению спада EQE при высоких плотностях тока. Несмотря на частичное тушение фотолюминесценции, улучшенное выравнивание энергетических уровней облегчило инжекцию электронов и блокировку дырок, что подтверждено импедансной спектроскопией и вольт-фарадными измерениями.

Таким образом, стратегии модификации интерфейсов ДТС/перовскит и ЭТС/перовскит и контроля кристаллизации позволили достичь высокой воспроизводимости характеристик PeLED и устойчивости к деградации, что критически важно для разработки крупноразмерных дисплеев и устройств с повышенной стабильностью в условиях эксплуатации.

9. Установлено, что при облучении гибридных перовскитов видимым светом происходит их частичная фотохимическая деградация, причем она более выражена на подложках ITO и TiO<sub>2</sub>, чем SiO<sub>2</sub>. В то же время ионы кислорода мигрируют из подложек в перовскит и взаимодействуют с

продуктами разложения, приводя к образованию ОН-содержащих и свинцово-кислородных структурных единиц. Окисление перовскитного материала кислородом из подложки вызывает дополнительную фотохимическую деградацию, поэтому структуры ITO/MAPbI<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> оказываются менее устойчивыми к воздействию света, чем SiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>.

10. Использование различных ДТС также существенно влияет на деградацию перовскита MAPbI<sub>3</sub>. Неорганические ДТС (CuO<sub>x</sub>, MoO<sub>x</sub>, VO<sub>x</sub>) ускоряют разложение перовскита даже в отсутствие света, что проявляется в снижении соотношения I:Pb и образовании PbI<sub>2</sub> и Pb<sup>0</sup>. Это связано с реакционной способностью данных материалов, провоцирующей потерю органического катиона и миграцию ионов. Напротив, комбинированные ДТС (MeO<sub>x</sub>/PTAA) замедляют деградацию за счёт пассивации поверхностных дефектов перовскита, улучшения его кристалличности и блокировки взаимной диффузии элементов на границе раздела.

11. Под действием света и химического взаимодействия с перовскитом ДТС подвергаются структурным и электронным изменениям. Медьсодержащие слои (CuO<sub>x</sub>, CuSCN, CuI) демонстрируют восстановление Cu<sup>2+</sup> до Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup>, а MnS окисляется до оксидов марганца с увеличением содержания кислорода на поверхности. При этом медьсодержащие ДТС и MnS обладают низкой химической стабильностью из-за растворимости в ДМФА, что приводит к смешиванию слоёв и ухудшению характеристик устройств. В отличие от них, оксиды переходных металлов (MoO<sub>x</sub>, WO<sub>x</sub>, VO<sub>x</sub>) сохраняют стабильность даже после 2000 часов старения, несмотря на их окислительные свойства, что делает их перспективными для применения в стабильных перовскитных солнечных элементах.

12. На основе проведенных РФЭС исследований влияния импульсной имплантации ионами 3d переходных металлов Mn, Fe, Co, Ni, Cu ( $E = 30$  кэВ,  $\Phi = 10^{17}$  см<sup>-2</sup>) установлен характер формирования структурных дефектов в тонкопленочных широкозонных полупроводниках In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GaN, BN, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Показана высокая чувствительность метода к идентификации структурного состояния имплантированных атомов, которая позволяет



различать катионное замещение от внедрения примесных атомов в междоузлия. Сопоставление экспериментальных спектров примесных атомов со специально выполненными расчетами позволило установить, что в тех случаях, когда энергия образования междоузельных дефектов меньше, чем энергия структурных дефектов при замещении атомов металла, происходит образование металлических связей.

### **Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы исследования**

По итогам исследований впервые предложена экспериментальная методика определения метавалентной связи в твердых телах, что позволяет связать уникальные свойства, электронную структуру и природу химической связи. Показано влияние дефектов на химическую связь и свойства функциональных материалов, предложены методики определения локального атомного окружения дефектов и их идентификации методом РФЭС.

Дальнейшее развитие темы связано с аттестацией функциональных материалов с применением подхода координат РФЭС измерений, в частности отдельное внимание должно быть уделено определению природы связи в бессвинцовых перовскитах, а также в мешанных перовскитах типа  $APb_{0,5}Sn_{0,5}X_3$ . Предлагается расширить концепцию метавалентной связи для других фотовольтаических и термоэлектрических материалов, а также рассмотреть влияние такого типа связи на магнитные свойства материалов.

Для повышения радиационной стойкости перовскитов целесообразно оптимизировать как легирование металлами, так и рассмотреть влияние органических модификаторов, а также провести многоуровневое тестирование устойчивости к протонам, нейтронам и многокомпонентному излучению с разработкой защитных многослойных структур.

В области PeLED ключевыми направлениями являются инженерия дефектов через пассивацию органическими лигандами и ионное легирование для подавления безызлучательной рекомбинации, а также создание гибридных интерфейсов с градиентным легированием, обеспечивающим баланс инжекции носителей.

Для изучения реакций на интерфейсах зарядово-транспортный слой/перовскит необходимы *in situ* методы для мониторинга химической деградации в реальном времени и разработка ультратонких барьерных самоорганизованных слоев, подавляющих взаимную диффузию ионов.

Результаты исследований межфазных и интерфейсных реакций должны быть расширены на другие классы материалов, особенно на гетероструктуры в которых влияние подложки может быть велико.

## **Благодарности**

В заключение автор выражает глубокую благодарность научному консультанту д.ф.-м.н., профессору Курмаеву Эрнсту Загидовичу за помощь с определением тематики научных исследований и постоянную поддержку, и наставления на этом длинном пути.

Автор благодарен своей семье за теплоту и неоценимый вклад в создание домашней обстановки, которая в течение всего времени помогала в работе.

Автор выражает благодарность всему коллективу кафедры электрофизики, лаборатории фотовольтаических материалов ФТИ УрФУ и лаборатории рентгеновской спектроскопии ИФМ УрО РАН, а в особенности С.О. Чолаху, А.И Кухаренко и Н.И. Судовых.

Автор выражает особую благодарность к.х.н. Трошину Павлу Анатольевичу за возможность работать с самыми интересными и передовыми материалами.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

APDO – 2-амино-1,3-пропандиол;  
BCP – батокупроин;  
CBM – дно зоны проводимости;  
CBP – 4,4'-N,N'-дикарбазол-бифенил;  
с-HATNA-F6 – 2,3,8,9,14,15-гексафтордихинаксолино[2,3-а:2',3'-с]феназин;  
CIGS –  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ;  
CPA – приближение когерентного потенциала;  
DFT – теория функционала плотности;  
DOS – плотность состояний;  
DPSI – внутренняя соль 3-(децилдиметиламмоний)-пропансульфоната;  
DSSC – сенсibilизированный красителем солнечный элемент;  
EA – этилацетат;  
EQE – внешняя квантовая эффективность;  
ESP – карта электростатического потенциала;  
FA – формамидиний;  
FTIR – ИК-Фурье спектроскопия;  
FWHM – полная ширина пика на его полувысоте;  
GIWAXS – широкоугольное рентгеновское рассеяние при скользящем падении;  
h-BN – гексагональный нитрид бора;  
HATNA-F6 – 2,3,8,9,14,15-гексафтордихиноксаино[2,3-а:2',3'-с]феназин;  
HOMO – высшая занятая орбиталь;  
IPA – изопропанол;  
ITO – оксид индия-олова,  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9} \cdot (\text{SnO}_2)_{0,1}$ ;  
LDA – приближение локальной плотности;  
LED – светоизлучающий диод;  
LUMO – низшая свободная орбиталь;  
MA – метиламмоний;  
MPP – точка максимальной мощности;  
P3HT – поли(3-гексилтиофен);

PC<sub>61</sub>BM, PCBM – метиловый эфир фенил-C<sub>61</sub>-масляной кислоты;  
 PCBA – фенил-C<sub>61</sub>-масляная кислота;  
 PCE – коэффициент фотоэлектрического преобразования;  
 PEA – фенилэтиламмоний;  
 PEDOT:PSS – поли(3,4-этилендиокситиофен):полистеренсульфоновая кислота;  
 PeLED – перовскитный светоизлучающий диод;  
 PeQD – перовскитная квантовая точка;  
 PFY – режим регистрации частичного выхода флуоресценции в XAS измерениях;  
 PLQY – квантовый выход фотолюминесценции;  
 poly-TPD – поли[N,N''-бис(4-бутилфенил)-N,N''-бис(фенил)-бензидин];  
 PPF – 2,8-бис(дифенил-фосфорил)-дibenzo[b, d]фуран;  
 PPT – 2,8-бис(дифенил-фосфорил)-дibenzo[b,d]тиофен;  
 PTAA – поли[бис(4-фенил)(2,4,6-триметилфенил)амин];  
 PVK – поли(9-винилкарбазол);  
 QLED – квантовый светоизлучающий диод;  
 RIXS – спектроскопия резонансного неупругого рентгеновского рассеяния;  
 SCLC – ток, ограниченный пространственным зарядом;  
 Spiro-OMeTAD – 2,2',7,7'-тетракис[N,N-ди(4-метоксифенил)амино]-9,9'-спиробифлуорен;  
 s-SNOM – ближнепольная микроскопия;  
 TA – спектроскопия оптического поглощения с временным разрешением;  
 TDA – иодид n-тетрадециламмония;  
 TEY – режим регистрации полного выхода электронов в XAS измерениях;  
 ThPhy-Cl – теофиллин гидрохлорид;  
 TMPA – иодид N,N,N-триметилфениламмония;  
 TPBi – 2,2',2''-(1,3,5-Бензинтриил)-трис(1-фенил-1-Н-бензимидазол);  
 TRPL – фотолюминесценция с временным разрешением;  
 VB – валентная зона;  
 VBM – максимум валентной зоны;

XAS – спектроскопия рентгеновского поглощения;  
XANES – рентгеновская абсорбционная спектроскопия вблизи края поглощения;  
XES – рентгеновская эмиссионная спектроскопия;  
XRD – рентгеновские дифракционные исследования;  
АСМ – атомно-силовая микроскопия;  
ВАХ – вольтамперная характеристика;  
ДМФА – диметилформамид;  
ДТС – дырочно-транспортный слой;  
КПД – коэффициент полезного действия;  
МОК – металлоорганические каркасы;  
ОСЭ – органический солнечный элемент;  
ПСЭ – перовскитный солнечный элемент;  
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;  
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;  
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;  
УФ – ультрафиолетовый;  
ФЛ – фотолюминесценция;  
ЭЛ – электролюминесценция;  
ЭТС – электрон-транспортный слой;  
ЯМР – ядерный магнитный резонанс.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Best Research-Cell Efficiency Chart. – URL: <https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency.html> (date accessed: 22.04.2025). – Text : electronic.
2. Solar cell efficiency tables (Version 64) / M. A. Green, E. D. Dunlop, M. Yoshita [et al.] // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2024. – Vol. 32. – № 7. – P. 425-441.
3. Gloeckler, M. Band-gap grading in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells / M. Gloeckler, J. R. Sites // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2005. – Vol. 66. – № 11. – P. 1891-1894.
4. Shockley, W. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells / W. Shockley, H. J. Queisser // Journal of Applied Physics. – 1961. – Vol. 32. – № 3. – P. 510-519.
5. Multifunctional nanostructured materials for next generation photovoltaics / C. Wu, K. Wang, M. Batmunkh [et al.] // Nano Energy. – 2020. – Vol. 70. – P. 104480.
6. 18% Efficiency organic solar cells / Q. Liu, Y. Jiang, K. Jin [et al.] // Science Bulletin. – 2020. – Vol. 65. – № 4. – P. 272-275.
7. Sun, L. Recent progress in solution-processed flexible organic photovoltaics / L. Sun, K. Fukuda, T. Someya // npj Flexible Electronics. – 2022. – Vol. 6. – № 1. – P. 89.
8. Current Status of Outdoor Lifetime Testing of Organic Photovoltaics / Y. Zhang, I. D. W. Samuel, T. Wang, D. G. Lidzey // Advanced Science. – 2018. – Vol. 5. – № 8.
9. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells / A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – Vol. 131. – № 17. – P. 6050-6051.
10. Low Temperature Processed Fully Printed Efficient Planar Structure Carbon Electrode Perovskite Solar Cells and Modules / F. Yang, L. Dong, D. Jang [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2021. – Vol. 11. – № 28.
11. Enhanced cation interaction in perovskites for efficient tandem solar cells with

silicon / E. Ugur, A. A. Said, P. Dally [et al.] // Science. – 2024. – Vol. 385. – № 6708. – P. 533-538.

12. All-perovskite tandem solar cells achieving >29% efficiency with improved (100) orientation in wide-bandgap perovskites / Z. Liu, R. Lin, M. Wei [et al.] // Nature Materials. – 2025. – Vol. 24. – № 2. – P. 252-259.

13. The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells / J.-P. Correa-Baena, A. Abate, M. Saliba [et al.] // Energy & Environmental Science. – 2017. – Vol. 10. – № 3. – P. 710-727.

14. Stability of Perovskite Solar Cells: A Prospective on the Substitution of the A Cation and X Anion / Z. Wang, Z. Shi, T. Li [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2017. – Vol. 56. – № 5. – P. 1190-1212.

15. Impact of charge transport layers on the photochemical stability of MAPbI<sub>3</sub> in thin films and perovskite solar cells / A. G. Boldyreva, A. F. Akbulatov, M. Elnaggar [et al.] // Sustainable Energy & Fuels. – 2019. – Vol. 3. – № 10. – P. 2705-2716.

16. Unraveling the Impact of Hole Transport Materials on Photostability of Perovskite Films and p-i-n Solar Cells / A. G. Boldyreva, I. S. Zhidkov, S. Tsarev [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2020. – Vol. 12. – № 16.

17. Benchmarking the Stability of Hole-Transport Materials for p-i-n Perovskite Solar Cells: The Importance of Interfacial Reactions / A. Novikov, N. Emelianov, I. Zhidkov [et al.] // ACS Applied Energy Materials. – Vol. 6. – № 14. – P. 7395-7404.

