

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Екатеринбург – 2025

Работа выполнена на кафедре электрофизики Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный консультант доктор физико-математических наук,
профессор, **КУРМАЕВ Эрнст Загидович**

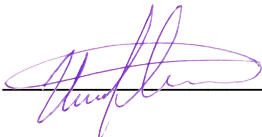
Официальные оппоненты: **ОКОТРУБ Александр Владимирович**,
доктор физико-математических наук,
профессор, ФГБУН Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева Сибирского
отделения Российской академии наук,
г. Новосибирск, главный научный сотрудник
лаборатории физикохимии наноматериалов;

ТУРИЩЕВ Сергей Юрьевич,
доктор физико-математических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
университет», заведующий кафедрой общей
физики и физического материаловедения;

ПОЛИСАДОВА Елена Фёдоровна,
доктор физико-математических наук,
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»,
профессор отделения материаловедения
Инженерной школы новых производственных
технологий

Защита состоится « 12 » декабря 2025 г. в 15:00 часов на заседании
диссертационного совета УрФУ 1.3.02.06 по адресу: 620062,
г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=7564>
Автореферат разослан «___» октября 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета  **Алексей Владимирович Ищенко**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 1) и надёжности [1]. Однако высокие затраты на производство стимулировали развитие альтернативных подходов.

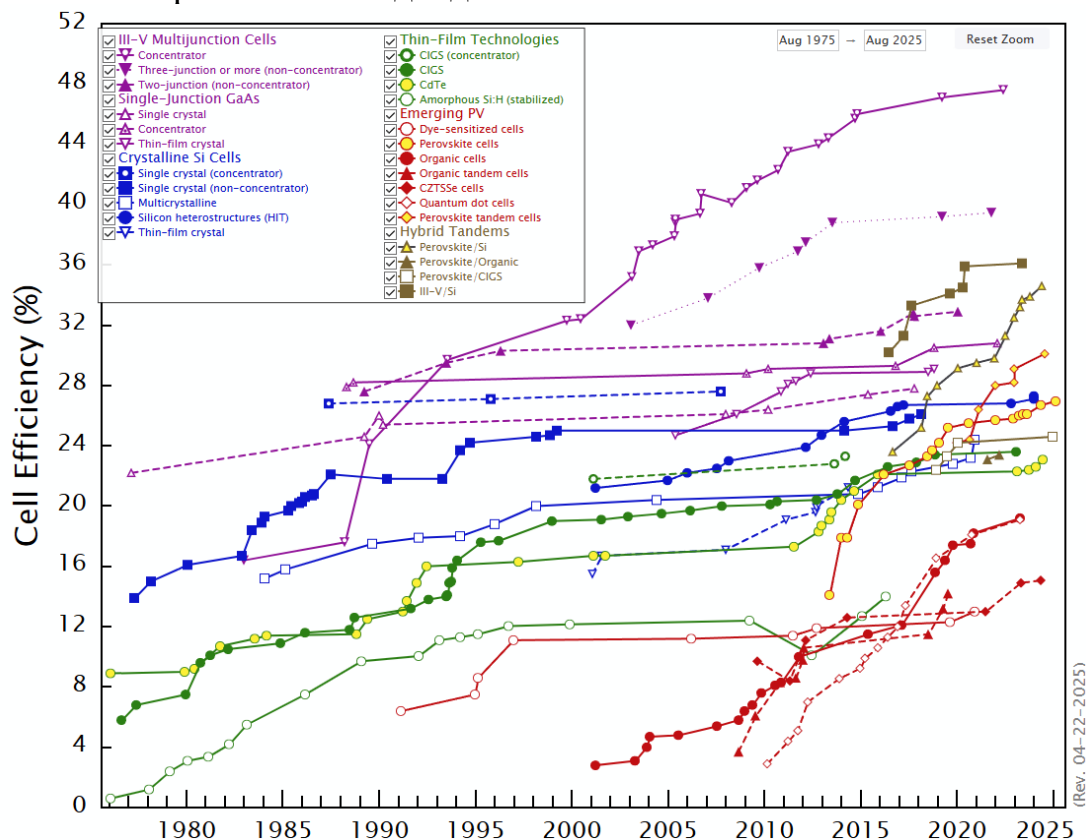


Рисунок 1 – График повышения эффективности солнечных ячеек первого (синий), второго (зелёный) и третьего (оранжевый) поколений [1]

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-сенсibilизированные, 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 1) [1]. Гибридные перовскиты, такие как MAPbI_3 и FAPbI_3 (МА – метиламмоний, CH_3NH_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 В 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 SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , TiO_2 [15, 16, 17]. Кроме того, применение находят нитриды (GaN , BN) [18, 19] и теллуриды, в частности Bi_2Te_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 2). 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 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 (межзёренные границы нанокристаллов, интерфейсы в гетероструктурах, межфазные границы).