18. Boron nitride-incorporated NiO<sub>x</sub> as a hole transport material for high-performance p-i-n planar perovskite solar cells / D. S. Mann, P. Patil, D.-H. Kim [et al.] // Journal of Power Sources. – 2020. – Vol. 477. – P. 228738.

19. Nanoporous GaN/ n- type GaN: A Cathode Structure for ITO-Free Perovskite Solar Cells / K. J. Lee, J.-W. Min, B. Turedi [et al.] // ACS Energy Letters. – 2020. – Vol. 5. – № 10. – P. 3295-3303.

20. A two-fold engineering approach based on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> flakes towards efficient and stable inverted perovskite solar cells / D. Tsikritzis, K. Rogdakis, K. Chatzimanolis [et al.] // Materials Advances. – 2020. – Vol. 1. – № 3. – P. 450-462.

21. Assessment of the frequency and nature of erroneous x-ray photoelectron spectroscopy analyses in the scientific literature / G. H. Major, T. G. Avval, B.



- Moeini [et al.] // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2020. – Vol. 38. – № 6. – P. 061204.
22. Li, C. Lessons learned: how to report XPS data incorrectly about lead-halide perovskites / C. Li, N. Zhang, P. Gao // Materials Chemistry Frontiers. – 2023. – Vol. 7. – № 18. – P. 3797-3802.
  23. Consensus statement for stability assessment and reporting for perovskite photovoltaics based on ISOS procedures / M. V. Khenkin, E. A. Katz, A. Abate [et al.] // Nature Energy. – 2020. – Vol. 5. – № 1. – P. 35-49.
  24. Electronic Structure of  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Solar Cell Interfaces / R. Lindblad, D. Bi, B. Park [et al.] // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2014. – Vol. 5. – № 4. – P. 648-653.
  25. Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of Thermally Stable Halide Perovskite Solar Cells via Post-Treatment / S. Ning, S. Zhang, J. Sun [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2020. – Vol. 12. – № 39. – P. 43705-43713.
  26. Light-Induced Degradation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Hybrid Perovskite Thin Film / Y. Li, X. Xu, C. Wang [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Vol. 121. – № 7. – P. 3904-3910.
  27. Nakazaki, J. Evolution of organometal halide solar cells / J. Nakazaki, H. Segawa // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2018. – Vol. 35. – P. 74-107.
  28. Inorganic perovskite solar cells: an emerging member of the photovoltaic community / J. Duan, H. Xu, W. E. I. Sha [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – Vol. 7. – № 37. – P. 21036-21068.
  29. Weber, D.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur /  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure / D. Weber // Zeitschrift für Naturforschung B. – 1978. – Vol. 33. – № 12. – P. 1443-1445.
  30. Timmermans, C. W. M. The luminescence of  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$  and  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  / C. W. M. Timmermans, S. O. Cholakh, G. Blasse // Journal of Solid State Chemistry. – 1983. – Vol. 46. – № 2. – P. 222-233.
  31. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell / J.-H. Im, C.-R.

- Lee, J.-W. Lee [et al.] // *Nanoscale*. – 2011. – Vol. 3. – № 10. – P. 4088.
32. Electron-hole diffusion lengths  $> 175\ \mu\text{m}$  in solution-grown  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  single crystals / Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao [et al.] // *Science*. – 2015. – Vol. 347. – № 6225. – P. 967-970.
33. Meggiolaro, D. First-Principles Modeling of Defects in Lead Halide Perovskites: Best Practices and Open Issues / D. Meggiolaro, F. De Angelis // *ACS Energy Letters*. – 2018. – Vol. 3. – № 9. – P. 2206-2222.
34. Fischer, M. International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) 2023 Results / M. Fischer, M. Woodhouse, P. Baliozian. – Frankfurt am Main : VDMA e. V., 2024. – 1-82 p.
35. Unlocking the efficiency potential of all-perovskite tandem solar cells: Insights from photoelectric coupling simulations / Y. Chen, Z. Yang, M. Wang [et al.] // *Nano Energy*. – 2024. – Vol. 132. – P. 110366.
36. Stable perovskite single-crystal X-ray imaging detectors with single-photon sensitivity / K. Sakhatskyi, B. Turedi, G. J. Matt [et al.] // *Nature Photonics*. – 2023. – Vol. 17. – № 6. – P. 510-517.
37. Towards micro-PeLED displays / X. Yang, L. Ma, L. Li [et al.] // *Nature Reviews Materials*. – 2023. – Vol. 8. – № 5. – P. 341-353.
38. Halide perovskite memristors as flexible and reconfigurable physical unclonable functions / R. A. John, N. Shah, S. K. Vishwanath [et al.] // *Nature Communications*. – 2021. – Vol. 12. – № 1. – P. 3681.
39. Borowski, M. Perovskites: Structure, Properties, and Uses / M. Borowski. – New York : Nova Science Publishers, 2010. – 571 p.
40. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides / C. J. Bartel, C. Sutton, B. R. Goldsmith [et al.] // *Science Advances*. – 2019. – Vol. 5. – № 2.
41. XPS evidence of degradation mechanism in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  hybrid perovskite / I. S. Zhidkov, A. I. Poteryaev, A. I. Kukharenko [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2020. – Vol. 32. – № 9. – P. 095501.
42. Nagabhushana, G. P. Direct calorimetric verification of thermodynamic instability of lead halide hybrid perovskites / G. P. Nagabhushana, R. Shivaramaiah,

- A. Navrotsky // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2016. – Vol. 113. – № 28. – P. 7717-7721.
43. Triple-cation mixed-halide perovskites: towards efficient, annealing-free and air-stable solar cells enabled by  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$  additive / Y. Sun, J. Peng, Y. Chen [et al.] // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7. – № 1. – P. 46193.
  44. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency / M. Saliba, T. Matsui, J.-Y. Seo [et al.] // Energy & Environmental Science. – 2016. – Vol. 9. – № 6. – P. 1989-1997.
  45. Band gap tuning of perovskite solar cells for enhancing the efficiency and stability: issues and prospects / M. H. Miah, M. U. Khandaker, M. B. Rahman [et al.] // RSC Advances. – 2024. – Vol. 14. – № 23. – P. 15876-15906.
  46. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells / J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo [et al.] // Nano Letters. – 2013. – Vol. 13. – № 4. – P. 1764-1769.
  47. Ion migration inhibition and defect passivation via sulfonate salt coordination for high-performance perovskite solar cells with enhanced phase stability / H. Wang, W. Zou, H. Luo [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. – 2023. – Vol. 11. – № 39. – P. 13518-13525.
  48. Organometallic-functionalized interfaces for highly efficient inverted perovskite solar cells / Z. Li, B. Li, X. Wu [et al.] // Science. – 2022. – Vol. 376. – № 6591. – P. 416-420.
  49. Ke, W. Prospects for low-toxicity lead-free perovskite solar cells / W. Ke, M. G. Kanatzidis // Nature Communications. – 2019. – Vol. 10. – № 1. – P. 965.
  50. Lead Replacement in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskites / K. Wang, Z. Liang, X. Wang, X. Cui // Advanced Electronic Materials. – 2015. – Vol. 1. – № 10.
  51. Pazoki, M. Metal replacement in perovskite solar cell materials: chemical bonding effects and optoelectronic properties / M. Pazoki, T. Edvinsson // Sustainable Energy & Fuels. – 2018. – Vol. 2. – № 7. – P. 1430-1445.
  52. Chen, L.-J. Synthesis and optical properties of lead-free cesium germanium halide perovskite quantum rods / L.-J. Chen // RSC Advances. – 2018. – Vol. 8. – № 33. – P. 18396-18399.

53. Chlorine-Incorporation-Induced Formation of the Layered Phase for Antimony-Based Lead-Free Perovskite Solar Cells / F. Jiang, D. Yang, Y. Jiang [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2018. – Vol. 140. – № 3. – P. 1019-1027.
54. 14.31 % Power Conversion Efficiency of Sn-Based Perovskite Solar Cells via Efficient Reduction of  $\text{Sn}^{4+}$  / L. Wang, Q. Miao, D. Wang [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2023. – Vol. 62. – № 33.
55. Comparative Intrinsic Thermal and Photochemical Stability of Sn(II) Complex Halides as Next-Generation Materials for Lead-Free Perovskite Solar Cells / A. F. Akbulatov, S. A. Tsarev, M. Elshobaki [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123. – № 44. – P. 26862-26869.
56. Advancements in Preventing  $\text{Sn}^{2+}$  Oxidation in Tin-Based Perovskite Solar Cells: A Review / K. M. Anoop, D. Deepak, M. S. Sunitha, T. N. Ahipa // physica status solidi (a). – 2025. – Vol. 222. – № 7.
57. Highly stable, phase pure  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  double perovskite thin films for optoelectronic applications / E. Greul, M. L. Petrus, A. Binek [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – Vol. 5. – № 37. – P. 19972-19981.
58. Hadi, M. A. Indirect to direct band gap transition through order to disorder transformation of  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  via creating antisite defects for optoelectronic and photovoltaic applications / M. A. Hadi, M. N. Islam, J. Podder // RSC Advances. – 2022. – Vol. 12. – № 24. – P. 15461-15469.
59. B-Site doped lead halide perovskites: synthesis, band engineering, photophysics, and light emission applications / B. Luo, F. Li, K. Xu [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. – 2019. – Vol. 7. – № 10. – P. 2781-2808.
60. Experimental and theoretical study of europium-doped organometal halide perovskite nanoplatelets for UV photodetection with high responsivity and fast response / S. Parveen, M. Das, S. Ghosh, P. K. Giri // Nanoscale. – 2022. – Vol. 14. – № 17. – P. 6402-6416.
61. Parveen, S. Emerging doping strategies in two-dimensional hybrid perovskite semiconductors for cutting edge optoelectronics applications / S. Parveen, P. K. Giri // Nanoscale Advances. – 2022. – Vol. 4. – № 4. – P. 995-1025.

62. Brakkee, R. Minimizing Defect States in Lead Halide Perovskite Solar Cell Materials / R. Brakkee, R. M. Williams // *Applied Sciences*. – 2020. – Vol. 10. – № 9. – P. 3061.
63. Synergy of 3D and 2D Perovskites for Durable, Efficient Solar Cells and Beyond / I. Metcalf, S. Sidhik, H. Zhang [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2023. – Vol. 123. – № 15. – P. 9565-9652.
64. Halide Perovskites: Advanced Photovoltaic Materials Empowered by a Unique Bonding Mechanism / M. Wuttig, C. Schön, M. Schumacher [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2022. – Vol. 32. – № 2.
65. Fabini, D. H. The underappreciated lone pair in halide perovskites underpins their unusual properties / D. H. Fabini, R. Seshadri, M. G. Kanatzidis // *MRS Bulletin*. – 2020. – Vol. 45. – № 6. – P. 467-477.
66. Cheng, Y. Metavalent Bonding in Solids: Characteristic Representatives, Their Properties, and Design Options / Y. Cheng, S. Wahl, M. Wuttig // *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. – 2021. – Vol. 15. – № 3.
67. Origin of the Optical Contrast in Phase-Change Materials / W. Wehnich, S. Botti, L. Reining, M. Wuttig // *Physical Review Letters*. – 2007. – Vol. 98. – № 23. – P. 236403.
68. Kooi, B. J. Chalcogenides by Design: Functionality through Metavalent Bonding and Confinement / B. J. Kooi, M. Wuttig // *Advanced Materials*. – 2020. – Vol. 32. – № 21.
69. Kirchartz, T. What Makes a Good Solar Cell? / T. Kirchartz, U. Rau // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – Vol. 8. – № 28.
70. Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  / G. Xing, N. Mathews, S. Sun [et al.] // *Science*. – 2013. – Vol. 342. – № 6156. – P. 344-347.
71. Metavalent Bonding in Crystalline Solids: How Does It Collapse? / L. Guarneri, S. Jakobs, A. von Hoegen [et al.] // *Advanced Materials*. – 2021. – Vol. 33. – № 39.
72. Discovering Electron-Transfer-Driven Changes in Chemical Bonding in Lead Chalcogenides ( $\text{PbX}$ , where  $\text{X} = \text{Te, Se, S, O}$ ) / S. Maier, S. Steinberg, Y. Cheng [et

- al.] // *Advanced Materials*. – 2020. – Vol. 32. – № 49.
73. Jones, R. O. The Myth of “Metavalency” in Phase-Change Materials / R. O. Jones, S. R. Elliott, R. Dronskowski // *Advanced Materials*. – 2023. – Vol. 35. – № 30.
  74. Wierzbowska, M. Preserving Bond Ionicity under Illumination to Achieve Photostable Halide Perovskites / M. Wierzbowska, A. Miklas // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2023. – Vol. 127. – № 7. – P. 3750-3759.
  75. Recent Progress on the Long-Term Stability of Perovskite Solar Cells / Q. Fu, X. Tang, B. Huang [et al.] // *Advanced Science*. – 2018. – Vol. 5. – № 5.
  76. Long-term operating stability in perovskite photovoltaics / H. Zhu, S. Teale, M. N. Lintangpradipto [et al.] // *Nature Reviews Materials*. – 2023. – Vol. 8. – № 9. – P. 569-586.
  77. Rajagopal, A. Toward Perovskite Solar Cell Commercialization: A Perspective and Research Roadmap Based on Interfacial Engineering / A. Rajagopal, K. Yao, A. K. -Y. Jen // *Advanced Materials*. – 2018. – Vol. 30. – № 32.
  78. Stability of perovskite solar cells / D. Wang, M. Wright, N. K. Elumalai, A. Uddin // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2016. – Vol. 147. – P. 255-275.
  79. Reversible Hydration of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  in Films, Single Crystals, and Solar Cells / A. M. A. Leguy, Y. Hu, M. Campoy-Quiles [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2015. – Vol. 27. – № 9. – P. 3397-3407.
  80. Recent Progress on the Long-Term Stability of Perovskite Solar Cells / Q. Fu, X. Tang, B. Huang [et al.] // *Advanced Science*. – 2018. – Vol. 5. – № 5.
  81. Advancements in perovskites for solar cell commercialization: A review / T. D. Raju, V. Murugadoss, K. A. Nirmal [et al.] // *Advanced Powder Materials*. – 2025. – Vol. 4. – № 2. – P. 100275.
  82. Understanding Instability in Formamidinium Lead Halide Perovskites: Kinetics of Transformative Reactions at Grain and Subgrain Boundaries / P. Raval, R. M. Kennard, E. S. Vasileiadou [et al.] // *ACS Energy Letters*. – 2022. – Vol. 7. – № 4. – P. 1534-1543.
  83. Carbon Nanotube/Polymer Composites as a Highly Stable Hole Collection Layer in Perovskite Solar Cells / S. N. Habisreutinger, T. Leijtens, G. E. Eperon [et

- al.] // Nano Letters. – 2014. – Vol. 14. – № 10. – P. 5561-5568.
84. Oxygen Degradation in Mesoporous  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  Perovskite Solar Cells: Kinetics and Mechanisms / A. J. Pearson, G. E. Eperon, P. E. Hopkinson [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2016. – Vol. 6. – № 13.
  85. The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers / N. Aristidou, I. Sanchez-Molina, T. Chotchuangchutchaval [et al.] // Angewandte Chemie. – 2015. – Vol. 127. – № 28. – P. 8326-8330.
  86. Synergistic Role of Water and Oxygen Leads to Degradation in Formamidinium-Based Halide Perovskites / J. Hidalgo, W. Kaiser, Y. An [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2023.
  87. Examining a Year-Long Chemical Degradation Process and Reaction Kinetics in Pristine and Defect-Passivated Lead Halide Perovskites / P. Raval, M. A. Akhavan Kazemi, J. Ruellou [et al.] // Chemistry of Materials. – 2023. – Vol. 35. – № 7. – P. 2904-2917.
  88. Dittrich, T. Materials Concepts for Solar Cells / T. Dittrich. – WORLD SCIENTIFIC (EUROPE), 2018.
  89. Thermal degradation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite into  $\text{NH}_3$  and  $\text{CH}_3\text{I}$  gases observed by coupled thermogravimetry–mass spectrometry analysis / E. J. Juarez-Perez, Z. Hawash, S. R. Raga [et al.] // Energy & Environmental Science. – 2016. – Vol. 9. – № 11. – P. 3406-3410.
  90. Formation of a passivating  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PbI}_2$  interface during moderate heating of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  layers / T. Supasai, N. Rujisamphan, K. Ullrich [et al.] // Applied Physics Letters. – 2013. – Vol. 103. – № 18.
  91. Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite / B. Conings, J. Drijkoningen, N. Gauquelin [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2015. – Vol. 5. – № 15.
  92. Layer-by-Layer Degradation of Methylammonium Lead Tri-iodide Perovskite Microplates / Z. Fan, H. Xiao, Y. Wang [et al.] // Joule. – 2017. – Vol. 1. – № 3. – P. 548-562.
  93. On the Thermal and Thermodynamic (In)Stability of Methylammonium Lead

- Halide Perovskites / B. Brunetti, C. Cavallo, A. Ciccioli [et al.] // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6. – № 1. – P. 31896.
94. Thermally Induced Structural Evolution and Performance of Mesoporous Block Copolymer-Directed Alumina Perovskite Solar Cells / K. W. Tan, D. T. Moore, M. Saliba [et al.] // ACS Nano. – 2014. – Vol. 8. – № 5. – P. 4730-4739.
95. Juarez-Perez, E. J. Thermal degradation of formamidinium based lead halide perovskites into sym -triazine and hydrogen cyanide observed by coupled thermogravimetry-mass spectrometry analysis / E. J. Juarez-Perez, L. K. Ono, Y. Qi // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – Vol. 7. – № 28. – P. 16912-16919.
96. Profiling the organic cation-dependent degradation of organolead halide perovskite solar cells / T. Zhang, X. Meng, Y. Bai [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – Vol. 5. – № 3. – P. 1103-1111.
97. Probing the Intrinsic Thermal and Photochemical Stability of Hybrid and Inorganic Lead Halide Perovskites / A. F. Akbulatov, S. Y. Luchkin, L. A. Frolova [et al.] // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2017. – Vol. 8. – № 6. – P. 1211-1218.
98. Burwig, T. Crystal Phases and Thermal Stability of Co-evaporated CsPbX<sub>3</sub> (X = I, Br) Thin Films / T. Burwig, W. Fränzel, P. Pistor // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2018. – Vol. 9. – № 16. – P. 4808-4813.
99. UV Degradation and Recovery of Perovskite Solar Cells / S.-W. Lee, S. Kim, S. Bae [et al.] // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6. – № 1. – P. 38150.
100. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites / M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka [et al.] // Science. – 2012. – Vol. 338. – № 6107. – P. 643-647.
101. Photo-induced halide redistribution in organic–inorganic perovskite films / D. W. deQuilettes, W. Zhang, V. M. Burlakov [et al.] // Nature Communications. – 2016. – Vol. 7. – № 1. – P. 11683.
102. Photodecomposition and thermal decomposition in methylammonium halide lead perovskites and inferred design principles to increase photovoltaic device stability / E. J. Juarez-Perez, L. K. Ono, M. Maeda [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2018. – Vol. 6. – № 20. – P. 9604-9612.



103. Controllable Self-Induced Passivation of Hybrid Lead Iodide Perovskites toward High Performance Solar Cells / Q. Chen, H. Zhou, T.-B. Song [et al.] // Nano Letters. – 2014. – Vol. 14. – № 7. – P. 4158-4163.
104. Photo-stability of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots for optoelectronic application / J. Chen, D. Liu, M. J. Al-Marri [et al.] // Science China Materials. – 2016. – Vol. 59. – № 9. – P. 719-727.
105. Morphology Evolution and Degradation of CsPbBr<sub>3</sub> Nanocrystals under Blue Light-Emitting Diode Illumination / S. Huang, Z. Li, B. Wang [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – Vol. 9. – № 8. – P. 7249-7258.
106. Microstructures and electrical properties of TiO<sub>2</sub>-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics / H. Unno, Y. Sato, S. Toh [et al.] // Journal of Electron Microscopy. – 2010. – Vol. 59. – № S1. – P. S107-S115.
107. When iodide meets bromide: Halide mixing facilitates the light-induced decomposition of perovskite absorber films / A. F. Akbulatov, M. I. Ustinova, L. Gutsev [et al.] // Nano Energy. – 2021. – Vol. 86. – P. 106082.
108. Origin of Reversible Photoinduced Phase Separation in Hybrid Perovskites / C. G. Bischak, C. L. Hetherington, H. Wu [et al.] // Nano Letters. – 2017. – Vol. 17. – № 2. – P. 1028-1033.
109. Reversible Pb<sup>2+</sup>/Pb<sup>0</sup> and I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> Redox Chemistry Drives the Light-Induced Phase Segregation in All-Inorganic Mixed Halide Perovskites / L. A. Frolova, S. Y. Luchkin, Y. Lekina [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2021. – Vol. 11. – № 12.
110. Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics / E. T. Hoke, D. J. Slotcavage, E. R. Dohner [et al.] // Chemical Science. – 2015. – Vol. 6. – № 1. – P. 613-617.
111. Unraveling the Light-Induced Degradation Mechanisms of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Films / N. H. Nickel, F. Lang, V. V. Brus [et al.] // Advanced Electronic Materials. – 2017. – Vol. 3. – № 12.
112. Super-Resolution Luminescence Microspectroscopy Reveals the Mechanism of Photoinduced Degradation in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals / A. Merdasa, M. Bag, Y. Tian [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Vol. 120. – № 19. – P. 10711-10719.

113. Reverse Bias Behavior of Halide Perovskite Solar Cells / A. R. Bowring, L. Bertoluzzi, B. C. O'Regan, M. D. McGehee // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – Vol. 8. – № 8.
114. Lan, D. Combatting temperature and reverse-bias challenges facing perovskite solar cells / D. Lan, M. A. Green // *Joule*. – 2022. – Vol. 6. – № 8. – P. 1782-1797.
115. Instability of p–i–n perovskite solar cells under reverse bias / R. A. Z. Razera, D. A. Jacobs, F. Fu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – Vol. 8. – № 1. – P. 242-250.
116. Yin, W.-J. Unusual defect physics in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cell absorber / W.-J. Yin, T. Shi, Y. Yan // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Vol. 104. – № 6. – P. 063903.
117. Oxygen Degradation in Mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> Perovskite Solar Cells: Kinetics and Mechanisms / A. J. Pearson, G. E. Eperon, P. E. Hopkinson [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2016. – Vol. 6. – № 13.
118. Reversible, Fast, and Wide-Range Oxygen Sensor Based on Nanostructured Organometal Halide Perovskite / M. Stoeckel, M. Gobbi, S. Bonacchi [et al.] // *Advanced Materials*. – 2017. – Vol. 29. – № 38.
119. Lead Halide Perovskite Nanocrystals in the Research Spotlight: Stability and Defect Tolerance / H. Huang, M. I. Bodnarchuk, S. V. Kershaw [et al.] // *ACS Energy Letters*. – 2017. – Vol. 2. – № 9. – P. 2071-2083.
120. Thin-film semiconductor perspective of organometal trihalide perovskite materials for high-efficiency solar cells / Z. Xiao, Y. Yuan, Q. Wang [et al.] // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2016. – Vol. 101. – P. 1-38.
121. Angelis, F. De. Clues from defect photochemistry / F. De Angelis, A. Petrozza // *Nature Materials*. – 2018. – Vol. 17. – № 5. – P. 383-384.
122. Quantification of trap state densities in GaAs heterostructures grown at varying rates using intensity-dependent time resolved photoluminescence / C. R. Haughn, K. J. Schmieder, J. M. O. Zide [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 102. – № 18.
123. Maximizing and stabilizing luminescence from halide perovskites with

- potassium passivation / M. Abdi-Jalebi, Z. Andaji-Garmaroudi, S. Cacovich [et al.] // *Nature*. – 2018. – Vol. 555. – № 7697. – P. 497-501.
124. Extending Carrier Lifetimes in Lead Halide Perovskites with Alkali Metals by Passivating and Eliminating Halide Interstitial Defects / L. Qiao, W. Fang, R. Long, O. V. Prezhdo // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – Vol. 59. – № 12. – P. 4684-4690.
125. The distinctive phase stability and defect physics in CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite / Y. Chen, T. Shi, P. Liu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – № 35. – P. 20201-20207.
126. Grain boundary dominated ion migration in polycrystalline organic–inorganic halide perovskite films / Y. Shao, Y. Fang, T. Li [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2016. – Vol. 9. – № 5. – P. 1752-1759.
127. Huang, J. Organometal Trihalide Perovskite Single Crystals: A Next Wave of Materials for 25% Efficiency Photovoltaics and Applications Beyond? / J. Huang, Y. Shao, Q. Dong // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2015. – Vol. 6. – № 16. – P. 3218-3227.
128. Interface and Defect Engineering for Metal Halide Perovskite Optoelectronic Devices / T. Han, S. Tan, J. Xue [et al.] // *Advanced Materials*. – 2019. – Vol. 31. – № 47.
129. Defect passivation strategies in perovskites for an enhanced photovoltaic performance / L. Fu, H. Li, L. Wang [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2020. – Vol. 13. – № 11. – P. 4017-4056.
130. Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation / J. M. Azpiroz, E. Mosconi, J. Bisquert, F. De Angelis // *Energy & Environmental Science*. – 2015. – Vol. 8. – № 7. – P. 2118-2127.
131. First-Principles Study of Ion Diffusion in Perovskite Solar Cell Sensitizers / J. Haruyama, K. Sodeyama, L. Han, Y. Tateyama // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137. – № 32. – P. 10048-10051.
132. Large tunable photoeffect on ion conduction in halide perovskites and implications for photodecomposition / G. Y. Kim, A. Senocrate, T.-Y. Yang [et al.] // *Nature Materials*. – 2018. – Vol. 17. – № 5. – P. 445-449.

133. Ultrafast ion migration in hybrid perovskite polycrystalline thin films under light and suppression in single crystals / J. Xing, Q. Wang, Q. Dong [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 18. – № 44. – P. 30484-30490.
134. Thermally Activated Point Defect Diffusion in Methylammonium Lead Trihalide: Anisotropic and Ultrahigh Mobility of Iodine / P. Delugas, C. Caddeo, A. Filippetti, A. Mattoni // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2016. – Vol. 7. – № 13. – P. 2356-2361.
135. XPS spectra as a tool for studying photochemical and thermal degradation in  $\text{APbX}_3$  hybrid halide perovskites / I. S. Zhidkov, D. W. Boukhvalov, A. F. Akbulatov [et al.] // *Nano Energy*. – 2021. – Vol. 79. – № July 2020. – P. 105421.
136. Methylammonium lead iodide grain boundaries exhibit depth-dependent electrical properties / G. A. MacDonald, M. Yang, S. Berweger [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2016. – Vol. 9. – № 12. – P. 3642-3649.
137. Iodine Migration and Degradation of Perovskite Solar Cells Enhanced by Metallic Electrodes / C. Besleaga, L. E. Abramiuc, V. Stancu [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2016. – Vol. 7. – № 24. – P. 5168-5175.
138. Unreacted  $\text{PbI}_2$  as a Double-Edged Sword for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells / T. J. Jacobsson, J.-P. Correa-Baena, E. Halvani Anaraki [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138. – № 32. – P. 10331-10343.
139. Defect passivation strategies in perovskites for an enhanced photovoltaic performance / L. Fu, H. Li, L. Wang [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2020. – Vol. 13. – № 11. – P. 4017-4056.
140. Triggering the Passivation Effect of Potassium Doping in Mixed-Cation Mixed-Halide Perovskite by Light Illumination / F. Zheng, W. Chen, T. Bu [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2019. – Vol. 9. – № 24.
141. Strontium-Doped Low-Temperature-Processed  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  Perovskite Solar Cells / C. F. J. Lau, M. Zhang, X. Deng [et al.] // *ACS Energy Letters*. – 2017. – Vol. 2. – № 10. – P. 2319-2325.
142. Highly Efficient Perovskite Solar Cells via Nickel Passivation / X. Gong, L. Guan, H. Pan [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2018. – Vol. 28. – № 50.

143. A  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{Eu}^{2+}$  ion redox shuttle imparts operational durability to Pb-I perovskite solar cells / L. Wang, H. Zhou, J. Hu [et al.] // *Science*. – 2019. – Vol. 363. – № 6424. – P. 265-270.
144. Additive-Modulated Evolution of  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$  Black Polymorph for Mesoscopic Perovskite Solar Cells / Z. Wang, Y. Zhou, S. Pang [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2015. – Vol. 27. – № 20. – P. 7149-7155.
145. Planar-Structure Perovskite Solar Cells with Efficiency beyond 21% / Q. Jiang, Z. Chu, P. Wang [et al.] // *Advanced Materials*. – 2017. – Vol. 29. – № 46.
146. Self-formed grain boundary healing layer for highly efficient  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells / D.-Y. Son, J.-W. Lee, Y. J. Choi [et al.] // *Nature Energy*. – 2016. – Vol. 1. – № 7. – P. 16081.
147. Dual Functions of Crystallization Control and Defect Passivation Enabled by Sulfonic Zwitterions for Stable and Efficient Perovskite Solar Cells / X. Zheng, Y. Deng, B. Chen [et al.] // *Advanced Materials*. – 2018. – Vol. 30. – № 52.
148. Perovskite–fullerene hybrid materials suppress hysteresis in planar diodes / J. Xu, A. Buin, A. H. Ip [et al.] // *Nature Communications*. – 2015. – Vol. 6. – № 1. – P. 7081.
149. High-Performance Perovskite Solar Cells with Large Grain-Size obtained by using the Lewis Acid-Base Adduct of Thiourea / S. Wang, Z. Ma, B. Liu [et al.] // *Solar RRL*. – 2018. – Vol. 2. – № 6.
150. 2D perovskite stabilized phase-pure formamidinium perovskite solar cells / J.-W. Lee, Z. Dai, T.-H. Han [et al.] // *Nature Communications*. – 2018. – Vol. 9. – № 1. – P. 3021.
151. Supramolecular Halogen Bond Passivation of Organic–Inorganic Halide Perovskite Solar Cells / A. Abate, M. Saliba, D. J. Hollman [et al.] // *Nano Letters*. – 2014. – Vol. 14. – № 6. – P. 3247-3254.
152. Efficient and Stable Chemical Passivation on Perovskite Surface via Bidentate Anchoring / H. Zhang, Y. Wu, C. Shen [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2019. – Vol. 9. – № 13.
153. Poly(4-Vinylpyridine)-Based Interfacial Passivation to Enhance Voltage and Moisture Stability of Lead Halide Perovskite Solar Cells / B. Chaudhary, A.

- Kulkarni, A. K. Jena [et al.] // ChemSusChem. – 2017. – Vol. 10. – № 11. – P. 2473-2479.
154. Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells / Q. Jiang, Y. Zhao, X. Zhang [et al.] // Nature Photonics. – 2019. – Vol. 13. – № 7. – P. 460-466.
155. An interface stabilized perovskite solar cell with high stabilized efficiency and low voltage loss / J. J. Yoo, S. Wieghold, M. C. Sponseller [et al.] // Energy & Environmental Science. – 2019. – Vol. 12. – № 7. – P. 2192-2199.
156. Oligomeric Silica-Wrapped Perovskites Enable Synchronous Defect Passivation and Grain Stabilization for Efficient and Stable Perovskite Photovoltaics / Y. Bai, Y. Lin, L. Ren [et al.] // ACS Energy Letters. – 2019. – Vol. 4. – № 6. – P. 1231-1240.
157. Phenyl-C<sub>61</sub>-butyric Acid as an Interface Passivation Layer for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells / S. Tsarev, T. S. Dubinina, S. Y. Luchkin [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – Vol. 124. – № 3. – P. 1872-1877.
158. Highly Efficient Planar Perovskite Solar Cells Via Interfacial Modification with Fullerene Derivatives / Y. Dong, W. Li, X. Zhang [et al.] // Small. – 2016. – Vol. 12. – № 8. – P. 1098-1104.
159. Efficient, Hysteresis-Free, and Stable Perovskite Solar Cells with ZnO as Electron-Transport Layer: Effect of Surface Passivation / J. Cao, B. Wu, R. Chen [et al.] // Advanced Materials. – 2018. – Vol. 30. – № 11.
160. The Dual Use of SAM Molecules for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells / J. Suo, B. Yang, D. Bogachuk [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2025. – Vol. 15. – № 2.
161. Cesium lead based inorganic perovskite quantum-dots as interfacial layer for highly stable perovskite solar cells with exceeding 21% efficiency / S. Akin, Y. Altintas, E. Mutlugun, S. Sonmezoglu // Nano Energy. – 2019. – Vol. 60. – P. 557-566.
162. Chen, J. Simultaneous Improvement of Photovoltaic Performance and Stability by In Situ Formation of 2D Perovskite at (FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.88</sub>(CsPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.12</sub>/CuSCN Interface / J. Chen, J. Seo, N. Park // Advanced Energy Materials. – 2018. – Vol. 8. – № 12.

163. Interfacial engineering of front-contact with finely tuned polymer interlayers for high-performance large-area flexible perovskite solar cells / Z. Liu, S. Li, X. Wang [et al.] // *Nano Energy*. – 2019. – Vol. 62. – P. 734-744.
164. Suppressing defects through the synergistic effect of a Lewis base and a Lewis acid for highly efficient and stable perovskite solar cells / F. Zhang, D. Bi, N. Pellet [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2018. – Vol. 11. – № 12. – P. 3480-3490.
165. Planar perovskite solar cells with long-term stability using ionic liquid additives / S. Bai, P. Da, C. Li [et al.] // *Nature*. – 2019. – Vol. 571. – № 7764. – P. 245-250.
166. Rajagopal, A. Toward Perovskite Solar Cell Commercialization: A Perspective and Research Roadmap Based on Interfacial Engineering / A. Rajagopal, K. Yao, A. K. -Y. Jen // *Advanced Materials*. – 2018. – Vol. 30. – № 32.
167. Self-Assembled Molecules for Hole-Selective Electrodes in Highly Stable and Efficient Inverted Perovskite Solar Cells with Ultralow Energy Loss / W. Li, M. Cariello, M. Méndez [et al.] // *ACS Applied Energy Materials*. – 2023. – Vol. 6. – № 3. – P. 1239-1247.
168. Сопряженный полимер на основе бензодитиофена, тиофена и бензотиадиазола и его применение в перовскитных солнечных батареях / Л. . Фролова, И. Е. Кузнецов, П. А. Трошин, С. М. Алдошин. – Russia, 2021.
169. The temperature-dependent microstructure of PEDOT/PSS films: insights from morphological, mechanical and electrical analyses / J. Zhou, D. H. Anjum, L. Chen [et al.] // *J. Mater. Chem. C*. – 2014. – Vol. 2. – № 46. – P. 9903-9910.
170. Limitations of a polymer-based hole transporting layer for application in planar inverted perovskite solar cells / M. Petrović, T. Maksudov, A. Panagiotopoulos [et al.] // *Nanoscale Advances*. – 2019. – Vol. 1. – № 8. – P. 3107-3118.
171. Suppressing Charge Recombination and Ultraviolet Light Degradation of Perovskite Solar Cells Using Silicon Oxide Passivation / J. Ren, Q. Luo, Q. Hou [et al.] // *ChemElectroChem*. – 2019. – Vol. 6. – № 12. – P. 3167-3174.
172. Suppressing Charge Recombination and Ultraviolet Light Degradation of

- Perovskite Solar Cells Using Silicon Oxide Passivation / J. Ren, Q. Luo, Q. Hou [et al.] // ChemElectroChem. – 2019. – Vol. 6. – № 12. – P. 3167-3174.
173. Indium-Free Perovskite Solar Cells Enabled by Impermeable Tin-Oxide Electron Extraction Layers / T. Hu, T. Becker, N. Pourdavoud [et al.] // Advanced Materials. – 2017. – Vol. 29. – № 27.
174. Room-Temperature Sputtered SnO<sub>2</sub> as Robust Electron Transport Layer for Air-Stable and Efficient Perovskite Solar Cells on Rigid and Flexible Substrates / M. Kam, Q. Zhang, D. Zhang, Z. Fan // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9. – № 1. – P. 6963.
175. Jiang, Q. SnO<sub>2</sub>: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells / Q. Jiang, X. Zhang, J. You // Small. – 2018. – Vol. 14. – № 31.
176. Simultaneous Contact and Grain-Boundary Passivation in Planar Perovskite Solar Cells Using SnO<sub>2</sub>-KCl Composite Electron Transport Layer / P. Zhu, S. Gu, X. Luo [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2020. – Vol. 10. – № 3.
177. High Efficiency (18.53%) of Flexible Perovskite Solar Cells via the Insertion of Potassium Chloride between SnO<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Layers / N. Zhu, X. Qi, Y. Zhang [et al.] // ACS Applied Energy Materials. – 2019. – Vol. 2. – № 5. – P. 3676-3682.
178. High efficiency planar-type perovskite solar cells with negligible hysteresis using EDTA-complexed SnO<sub>2</sub> / D. Yang, R. Yang, K. Wang [et al.] // Nature Communications. – 2018. – Vol. 9. – № 1. – P. 3239.
179. Perovskite Solar Cells with ZnO Electron-Transporting Materials / P. Zhang, J. Wu, T. Zhang [et al.] // Advanced Materials. – 2018. – Vol. 30. – № 3.
180. A graphene/ZnO electron transfer layer together with perovskite passivation enables highly efficient and stable perovskite solar cells / M. M. Tavakoli, R. Tavakoli, P. Yadav, J. Kong // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – Vol. 7. – № 2. – P. 679-686.
181. The impact of ZnO on the stability of perovskite films and solar cells: Surface chemistry rules the game! / A. F. Akbulatov, I. S. Zhidkov, L. G. Gutsev [et al.] // Materials Today Energy. – 2025. – Vol. 47. – P. 101747.
182. Zinc as a New Dopant for NiO<sub>x</sub>-Based Planar Perovskite Solar Cells with



- Stable Efficiency near 20% / X. Wan, Y. Jiang, Z. Qiu [et al.] // ACS Applied Energy Materials. – 2018. – Vol. 1. – № 8. – P. 3947-3954.
183. Understanding the Doping Effect on NiO: Toward High-Performance Inverted Perovskite Solar Cells / W. Chen, Y. Wu, J. Fan [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2018. – Vol. 8. – № 19.
184. Zinc as a New Dopant for NiO<sub>x</sub>-Based Planar Perovskite Solar Cells with Stable Efficiency near 20% / X. Wan, Y. Jiang, Z. Qiu [et al.] // ACS Applied Energy Materials. – 2018. – Vol. 1. – № 8. – P. 3947-3954.
185. Understanding the Doping Effect on NiO: Toward High-Performance Inverted Perovskite Solar Cells / W. Chen, Y. Wu, J. Fan [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2018. – Vol. 8. – № 19.
186. Polymer Solar Cells with Efficiency >10% Enabled via a Facile Solution-Processed Al-Doped ZnO Electron Transporting Layer / L. K. Jagadamma, M. Al-Senani, A. El-Labban [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2015. – Vol. 5. – № 12.
187. Non-Uniform Chemical Corrosion of Metal Electrode of p-i-n Type of Perovskite Solar Cells Caused by the Diffusion of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I / S. Guo, X. Sun, C. Ding [et al.] // Energy Technology. – 2020. – Vol. 8. – № 12.
188. Zn-Doped SnO<sub>2</sub> Compact Layer for Enhancing Performance of Perovskite Solar Cells / C. Yang, M. Chen, J. Wang, H. Lu // International Journal of Photoenergy. – 2021. – Vol. 2021. – P. 1-10.
189. Ti1-graphene single-atom material for improved energy level alignment in perovskite solar cells / C. Zhang, S. Liang, W. Liu [et al.] // Nature Energy. – 2021. – Vol. 6. – № 12. – P. 1154-1163.
190. In situ growth of graphene on both sides of a Cu–Ni alloy electrode for perovskite solar cells with improved stability / X. Lin, H. Su, S. He [et al.] // Nature Energy. – 2022. – Vol. 7. – № 6. – P. 520-527.
191. Interface engineering of low temperature processed all-inorganic CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite solar cells toward PCE exceeding 14% / L. Zhou, X. Guo, Z. Lin [et al.] // Nano Energy. – 2019. – Vol. 60. – P. 583-590.
192. 2D metal–organic framework for stable perovskite solar cells with minimized

- lead leakage / S. Wu, Z. Li, M.-Q. Li [et al.] // Nature Nanotechnology. – 2020. – Vol. 15. – № 11. – P. 934-940.
193. A chemically inert bismuth interlayer enhances long-term stability of inverted perovskite solar cells / S. Wu, R. Chen, S. Zhang [et al.] // Nature Communications. – 2019. – Vol. 10. – № 1. – P. 1161.
194. Jiang, Q. SnO<sub>2</sub>: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells / Q. Jiang, X. Zhang, J. You // Small. – 2018. – Vol. 14. – № 31.
195. Low Temperature Solution-Processed Sb:SnO<sub>2</sub> Nanocrystals for Efficient Planar Perovskite Solar Cells / Y. Bai, Y. Fang, Y. Deng [et al.] // ChemSusChem. – 2016. – Vol. 9. – № 18. – P. 2686-2691.
196. Al-Mg co-doped TiO<sub>2</sub> thin film as a promising ETL for perovskite solar cells: An experimental and DFT investigation / A. Islam, R. Tahiyah, M. R. Sheikh [et al.] // Solar Energy. – 2024. – Vol. 276. – P. 112709.
197. Oxygen Vacancy Mediation in SnO<sub>2</sub> Electron Transport Layers Enables Efficient, Stable, and Scalable Perovskite Solar Cells / Q. Zhao, B. Zhang, W. Hui [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2024. – Vol. 146. – № 28. – P. 19108-19117.
198. Oxygen Vacancy Mediation in SnO<sub>2</sub> Electron Transport Layers Enables Efficient, Stable, and Scalable Perovskite Solar Cells / Q. Zhao, B. Zhang, W. Hui [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2024. – Vol. 146. – № 28. – P. 19108-19117.
199. Oxygen vacancies promoting photoelectrochemical performance of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocubes / J. Gan, X. Lu, J. Wu [et al.] // Scientific Reports. – 2013. – Vol. 3. – № 1. – P. 1021.
200. High Temperature Ferromagnetism in Fe-Doped ZnO: a Density Functional Investigation / D. Karmakar, I. Dasgupta, G. P. Das, Y. Kawazoe // MATERIALS TRANSACTIONS. – 2007. – Vol. 48. – № 8. – P. 2119-2122.
201. Soitah, T. N. Effect of Fe Doping on Structural and Electrical Properties of Nanocrystalline ZnO Thin Films Prepared by Sol–Gel Dip Coating Technique / T. N. Soitah, Y. Chunhui, S. Liang // Science of Advanced Materials. – 2010. – Vol. 2. – № 4. – P. 534-538.

202. Cheng, W. Structural, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO / W. Cheng, X. Ma // Journal of Physics: Conference Series. – 2009. – Vol. 152. – P. 012039.
203. Electrical surface conductivity in quartz induced by ion implantation / P. Martin, M. Dufour, A. Ermolieff [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1992. – Vol. 72. – № 7. – P. 2907-2911.
204. Iodinated SnO<sub>2</sub> Quantum Dots: A Facile and Efficient Approach To Increase Solar Absorption for Visible-Light Photocatalysis / P. Li, Y. Lan, Q. Zhang [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Vol. 120. – № 17. – P. 9253-9262.
205. Development of high-temperature ferromagnetism in SnO<sub>2</sub> and paramagnetism in SnO by Fe doping / A. Punnoose, J. Hays, A. Thurber [et al.] // Physical Review B. – 2005. – Vol. 72. – № 5. – P. 054402.
206. Oxygen-vacancy-induced ferromagnetism in undoped SnO<sub>2</sub> thin films / G. S. Chang, J. Forrest, E. Z. Kurmaev [et al.] // Physical Review B. – 2012. – Vol. 85. – № 16. – P. 165319.
207. Dutta, D. Influence of confinement regimes on magnetic property of pristine SnO<sub>2</sub> quantum dots / D. Dutta, D. Bahadur // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Vol. 22. – № 47. – P. 24545.
208. Salah, N. Thermoelectric and Magnetic Properties of Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>:Mn<sub>0.5x</sub>Co<sub>0.5x</sub> Nanoparticles Produced by the Microwave Technique / N. Salah, S. Habib, A. Azam // Journal of Electronic Materials. – 2017. – Vol. 46. – № 2. – P. 1190-1200.
209. Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / P. D. C. King, T. D. Veal, F. Fuchs [et al.] // Physical Review B. – 2009. – Vol. 79. – № 20. – P. 205211.
210. Improved light extraction efficiency on GaN LEDs by an In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-cone film / J.-T. Lian, J.-H. Ye, J.-Y. Liou [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. – 2013. – Vol. 1. – № 40. – P. 6559.
211. Tunable ferromagnetism by oxygen vacancies in Fe-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic semiconductor / P. F. Xing, Y. X. Chen, S.-S. Yan [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol. 106. – № 4.
212. Correlation between oxygen vacancies and magnetism in Fe-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- films / Y. An, S. Wang, D. Feng [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol. 276. – P. 535-538.
213. Snyder, G. J. Complex thermoelectric materials / G. J. Snyder, E. S. Toberer // *Nature Materials*. – 2008. – Vol. 7. – № 2. – P. 105-114.
214. Gate-Tunable Transport Properties of In Situ Capped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Topological Insulator Thin Films / P. Ngabonziza, M. P. Stehno, H. Myoren [et al.] // *Advanced Electronic Materials*. – 2016. – Vol. 2. – № 8.
215. Takagaki, Y. Seebeck Effect and Giant Linear Magnetoresistance Affected by Conflicting n- and p-Type Defect-Induced Doping in Epitaxial Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Layers / Y. Takagaki, A. Papadogianni, O. Bierwagen // *Advanced Electronic Materials*. – 2015. – Vol. 1. – № 4.
216. Efficient and stable hybrid perovskite-organic light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 40 per cent / L. Kong, Y. Luo, Q. Wu [et al.] // *Light: Science & Applications*. – 2024. – Vol. 13. – № 1. – P. 138.
217. Investigation of structural and optical properties of MAPbBr<sub>3</sub> monocrystals under fast electron irradiation / A. Ishteev, K. Konstantinova, G. Ermolaev [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2022. – Vol. 10. – № 15. – P. 5821-5828.
218. Metal Halide Perovskites for High-Energy Radiation Detection / G. Kakavelakis, M. Gedda, A. Panagiotopoulos [et al.] // *Advanced Science*. – 2020. – Vol. 7. – № 22.
219. Hybrid halide perovskite neutron detectors / P. Andričević, G. Náfrádi, M. Kollár [et al.] // *Scientific Reports*. – 2021. – Vol. 11. – № 1. – P. 17159.
220. Wei, H. Halide lead perovskites for ionizing radiation detection / H. Wei, J. Huang // *Nature Communications*. – 2019. – Vol. 10. – № 1. – P. 1066.
221. Fine Purification Engineering Enables Efficient Perovskite QLEDs with Efficiency Exceeding 23% / Y. Wang, Y. Li, Y. Su [et al.] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2024. – Vol. 16. – № 22. – P. 28853-28860.
222. The Stability of Hybrid Perovskites with UiO-66 Metal–Organic Framework Additives with Heat, Light, and Humidity / I. S. Zhidkov, M.-H. Yu, A. I. Kukharensko [et al.] // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12. – № 23. – P. 4349.
223. Зацепин, Д. А. Ионная модификация функциональных материалов /

- Д. А. Зацепин, И. А. Вайнштейн, С. О. Чолах. – Екатеринбург : Уральский федеральный университет, 2014. – 104 p.
224. Interfacial “Anchoring Effect” Enables Efficient Large-Area Sky-Blue Perovskite Light-Emitting Diodes / Y. Shen, J. Wang, Y. Li [et al.] // *Advanced Science*. – 2021. – Vol. 8. – № 19.
225. Kabe, R. Organic long persistent luminescence / R. Kabe, C. Adachi // *Nature*. – 2017. – Vol. 550. – № 7676. – P. 384-387.
226. Realizing High Brightness Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Diodes with Reduced Efficiency Roll-Off via Multifunctional Interface Engineering / Y. K. Lin, C. H. Chen, Y. Y. Wang [et al.] // *Advanced Science*. – 2023. – Vol. 10. – № 26.
227. Végh, J. The Shirley background revised / J. Végh // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2006. – Vol. 151. – № 3. – P. 159-164.
228. Babbe, F. Optical Absorption-Based In Situ Characterization of Halide Perovskites / F. Babbe, C. M. Sutter-Fella // *Advanced Energy Materials*. – 2020. – Vol. 10. – № 26.
229. Photoluminescence-Based Characterization of Halide Perovskites for Photovoltaics / T. Kirchartz, J. A. Márquez, M. Stolterfoht, T. Unold // *Advanced Energy Materials*. – 2020. – Vol. 10. – № 26.
230. Stability of Organic Cations in Solution-Processed  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskites: Formation of Modified Surface Layers / A. Calloni, A. Abate, G. Bussetti [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119. – № 37. – P. 21329-21335.
231. X-ray stability and degradation mechanism of lead halide perovskites and lead halides / S. Svanström, A. García Fernández, T. Sloboda [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2021. – Vol. 23. – № 21. – P. 12479-12489.
232. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation / J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale [et al.] // *Journal of Physics Condensed Matter*. – 2002. – Vol. 14. – № 11. – P. 2745-2779.
233. Troullier, N. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations / N. Troullier, J. L. Martins // *Physical Review B*. – 1991. – Vol. 43. – № 3. – P. 1993-2006.
234. Monkhorst, H. J. Special points for Brillouin-zone integrations / H. J.

- Monkhorst, J. D. Pack // *Physical Review B*. – 1976. – Vol. 13. – № 12. – P. 5188-5192.
235. Cowan, R. D. Theoretical Calculation of Atomic Spectra Using Digital Computers\* / R. D. Cowan // *Journal of the Optical Society of America*. – 1968. – Vol. 58. – № 6. – P. 808.
236. Bands, resonances, edge singularities and excitons in core level spectroscopy investigated within the dynamical mean-field theory / M. W. Haverkort, G. Sangiovanni, P. Hansmann [et al.] // *EPL (Europhysics Letters)*. – 2014. – Vol. 108. – № 5. – P. 57004.
237. Identifying local dopant structures and their impact on the magnetic properties of spintronic materials / R. J. Green, G. S. Chang, X. Y. Zhang [et al.] // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 83. – № 11. – P. 115207.
238. A Quantum-Mechanical Map for Bonding and Properties in Solids / J. Raty, M. Schumacher, P. Golub [et al.] // *Advanced Materials*. – 2019. – Vol. 31. – № 3.
239. Kovalenko, M. V. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals / M. V. Kovalenko, L. Protesescu, M. I. Bodnarchuk // *Science*. – 2017. – Vol. 358. – № 6364. – P. 745-750.
240. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Handb. X-ray photoelectron Spectrosc. / J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben; eds. J. Chastain, R. C. J. King. – Minnesota : ULVAK-PHI, Inc., 1995. – 1-261 p.
241. Кузнецов, М. В. Современные методы исследования поверхности твердых тел: фотоэлектронная спектроскопия и дифракция, СТМ-Микроскопия.
242. Bagus, P. S. The interpretation of XPS spectra: Insights into materials properties / P. S. Bagus, E. S. Ilton, C. J. Nelin // *Surface Science Reports*. – 2013. – Vol. 68. – № 2. – P. 273-304.
243. Free atom 4f photoelectron spectra of Au, Pb, and Bi / M. Patanen, S. Aksela, S. Urpelainen [et al.] // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2011. – Vol. 183. – № 1-3. – P. 59-63.
244. Rondon, S. Core Level and Valence Band Spectra of Lead by XPS / S. Rondon, P. M. A. Sherwood // *Surface Science Spectra*. – 1998. – Vol. 5. – № 2. –

P. 83-89.

245. Elalfy, L. Metavalent bonding induced abnormal phonon transport in diamondlike structures: Beyond conventional theory / L. Elalfy, D. Music, M. Hu // *Physical Review B*. – 2021. – Vol. 103. – № 7. – P. 75203.

246. Walsh, A. Principles of Chemical Bonding and Band Gap Engineering in Hybrid Organic–Inorganic Halide Perovskites / A. Walsh // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119. – № 11. – P. 5755-5760.

247. Unravelling the role of vacancies in lead halide perovskite through electrical switching of photoluminescence / C. Li, A. Guerrero, S. Huettner, J. Bisquert // *Nature Communications*. – 2018. – Vol. 9. – № 1. – P. 5113.

248. Effects of organic cations on the defect physics of tin halide perovskites / T. Shi, H.-S. Zhang, W. Meng [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Vol. 5. – № 29. – P. 15124-15129.

249. Changes in charge density vs changes in formal oxidation states: The case of Sn halide perovskites and their ordered vacancy analogues / G. M. Dalpian, Q. Liu, C. C. Stoumpos [et al.] // *Physical Review Materials*. – 2017. – Vol. 1. – № 2. – P. 025401.

250. An intrinsic luminescence in binary lead silicate glasses / A. F. Zatsepin, I. S. Zhidkov, A. I. Kukhareno [et al.] // *Optical Materials*. – 2012. – Vol. 34. – № 5.

251. Жидков, И. С. Электронное строение и радиационно-оптические свойства свинцово-силикатных стекол / И. С. Жидков. – Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2014. – 171 p.

252. Sources of Pb(0) artefacts during XPS analysis of lead halide perovskites / J. D. McGettrick, K. Hooper, A. Pockett [et al.] // *Materials Letters*. – 2019. – Vol. 251. – P. 98-101.

253. Incipient Metals: Functional Materials with a Unique Bonding Mechanism / M. Wuttig, V. L. Deringer, X. Gonze [et al.] // *Advanced Materials*. – 2018. – Vol. 30. – № 51.

254. Corrigendum to Morphological and structural features of the  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  films obtained by CBD from ethylenediamine-citrate bath / A. D. Kutyavina, L. N.

- Maskaeva, V. I. Voronin [et al.] // *Chimica Techno Acta*. – 2021. – Vol. 8. – № 2.
255. Excess Ion-Induced Efficiency Roll-Off in High-Efficiency Perovskite Light-Emitting Diodes / Y. Jia, H. Yu, Y. Zhou [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2021. – Vol. 13. – № 24. – P. 28546-28554.
256. Phase controllable synthesis of SnSe and SnSe<sub>2</sub> films with tunable photoresponse properties / D. Lu, C. Yue, S. Luo [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2021. – Vol. 541. – P. 148615.
257. Reviewing and understanding the stability mechanism of halide perovskite solar cells / C. Zhang, T. Shen, D. Guo [et al.] // *InfoMat*. – 2020. – Vol. 2. – № 6. – P. 1034-1056.
258. Thermal stability and miscibility of co-evaporated methyl ammonium lead halide (MAPbX<sub>3</sub>, X = I, Br, Cl) thin films analysed by in situ X-ray diffraction / P. Pistor, T. Burwig, C. Brzuska [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – Vol. 6. – № 24. – P. 11496-11506.
259. Light or Heat: What Is Killing Lead Halide Perovskites under Solar Cell Operation Conditions? / A. F. Akbulatov, L. A. Frolova, N. N. Dremova [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2020. – Vol. 11. – № 1. – P. 333-339.
260. Tenuta, E. Thermodynamic origin of instability in hybrid halide perovskites / E. Tenuta, C. Zheng, O. Rubel // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – № 1. – P. 37654.
261. Contributions of the lead-bromine weighted bands to the occupied density of states of the hybrid tri-bromide perovskites / A. R. Kirmani, A. E. Mansour, M. I. Saidaminov [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2018. – Vol. 113. – № 2.
262. In Situ Observation of Light Illumination-Induced Degradation in Organometal Mixed-Halide Perovskite Films / R.-P. Xu, Y.-Q. Li, T.-Y. Jin [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – Vol. 10. – № 7. – P. 6737-6746.
263. Interaction of the Cation and Vacancy in Hybrid Perovskites Induced by Light Illumination / L. Lu, K.-C. Shen, J. Wang [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2020. – Vol. 12. – № 37. – P. 42369-42377.
264. Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications / N. K. Noel, S. D. Stranks, A. Abate [et al.] // *Energy Environ. Sci.* –



2014. – Vol. 7. – № 9. – P. 3061-3068.

265. Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications / T. Krishnamoorthy, H. Ding, C. Yan [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3. – № 47. – P. 23829-23832.

266. Air-Degradation Mechanisms in Mixed Lead-Tin Halide Perovskites for Solar Cells / V. J. -Y. Lim, A. M. Ulatowski, C. Kamaraki [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2023. – Vol. 13. – № 33.

267. Chiara, R. Germanium-Based Halide Perovskites: Materials, Properties, and Applications / R. Chiara, M. Morana, L. Malavasi // *ChemPlusChem*. – 2021. – Vol. 86. – № 6. – P. 879-888.

268. Crystallographic insights into  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{Bi}_2\text{I}_9)$ : a new lead-free hybrid organic–inorganic material as a potential absorber for photovoltaics / K. Eckhardt, V. Bon, J. Getzschmann [et al.] // *Chemical Communications*. – 2016. – Vol. 52. – № 14. – P. 3058-3060.

269. Current Advancements in Material Research and Techniques Focusing on Lead-free Perovskite Solar Cells / C. Zhang, L. Gao, S. Hayase, T. Ma // *Chemistry Letters*. – 2017. – Vol. 46. – № 9. – P. 1276-1284.

270. Methylammonium Bismuth Iodide as a Lead-Free, Stable Hybrid Organic–Inorganic Solar Absorber / R. L. Z. Hoye, R. E. Brandt, A. Osherov [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2016. – Vol. 22. – № 8. – P. 2605-2610.

271. Intrinsic thermal decomposition pathways of lead halide perovskites  $\text{APbX}_3$  / A. F. Akbulatov, V. M. Martynenko, L. A. Frolova [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2020. – Vol. 213.

272. Degradation mechanism of hybrid tin-based perovskite solar cells and the critical role of tin (IV) iodide / L. Lanzetta, T. Webb, N. Zibouche [et al.] // *Nature Communications*. – 2021. – Vol. 12. – № 1. – P. 2853.

273. Piperazine Suppresses Self-Doping in  $\text{CsSnI}_3$  Perovskite Solar Cells / T.-B. Song, T. Yokoyama, J. Logsdon [et al.] // *ACS Applied Energy Materials*. – 2018. – Vol. 1. – № 8. – P. 4221-4226.

274. Instability of Tin Iodide Perovskites: Bulk p-Doping versus Surface Tin Oxidation / D. Ricciarelli, D. Meggiolaro, F. Ambrosio, F. De Angelis // *ACS*

- Energy Letters. – 2020. – Vol. 5. – № 9. – P. 2787-2795.
275. First-Principles Study on the Oxygen–Light-Induced Iodide Vacancy Formation in FASnI<sub>3</sub> Perovskite / Z. Li, J. Ji, C. Zhang [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – Vol. 124. – № 26. – P. 14147-14157.
276. Growth of Au capped GeO<sub>2</sub> nanowires for visible-light photodetection / A. Ghosh, P. Guha, S. Mukherjee [et al.] // Applied Physics Letters. – 2016. – Vol. 109. – № 12. – P. 123105.
277. Garvey, S. Vapour-phase passivation of Ge(100) using alkanethiols for future CMOS devices / S. Garvey. – National University of Ireland, 2021.
278. Dhingra, A. Layered GeI<sub>2</sub>: A wide-bandgap semiconductor for thermoelectric applications—A perspective / A. Dhingra // Frontiers in Nanotechnology. – 2022. – Vol. 4.
279. Synthesis of one-dimensional yolk-shell Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite as an anode material for enhanced lithium-storage properties / Q. Han, Y. Sun, W. Zhang [et al.] // Ionics. – 2020. – Vol. 26. – № 3. – P. 1221-1228.
280. The Photochemical Stability of PbI<sub>2</sub> and PbBr<sub>2</sub>: Optical and XPS and DFT Studies / I. S. Zhidkov, A. F. Akbulatov, A. I. Poteryaev [et al.] // Coatings. – 2023. – Vol. 13. – № 4. – P. 784.
281. Temperature Dynamics of MAPbI<sub>3</sub> and PbI<sub>2</sub> Photolysis: Revealing the Interplay between Light and Heat, Two Enemies of Perovskite Photovoltaics / A. F. Akbulatov, M. I. Ustinova, G. V Shilov [et al.] // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2021. – Vol. 12. – № 18. – P. 4362-4367.
282. Temperature Dependence of Photochemical Degradation of MAPbBr<sub>3</sub> Perovskite / I. S. Zhidkov, A. F. Akbulatov, M. I. Ustinova [et al.] // Coatings. – 2022. – Vol. 12. – № 8. – P. 1066.
283. Influence of halide mixing on thermal and photochemical stability of hybrid perovskites: XPS studies / I. S. Zhidkov, A. F. Akbulatov, A. I. Kukharenko [et al.] // Mendeleev Communications. – 2018. – Vol. 28. – № 4. – P. 381-383.
284. Nanoscale Visualization of Photodegradation Dynamics of MAPbI<sub>3</sub> Perovskite Films / N. A. Emelianov, V. V Ozerova, I. S. Zhidkov [et al.] // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2022. – Vol. 13. – № 12. – P. 2744-2749.

285. Influence of Ion Migration from ITO and SiO<sub>2</sub> Substrates on Photo and Thermal Stability of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub> Hybrid Perovskite / I. S. Zhidkov, D. W. Boukhvalov, A. I. Kukharenko [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – Vol. 124. – № 27. – P. 14928-14934.
286. Thermal and photochemical degradation of CsGeI<sub>3</sub> and CsGeBr<sub>3</sub>: XPS and optical studies / I. S. Zhidkov, A. F. Akbulatov, A. I. Kukharenko [et al.] // Optical Materials. – 2024. – Vol. 157. – P. 116303.
287. Cation and anion immobilization through chemical bonding enhancement with fluorides for stable halide perovskite solar cells / N. Li, S. Tao, Y. Chen [et al.] // Nature Energy. – 2019. – Vol. 4. – № 5. – P. 408-415.
288. Suppression of atomic vacancies via incorporation of isovalent small ions to increase the stability of halide perovskite solar cells in ambient air / M. I. Saidaminov, J. Kim, A. Jain [et al.] // Nature Energy. – 2018. – Vol. 3. – № 8. – P. 648-654.
289. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells / W. S. Yang, B.-W. Park, E. H. Jung [et al.] // Science. – 2017. – Vol. 356. – № 6345. – P. 1376-1379.
290. Maximizing and stabilizing luminescence from halide perovskites with potassium passivation / M. Abdi-Jalebi, Z. Andaji-Garmaroudi, S. Cacovich [et al.] // Nature. – 2018. – Vol. 555. – № 7697. – P. 497-501.
291. Cation and anion immobilization through chemical bonding enhancement with fluorides for stable halide perovskite solar cells / N. Li, S. Tao, Y. Chen [et al.] // Nature Energy. – 2019. – Vol. 4. – № 5. – P. 408-415.
292. Suppression of atomic vacancies via incorporation of isovalent small ions to increase the stability of halide perovskite solar cells in ambient air / M. I. Saidaminov, J. Kim, A. Jain [et al.] // Nature Energy. – 2018. – Vol. 3. – № 8. – P. 648-654.
293. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallographica Section A. – 1976. – Vol. 32. – № 5. – P. 751-767.
294. Substitutional Chemistry of MAPbI<sub>3</sub>: Gaining Control over Material

- Photostability and Photovoltaic Performance via  $\text{Pb}^{2+}$  Replacement / M. I. Ustinova, M. V Lobanov, G. V Shilov [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2025. – Vol. 35. – № 1.
295. Interstitial Nature of  $\text{Mn}^{2+}$  Doping in 2D Perovskites / A. J. Torma, W. Li, H. Zhang [et al.] // *ACS Nano*. – 2021. – Vol. 15. – № 12. – P. 20550-20561.
296. Exfoliated Monolayer  $\text{GeI}_2$ : Theoretical Prediction of a Wide-Band Gap Semiconductor with Tunable Half-Metallic Ferromagnetism / C.-S. Liu, X.-L. Yang, J. Liu, X.-J. Ye // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – Vol. 122. – № 38. – P. 22137-22142.
297. A europium shuttle for launching perovskites to space: using  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  redox chemistry to boost photostability and radiation hardness of complex lead halides / M. I. Ustinova, L. A. Frolova, A. V. Rasmetyeva [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2024. – Vol. 12. – № 22. – P. 13219-13230.
298. Tin versus Lead Redox Chemistry Modulates Charge Trapping and Self-Doping in Tin/Lead Iodide Perovskites / D. Meggiolaro, D. Ricciarelli, A. A. Alasmari [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2020. – Vol. 11. – № 9. – P. 3546-3556.
299. Dedoping of Lead Halide Perovskites Incorporating Monovalent Cations / M. Abdi-Jalebi, M. Pazoki, B. Philippe [et al.] // *ACS Nano*. – 2018. – Vol. 12. – № 7. – P. 7301-7311.
300. Electronic structure of  $\text{MAPbI}_3$  and  $\text{MAPbCl}_3$ : importance of band alignment / M. Caputo, N. Cefarin, A. Radivo [et al.] // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9. – № 1. – P. 15159.
301. Electrical Conductivity of Halide Perovskites Follows Expectations from Classical Defect Chemistry / N. Leupold, A. L. Seibel, R. Moos, F. Panzer // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 2021. – № 28. – P. 2882-2889.
302.  $\text{CuI}$  p-type thin films for highly transparent thermoelectric p-n modules / B. M. Morais Faustino, D. Gomes, J. Faria [et al.] // *Scientific Reports*. – 2018. – Vol. 8. – № 1. – P. 6867.
303. Yamaguchi, M. Radiation-resistant solar cells for space use / M. Yamaguchi

- // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2001. – Vol. 68. – № 1. – P. 31-53.
304. Unraveling radiation damage and healing mechanisms in halide perovskites using energy-tuned dual irradiation dosing / A. R. Kirmani, T. A. Byers, Z. Ni [et al.] // Nature Communications. – 2024. – Vol. 15. – № 1. – P. 696.
305. Exploring the effects of the alkaline earth metal cations on the electronic structure, photostability and radiation hardness of lead halide perovskites / M. I. Ustinova, A. V. Rasmetyeva, A. I. Kukharenko [et al.] // Materials Today Energy. – 2024. – Vol. 45. – P. 101687.
306. Perovskite Solar Cells: Stable under Space Conditions / D. Pérez-del-Rey, C. Dreessen, A. M. Igual-Muñoz [et al.] // Solar RRL. – 2020. – Vol. 4. – № 12.
307. Towards Better Perovskite Absorber Materials: Cu<sup>+</sup> Doping Improves Photostability and Radiation Hardness of Complex Lead Halides / M. I. Ustinova, M. N. Sarychev, N. A. Emelianov [et al.] // EcoMat. – 2025. – Vol. 7. – № 1.
308. XPS visualization of soft and hard Lewis base passivation of defects in MAPbI<sub>3</sub> perovskite / I. S. Zhidkov, M. F. Gerasimov, V. V. Ozerova [et al.] // Physica B: Condensed Matter. – 2025. – Vol. 711. – P. 417268.
309. Enhanced radiation hardness of lead halide perovskite absorber materials via incorporation of Dy<sup>2+</sup> cations / M. I. Ustinova, L. A. Frolova, A. V. Rasmetyeva [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2024. – Vol. 493.
310. Influence of partial substitution of Pb by Ge atoms on the stability of CsFAPbI<sub>3</sub> hybrid perovskites to strong electron fluxes / К. А.И., М. И. УСТИНОВА, С. О. ЧОЛАХ [et al.] // Международный научно-исследовательский журнал. – 2024. – № 5S. – P. 116.
311. Film Deposition Techniques Impact the Defect Density and Photostability of MAPbI<sub>3</sub> Perovskite Films / A. F. Akbulatov, L. A. Frolova, S. A. Tsarev [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – Vol. 124. – № 39. – P. 21378-21385.
312. Rationalizing the effect of overstoichiometric PbI<sub>2</sub> on the stability of perovskite solar cells in the context of precursor solution formulation / M. Mangrulkar, S. Y. Luchkin, A. F. Akbulatov [et al.] // Synthetic Metals. – 2021. – Vol. 278. – P. 116823.
313. Ultra-bright and highly efficient inorganic based perovskite light-emitting

- diodes / L. Zhang, X. Yang, Q. Jiang [et al.] // Nature Communications. – 2017. – Vol. 8. – № 1. – P. 15640.
314. Molecule-Induced p-Doping in Perovskite Nanocrystals Enables Efficient Color-Saturated Red Light-Emitting Diodes / H. Wang, Y. Dou, P. Shen [et al.] // Small. – 2020. – Vol. 16. – № 20.
315. Operating Mechanisms of Mesoscopic Perovskite Solar Cells through Impedance Spectroscopy and J – V Modeling / I. Zarazúa, S. Sidhik, T. López-Luke [et al.] // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2017. – Vol. 8. – № 24. – P. 6073-6079.
316. Electroluminescence Principle and Performance Improvement of Metal Halide Perovskite Light-Emitting Diodes / A. Liu, C. Bi, R. Guo [et al.] // Advanced Optical Materials. – 2021. – Vol. 9. – № 18.
317. Perovskite Light-Emitting Diodes with EQE Exceeding 28% through a Synergetic Dual-Additive Strategy for Defect Passivation and Nanostructure Regulation / Z. Liu, W. Qiu, X. Peng [et al.] // Advanced Materials. – 2021. – Vol. 33. – № 43.
318. Synergistic Effect of Dual Ligands on Stable Blue Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Diodes / Y. Jin, Z. Wang, S. Yuan [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2020. – Vol. 30. – № 6.
319. Perovskite Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency Exceeding 22% via Small-Molecule Passivation / Z. Chu, Q. Ye, Y. Zhao [et al.] // Advanced Materials. – 2021. – Vol. 33. – № 18.
320. Efficient green light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional composition and phase engineered perovskite with surface passivation / X. Yang, X. Zhang, J. Deng [et al.] // Nature Communications. – 2018. – Vol. 9. – № 1. – P. 570.
321. Deep-Red Perovskite Light-Emitting Diodes Based on One-Step-Formed  $\gamma$ -CsPbI<sub>3</sub> Cuboid Crystallites / Y. Miao, X. Liu, Y. Chen [et al.] // Advanced Materials. – 2021. – Vol. 33. – № 51.
322. Reduced Efficiency Roll-Off and Enhanced Stability in Perovskite Light-Emitting Diodes with Multiple Quantum Wells / M. Yang, N. Wang, S. Zhang [et al.] // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2018. – Vol. 9. – № 8. – P. 2038-

2042.

323. Boosting Efficiency and Curtailing the Efficiency Roll-Off in Green Perovskite Light-Emitting Diodes via Incorporating Ytterbium as Cathode Interface Layer / M. U. Ali, J. Miao, J. Cai [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2020. – Vol. 12. – № 16. – P. 18761-18768.

324. Distribution control enables efficient reduced-dimensional perovskite LEDs / D. Ma, K. Lin, Y. Dong [et al.] // Nature. – 2021. – Vol. 599. – № 7886. – P. 594-598.

325. Blue and white phosphorescent organic light emitting diode performance improvement by confining electrons and holes inside double emitting layers / Y.-S. Tsai, L.-A. Hong, F.-S. Juang, C.-Y. Chen // Journal of Luminescence. – 2014. – Vol. 153. – P. 312-316.

326. A polymer/small-molecule binary-blend hole transport layer for enhancing charge balance in blue perovskite light emitting diodes / Z. Yu, W. H. Jeong, K. Kang [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2022. – Vol. 10. – № 26. – P. 13928-13935.

327. Bright red  $\text{YCl}_3$ -promoted  $\text{CsPbI}_3$  perovskite nanorods towards efficient light-emitting diode / G. Pan, X. Bai, X. Shen [et al.] // Nano Energy. – 2021. – Vol. 81. – P. 105615.

328. Conductive Phosphine Oxide Passivator Enables Efficient Perovskite Light-Emitting Diodes / M. Li, Y. Zhao, X. Qin [et al.] // Nano Letters. – 2022. – Vol. 22. – № 6. – P. 2490-2496.

329. Reduced Confinement Effect by Isocyanate Passivation for Efficient Sky-Blue Perovskite Light-Emitting Diodes / Y. Xia, Y. Lou, Y. Zhou [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2022. – Vol. 32. – № 47.

330. The regulatory effect of triphenylphosphine oxide on perovskites for morphological and radiative improvement / D. Jiang, T. Jiang, Y. Tian [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. – 2021. – Vol. 9. – № 20. – P. 6399-6403.

331. Bube, R. H. Trap Density Determination by Space-Charge-Limited Currents / R. H. Bube // Journal of Applied Physics. – 1962. – Vol. 33. – № 5. – P. 1733-1737.

332. Regulating the phase distribution of quasi-2D perovskites using a three-dimensional cyclic molecule toward improved light-emitting performance / C.-H. Chen, C.-H. Hsu, I.-C. Ni [et al.] // *Nanoscale*. – 2022. – Vol. 14. – № 46. – P. 17409-17417.
333. Suppressing Efficiency Roll-Off at High Current Densities for Ultra-Bright Green Perovskite Light-Emitting Diodes / C. Zou, Y. Liu, D. S. Ginger, L. Y. Lin // *ACS Nano*. – 2020. – Vol. 14. – № 5. – P. 6076-6086.
334. Highly Efficient Red Perovskite Light-Emitting Diodes with Reduced Efficiency Roll-Off Enabled by Manipulating Crystallization of Quasi-2D Perovskites / D. Zhang, L. Chao, G. Jin [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2022. – Vol. 32. – № 36.
335. Interfacial Potassium-Guided Grain Growth for Efficient Deep-Blue Perovskite Light-Emitting Diodes / Y. Shen, K. Shen, Y. Li [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2021. – Vol. 31. – № 6.
336. Organic–Inorganic Perovskite Light-Emitting Electrochemical Cells with a Large Capacitance / H. Zhang, H. Lin, C. Liang [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2015. – Vol. 25. – № 46. – P. 7226-7232.
337. High-Performance Blue Perovskite Light-Emitting Diodes Enabled by Efficient Energy Transfer between Coupled Quasi-2D Perovskite Layers / Z. Ren, J. Yu, Z. Qin [et al.] // *Advanced Materials*. – 2021. – Vol. 33. – № 1.
338. Impact of interlayer application on band bending for improved electron extraction for efficient flexible perovskite mini-modules / S. Pisoni, F. Fu, R. Widmer [et al.] // *Nano Energy*. – 2018. – Vol. 49. – P. 300-307.
339. Harnessing MOF materials in photovoltaic devices: recent advances, challenges, and perspectives / C.-C. Chueh, C.-I. Chen, Y.-A. Su [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – № 29. – P. 17079-17095.
340. Fei, C. Age-induced recrystallization in perovskite solar cells / C. Fei, H. Wang // *Organic Electronics*. – 2019. – Vol. 68. – P. 143-150.
341. Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  planar heterojunction solar cells / Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi [et al.] // *Nature Communications*. – 2014. – Vol. 5. – № 1. – P. 5784.



342. Shining Light on the Photoluminescence Properties of Metal Halide Perovskites / K. P. Goetz, A. D. Taylor, F. Paulus, Y. Vaynzof // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – Vol. 30. – № 23. – P. 1910004.
343. Enhancing Efficiency and Stability of Photovoltaic Cells by Using Perovskite/Zr-MOF Heterojunction Including Bilayer and Hybrid Structures / C.-C. Lee, C.-I. Chen, Y.-T. Liao [et al.] // *Advanced Science*. – 2019. – Vol. 6. – № 5. – P. 1801715.
344. Facile preparation of  $\text{TiO}_x$  film as an interface material for efficient inverted polymer solar cells / X. Bao, L. Sun, W. Shen [et al.] // *J. Mater. Chem. A*. – 2014. – Vol. 2. – № 6. – P. 1732-1737.
345. Deskins, N. A. Distribution of  $\text{Ti}^{3+}$  Surface Sites in Reduced  $\text{TiO}_2$  / N. A. Deskins, R. Rousseau, M. Dupuis // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. 115. – № 15. – P. 7562-7572.
346. The Role of Interstitial Sites in the Ti 3d Defect State in the Band Gap of Titania / S. Wendt, P. T. Sprunger, E. Lira [et al.] // *Science*. – 2008. – Vol. 320. – № 5884. – P. 1755-1759.
347. The Effect of Organic and Metal Oxide Interfacial layers on the Performance of Inverted Organic Photovoltaics / A. Savva, F. Petraki, P. Eleftheriou [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2013. – Vol. 3. – № 3. – P. 391-398.
348. Yu, Y. Dye-sensitized solar cells with modified  $\text{TiO}_2$  surface chemical states: The role of  $\text{Ti}_{3+}$  / Y. Yu, K. Wu, D. Wang // *Applied Physics Letters*. – 2011. – Vol. 99. – № 19.
349. Linking the HOMO-LUMO gap to torsional disorder in P3HT/PCBM blends / J. A. J. A. McLeod, A. L. A. L. Pitman, E. Z. E. Z. Kurmaev [et al.] // *Journal of Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 143. – № 22.
350. Physics of organic bulk heterojunction devices for photovoltaic applications / C. Waldauf, M. C. Scharber, P. Schilinsky [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – Vol. 99. – № 10.
351. Material and device concepts for organic photovoltaics: towards competitive efficiencies / C. Waldauf, P. Schilinsky, J. Hauch, C. J. Brabec // *Thin Solid Films*. – 2004. – Vols. 451-452. – P. 503-507.

352. Stavitski, E. The CTM4XAS program for EELS and XAS spectral shape analysis of transition metal L edges / E. Stavitski, F. M. F. de Groot // *Micron*. – 2010. – Vol. 41. – № 7. – P. 687-694.
353. Performance and stability studies of inverted polymer solar cells with TiO<sub>2</sub> film as a buffer layer / R. Peng, F. Yang, X. Ouyang [et al.] // *Applied Physics A*. – 2014. – Vol. 114. – № 2. – P. 429-434.
354. Layer-by-Layer Assembled Multilayer TiO<sub>x</sub> for Efficient Electron Acceptor in Polymer Hybrid Solar Cells / H. Kang, C. Lee, S. C. Yoon [et al.] // *Langmuir*. – 2010. – Vol. 26. – № 22. – P. 17589-17595.
355. Engineering the intermediate band states in amorphous Ti<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> for hybrid dye-sensitized solar cell applications / S. Pan, X. Liu, M. Guo [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3. – № 21. – P. 11437-11443.
356. Effects of F<sup>-</sup> Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powders / J. C. Yu, Yu, Ho [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2002. – Vol. 14. – № 9. – P. 3808-3816.
357. Electronic structure of nonstoichiometric compounds in the coherent potential approximation / M. A. Korotin, N. A. Skorikov, V. M. Zainullina [et al.] // *JETP Letters*. – 2012. – Vol. 94. – № 11. – P. 806-810.
358. Valentin, C. Di. Reduced and n-Type Doped TiO<sub>2</sub>: Nature of Ti<sup>3+</sup> Species / C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113. – № 48. – P. 20543-20552.
359. Influence of Oxygen Ion Migration from Substrates on Photochemical Degradation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Hybrid Perovskite / I. S. Zhidkov, A. F. Akbulatov, L. N. Inasaridze [et al.] // *Energies*. – 2021. – Vol. 14. – № 16. – P. 5062.
360. Direct observation of the oxygenated species during oxygen reduction on a platinum fuel cell cathode / H. S. Casalongue, S. Kaya, V. Viswanathan [et al.] // *Nature Communications*. – 2013. – Vol. 4. – № 1. – P. 2817.
361. Experimental and theoretical study of the electronic structures of  $\alpha$ -PbO and  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> / D. J. Payne, R. G. Egdell, D. S. L. Law [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2007. – Vol. 17. – № 3. – P. 267-277.
362. Incorporation of Vanadium(V) Oxide in Hybrid Hole Transport Layer

- Enables Long-term Operational Stability of Perovskite Solar Cells / M. M. Tepliakova, A. N. Mikheeva, L. A. Frolova [et al.] // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2020. – Vol. 11. – № 14. – P. 5563-5568.
363. Influence of Electrode Interfaces on the Stability of Perovskite Solar Cells: Reduced Degradation Using  $\text{MoO}_x/\text{Al}$  for Hole Collection / E. M. Sanehira, B. J. Tremolet de Villers, P. Schulz [et al.] // ACS Energy Letters. – 2016. – Vol. 1. – № 1. – P. 38-45.
364. International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) 2020 Results / M. Fischer, M. Woodhouse, S. Herritsch, J. Trube. – VDMA, 2021. – 1–88 p.
365. Richter, A. Reassessment of the limiting efficiency for crystalline silicon solar cells / A. Richter, M. Hermle, S. W. Glunz // IEEE Journal of Photovoltaics. – 2013. – Vol. 3. – № 4. – P. 1184-1191.
366. Opportunities and challenges for tandem solar cells using metal halide perovskite semiconductors / T. Leijtens, K. A. Bush, R. Prasanna, M. D. McGehee // Nature Energy. – 2018. – Vol. 3. – № 10. – P. 828-838.
367. Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction / P. Caprioglio, J. A. Márquez, A. Belen [et al.] // Science. – 2020. – Vol. 370. – № December. – P. 1300-1309.
368. Structural and spectroscopic studies of a nanostructured silicon–perovskite interface / R. Gonzalez-Rodriguez, V. C. P. Costa, G. Delport [et al.] // Nanoscale. – 2020. – Vol. 12. – № 7. – P. 4498-4505.
369. Silicon/Perovskite Core–Shell Heterojunctions with Light-Trapping Effect for Sensitive Self-Driven Near-Infrared Photodetectors / J.-Q. Liu, Y. Gao, G.-A. Wu [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2018. – Vol. 10. – № 33. – P. 27850-27857.
370. Optoelectronic devices based on the integration of halide perovskites with silicon-based materials / J. Liu, J. Qu, T. Kirchartz, J. Song // Journal of Materials Chemistry A. – 2021. – Vol. 9. – № 37. – P. 20919-20940.
371. Characterization of perovskite layer on various nanostructured silicon wafer / N. F. M. Rostan, S. Sepeai, N. F. Ramli [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2017. – Vol. 1838. – P. 1-8.

372. Optoelectronic and morphology properties of perovskite/silicon interface layer for tandem solar cell application / N. F. Rostan, S. Sepeai, R. Mohamad Yunus [et al.] // *Surface and Interface Analysis*. – 2020. – Vol. 52. – № 7. – P. 422-432.
373. Minimizing Optical Energy Losses for Long-Lifetime Perovskite Light-Emitting Diodes / Y. Ye, Y. Li, X. Cai [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2021. – Vol. 31. – № 46. – P. 2105813.
374. Realizing High Brightness Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Diodes with Reduced Efficiency Roll-Off via Multifunctional Interface Engineering / Y. Lin, C. Chen, Y. Wang [et al.] // *Advanced Science*. – 2023. – Vol. 10. – № 26.
375. Spectacular Enhancement of the Thermal and Photochemical Stability of MAPbI<sub>3</sub> Perovskite Films Using Functionalized Tetraazaadamantane as a Molecular Modifier / V. V. Ozerova, I. S. Zhidkov, A. Boldyreva [et al.] // *Energies*. – 2021. – Vol. 14. – № 3. – P. 669.
376. Enhancing Photostability of Complex Lead Halides through Modification with Antibacterial Drug Octenidine / V. V. Ozerova, I. S. Zhidkov, N. A. Emelianov [et al.] // *Materials*. – 2024. – Vol. 17. – № 1. – P. 129.
377. Efficient and Stable MAPbI<sub>3</sub>-Based Perovskite Solar Cells Using Polyvinylcarbazole Passivation / L. Frolova, A. Davlethanov, N. Dremova [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – Vol. 11. – № 16. – P. 6772-6778.
378. The appearance of Ti<sup>3+</sup> states in solution-processed TiO<sub>x</sub> buffer layers in inverted organic photovoltaics / I. S. Zhidkov, J. A. McLeod, E. Z. Kurmaev [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2016. – Vol. 109. – № 2. – P. 022108.
379. Atomic and electronic structure of a copper/graphene interface as prepared and 1.5 years after / D. W. W. Boukhvalov, P. F. F. Bazylewski, A. I. I. Kukharenko [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 426. – P. 1167-1172.
380. Influence of light, heat and humidity on MAPbI<sub>3</sub>/Si interface stability / I. S. Zhidkov, M. H. Yu, A. I. Kukharenko [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2024. – Vol. 34. – № 2. – P. 229-231.
381. Highly Transparent Tin Oxide Films Prepared by DC Magnetron Sputtering and Its Liquid Crystal Display Application / J.-Y. Kim, E.-R. Kim, Y.-K. Han [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2002. – Vol. 41. – № Part 1, No. 1. –

P. 237-240.

382. Magnetism in dilute magnetic oxide thin films based on  $\text{SnO}_2$  / C. B. Fitzgerald, M. Venkatesan, L. S. Dorneles [et al.] // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 74. – № 11. – P. 115307.

383. Hoang Huy, V. P. Recent Advances of Doped  $\text{SnO}_2$  as Electron Transport Layer for High-Performance Perovskite Solar Cells / V. P. Hoang Huy, T. M. H. Nguyen, C. W. Bark // *Materials*. – 2023. – Vol. 16. – № 18. – P. 6170.

384. Yang, Y. Oxygen vacancies confined in  $\text{SnO}_2$  nanoparticles for desirable electronic structure and enhanced visible light photocatalytic activity / Y. Yang, Y. Wang, S. Yin // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 420. – P. 399-406.

385. Defect engineering of oxygen vacancies in  $\text{SnO}_x$  electron transporting layer for perovskite solar cells / E. Jiang, J. Yan, Y. Ai [et al.] // *Materials Today Energy*. – 2019. – Vol. 12. – P. 389-397.

386. Chapagain, S. Ligand-stabilized  $\text{SnO}_2$  as a high-performance and scalable electron transport material for inverted perovskite solar cells / S. Chapagain. – University of Louisville, 2024.

387.  $\text{NiO}$  as a test case for high resolution resonant inelastic soft x-ray scattering / G. Ghiringhelli, M. Matsubara, C. Dallera [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2005. – Vol. 17. – № 35. – P. 5397-5412.

388. Determining the local low-energy excitations in the Kondo semimetal  $\text{CeRu}_4\text{Sn}_6$  using resonant inelastic x-ray scattering / A. Amorese, K. Kummer, N. B. Brookes [et al.] // *Physical Review B*. – 2018. – Vol. 98. – № 8. – P. 081116.

389. Resonant inelastic x-ray scattering of  $\text{MnO}$ :  $L_{2,3}$  edge measurements and assessment of their interpretation / G. Ghiringhelli, M. Matsubara, C. Dallera [et al.] // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73. – № 3. – P. 035111.

390. Enhanced room temperature ferromagnetism in Ni doped  $\text{SnO}_2$  nanoparticles: A comprehensive study / A. Ahmed, T. Ali, M. Naseem Siddique [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2017. – Vol. 122. – № 8.

391. The role of Co impurities and oxygen vacancies in the ferromagnetism of Co-doped  $\text{SnO}_2$ : GGA and GGA+U studies / H. Wang, Y. Yan, Y. S. Mohammed [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2009. – Vol. 321. – № 19. –

P. 3114-3119.

392. Adjacent Fe-Vacancy Interactions as the Origin of Room Temperature Ferromagnetism in  $(\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$  / R. J. Green, T. Z. Regier, B. Leedahl [et al.] // Physical Review Letters. – 2015.

393. Crystal-field excitations in NiO studied with hard x-ray resonant inelastic x-ray scattering at the Ni K edge / S. Huotari, T. Pytkänen, G. Vankó [et al.] // Physical Review B. – 2008. – Vol. 78. – № 4. – P. 041102.

394. Volume and bond length dependences of the electronic structure of 6-fold and 8-fold coordinated  $\text{Co}^{2+}$  in pressure transformed  $\text{CoF}_2$  / J. A. Barreda-Argüeso, F. Aguado, J. González [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 950. – P. 042016.

395. Zinc and [Zinc, Nickel]: Co-doped  $\text{SnO}_2$  nanoparticles as prospective electron transport layer materials for efficient lead free- $\text{MASnI}_3$  perovskite solar cells / K. Monga, M. Aggarwal, V. Singh, S. Chaudhary // Chemical Physics Impact. – 2024. – Vol. 8. – P. 100651.

396. Structural, Optical, and Magnetic Properties of Nanocrystalline Co Doped  $\text{SnO}_2$  Based Diluted Magnetic Semiconductors / K. Srinivas, M. Vithal, B. Sreedhar [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Vol. 113. – № 9. – P. 3543-3552.

397. Synthesis of Polyvinylpyrrolidone-Stabilized Nonstoichiometric  $\text{SnO}_2$  Nanosheets with Exposed {101} Facets and Sn(II) Self-Doping as Anode Materials for Li-Ion Batteries / H. Wang, X. Lu, J. Tucek [et al.] // Electrochimica Acta. – 2016. – Vol. 211. – P. 636-643.

398. Effect of doping and annealing on the electronic structure and magnetic properties of nanoscale Co and Zn co-doped  $\text{SnO}_2$ : An experimental study and first-principles modeling / D. W. Boukhvalov, D. Manikandan, I. S. Zhidkov [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 799. – P. 433-441.

399. Chen, W. Magnetic and electronic structure properties of Co-doped  $\text{SnO}_2$  nanoparticles synthesized by the sol-gel-hydrothermal technique / W. Chen, J. Li // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 109. – № 8.

400. Structural, optical and magnetic properties of sol-gel derived  $\text{ZnO}:\text{Co}$  diluted

- magnetic semiconductor nanocrystals: an EXAFS study / S. Kumar, S. Basu, B. Rana [et al.] // J. Mater. Chem. C. – 2014. – Vol. 2. – № 3. – P. 481-495.
401. Europium monoxide nanocrystalline thin films with high near-infrared transparency / A. Mariscal, A. Quesada, A. Tarazaga Martín-Luengo [et al.] // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 456. – P. 980-984.
402. Crystalline SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Size Probed by Eu<sup>3+</sup> Luminescence / M. Strauss, T. A. Destefani, F. A. Sigoli, I. O. Mazali // Crystal Growth & Design. – 2011. – Vol. 11. – № 10. – P. 4511-4516.
403. Photoluminescence of Eu<sup>3+</sup> ion in SnO<sub>2</sub> obtained by sol–gel / E. A. Morais, L. V. A. Scalvi, A. Tabata [et al.] // Journal of Materials Science. – 2008. – Vol. 43. – № 1. – P. 345-349.
404. Adjacent Fe-Vacancy Interactions as the Origin of Room Temperature Ferromagnetism in (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> / R. J. Green, T. Z. Regier, B. Leedahl [et al.] // Physical Review Letters. – 2015. – Vol. 115. – № 16. – P. 167401.
405. Jain, R. K. Structural, optical and electrical properties of crystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films deposited by thermal evaporation and effects of temperature on UV–vis and Raman spectra / R. K. Jain, A. Khanna // Optik. – 2017. – Vol. 144. – P. 271-280.
406. Dieterle, M. Raman spectroscopy of molybdenum oxides / M. Dieterle, G. Weinberg, G. Mestl // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2002. – Vol. 4. – № 5. – P. 812-821.
407. Werfel, F. Photoemission study of the electronic structure of Mo and Mo oxides / F. Werfel, E. Minni // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1983. – Vol. 16. – № 31. – P. 6091-6100.
408. Hryha, E. Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS / E. Hryha, E. Rutqvist, L. Nyborg // Surface and Interface Analysis. – 2012. – Vol. 44. – № 8. – P. 1022-1025.
409. Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V<sup>5+</sup> to V<sup>0+</sup>) / G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman [et al.] // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2004. – Vol. 135. – № 2-3. – P. 167-175.
410. X-ray photoelectron spectra and electronic structure of Mo doped V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> /

- D. W. W. Boukhvalov, I. S. S. Zhidkov, A. I. I. Kukharenko [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2020. – Vol. 713. – P. 138360.
411. Resonant inelastic x-ray scattering of MnO:  $L_{2,3}$  edge measurements and assessment of their interpretation / G. Ghiringhelli, M. Matsubara, C. Dallera [et al.] // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73. – № 3. – P. 035111.
412. Infrared electrodynamics and ferromagnetism in the topological semiconductors  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and Mn-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  / B. C. Chapler, K. W. Post, A. R. Richardella [et al.] // *Physical Review B*. – 2014. – Vol. 89. – № 23. – P. 235308.
413. Lee, S.-K. Oxidation Behavior of Copper at a Temperature below 300 °C and the Methodology for Passivation / S.-K. Lee, H.-C. Hsu, W.-H. Tuan // *Materials Research*. – 2016. – Vol. 19. – № 1. – P. 51-56.
414. Binary and Ternary Atomic Layers Built from Carbon, Boron, and Nitrogen / L. Song, Z. Liu, A. L. M. Reddy [et al.] // *Advanced Materials*. – 2012. – Vol. 24. – № 36. – P. 4878-4895.
415. Electron Tunneling through Ultrathin Boron Nitride Crystalline Barriers / L. Britnell, R. V. Gorbachev, R. Jalil [et al.] // *Nano Letters*. – 2012. – Vol. 12. – № 3. – P. 1707-1710.
416. Electronic structure of defects in a boron nitride monolayer / S. Azevedo, J. R. Kaschny, C. M. C. de Castilho, F. de Brito Mota // *The European Physical Journal B*. – 2009. – Vol. 67. – № 4. – P. 507-512.
417. Electronic structure of boron nitride sheets doped with carbon from first-principles calculations / N. Berseneva, A. Gulans, A. V. Krasheninnikov, R. M. Nieminen // *Physical Review B*. – 2013. – Vol. 87. – № 3. – P. 035404.
418. Ryssel, H. Ion Implantation / H. Ryssel, L. Ruge. – Chichester : John Wiley & Sons Ltd., 1986. – 478 p.
419. Bulk vs. Surface Structure of 3d Metal Impurities in Topological Insulator  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  / B. Leedahl, D. W. Boukhvalov, E. Z. Kurmaev [et al.] // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7. – № 1. – P. 5758.
420. An insight into the origin of room-temperature ferromagnetism in  $\text{SnO}_2$  and Mn-doped  $\text{SnO}_2$  quantum dots: An experimental and DFT approach / D. Manikandan, D. W. Boukhvalov, S. Amirthapandian [et al.] // *Physical Chemistry*



Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20. – № 9. – P. 6500-6514.

421. Magnetic State of Iron Impurity Ions in  $\text{In}_2\text{O}_3$  / M. A. Korotin, A. O. Anokhin, I. S. Zhidkov [et al.] // JETP Letters. – 2018. – Vol. 108. – № 8. – P. 537-542.

422. Fundamental crystal field excitations in magnetic semiconductor  $\text{SnO}_2$ : Mn, Fe, Co, Ni / B. Leedahl, D. J. McCloskey, D. W. Boukhvalov [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2019. – Vol. 21. – № 22. – P. 11992-11998.

423. Effect of doping and annealing on the electronic structure and magnetic properties of nanoscale Co and Zn co-doped  $\text{SnO}_2$ : An experimental study and first-principles modeling / D. W. Boukhvalov, D. Manikandan, I. S. Zhidkov [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 799. – P. 433-441.

424. Electronic structure and structural defects in 3d-metal doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  / J. Ho, J. Becker, B. Leedahl [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2019. – Vol. 30. – № 15. – P. 14091-14098.

425. Investigation on electronic structure and magnetic properties of Co and Mn incorporated nanoscale  $\text{SnO}_2$  / D. Manikandan, I. S. Zhidkov, A. I. Kukhareenko [et al.] // Applied Physics A. – 2020. – Vol. 126. – № 7. – P. 545.

426. Unraveling Oxygen Vacancies Effect on Chemical Composition, Electronic Structure and Optical Properties of Eu Doped  $\text{SnO}_2$  / M. A. Mashkovtsev, A. S. Kosykh, A. V. Ishchenko [et al.] // Nanomaterials. – 2024. – Vol. 14. – № 20. – P. 1675.