Степень разработанности темы

Как видно из рисунка 3, 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.

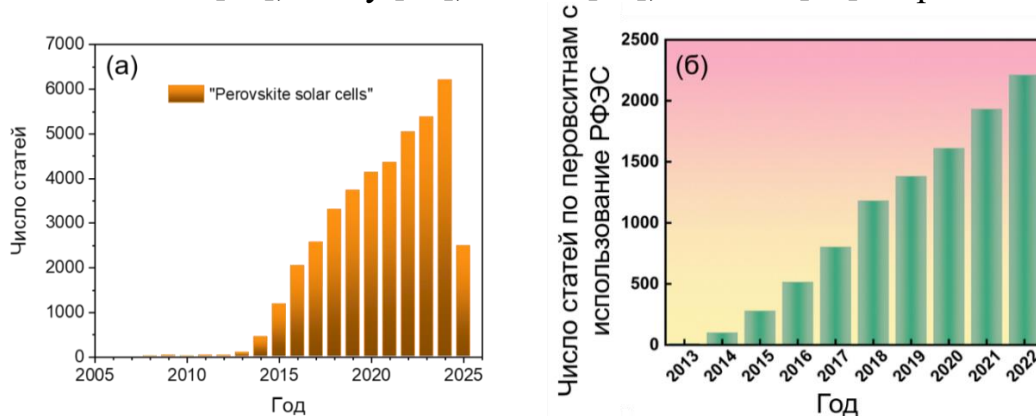


Рисунок 3 – Число работ: (а) посвященных перовскитным солнечным ячейкам, (б) в том числе с использованием РФЭС [22]

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 остовных 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 решением ключевой проблемы низкой эксплуатационной стабильности гибридных перовскитных солнечных элементов третьего поколения путём экспериментального 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.

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 $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$.

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 APbX_3 под действием тепла и света вызвано нарушением уникального характера химической связи и проявляется в образовании PbX_2 и металлического свинца, в изменении соотношений N:Pb , I:Pb , динамике связи C-N и уменьшении вклада *5p* состояний галогена в валентную зону. Для перовскитов MASnI_3 , CsGeI_3 и $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ деградация приводит к дырочному самолегированию с образованием ионов Sn^{4+} , Ge^{4+} и Sb^{5+} соответственно. В перовскитах $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ состояния Bi^{3+} оказываются стабильными, и только конечный результат частичного разложения Bi^0 фиксируется в РФЭС спектрах.

2. Воздействие потоков электронов 8,5 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 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 кд/м²) и голубые (EQE до 9,2 %, яркость 1775 кд/м²) 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 MAPbI_3 наблюдается из зарядово-транспортных слоёв на основе широкозонных оксидных полупроводников SnO_2 , TiO_2 , In_2O_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 SnO_2 , In_2O_3 , V_2O_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 Pb^{2+} в сложных галогенидах на переходные металлы *d*-группы, редкоземельные элементы и щелочноземельные металлы. Модификация $Cs_{0.12}FA_{0.88}PbI_3$ приводит к улучшению радиационной стойкости по отношению к воздействию пучков электронов. Модификация позволила уменьшить радиационно-индуцированное образование 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 $CsPbI_3$ 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 мм^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 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); XVIIth International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions (Екатеринбург, 2018); 21st 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), 2-6th 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), 15th International Conference Gas Discharge Plasmas and Their Applications GDP 2021 (Екатеринбург, 2021), 6-7th International Conference on Advanced Electromaterials (Чеджу, Корея, 2021, 2023), 8th Asian Symposium on Advanced Materials (Новосибирск, 2023), EcoMat Conference 2023, 2025

(Гонконг, 2023, Стамбул, 2025), 3rd Sino-Russia Forum on Science and Technology (Харбин, Китай, 2023), 9th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Томск, 2024), 2nd SPbU Summer School and Conference on Halide Perovskites (Санкт-Петербург, 2024), 17th 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведены сведения о современных тенденциях и развитии солнечных ячеек, рассмотрены структура, химический состав и их влияние на свойства галогенидных перовскитов, особенности химической связи, процессы деградации и разрушения, влияние дефектов на стабильность и способы пассивации дефектов в гибридных перовскитах.

Так на работу солнечных ячеек третьего поколения оказывает влияние целый ряд факторов, касающихся как материалов-поглотителей, так и множества промежуточных слоёв (рисунок 4). 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.

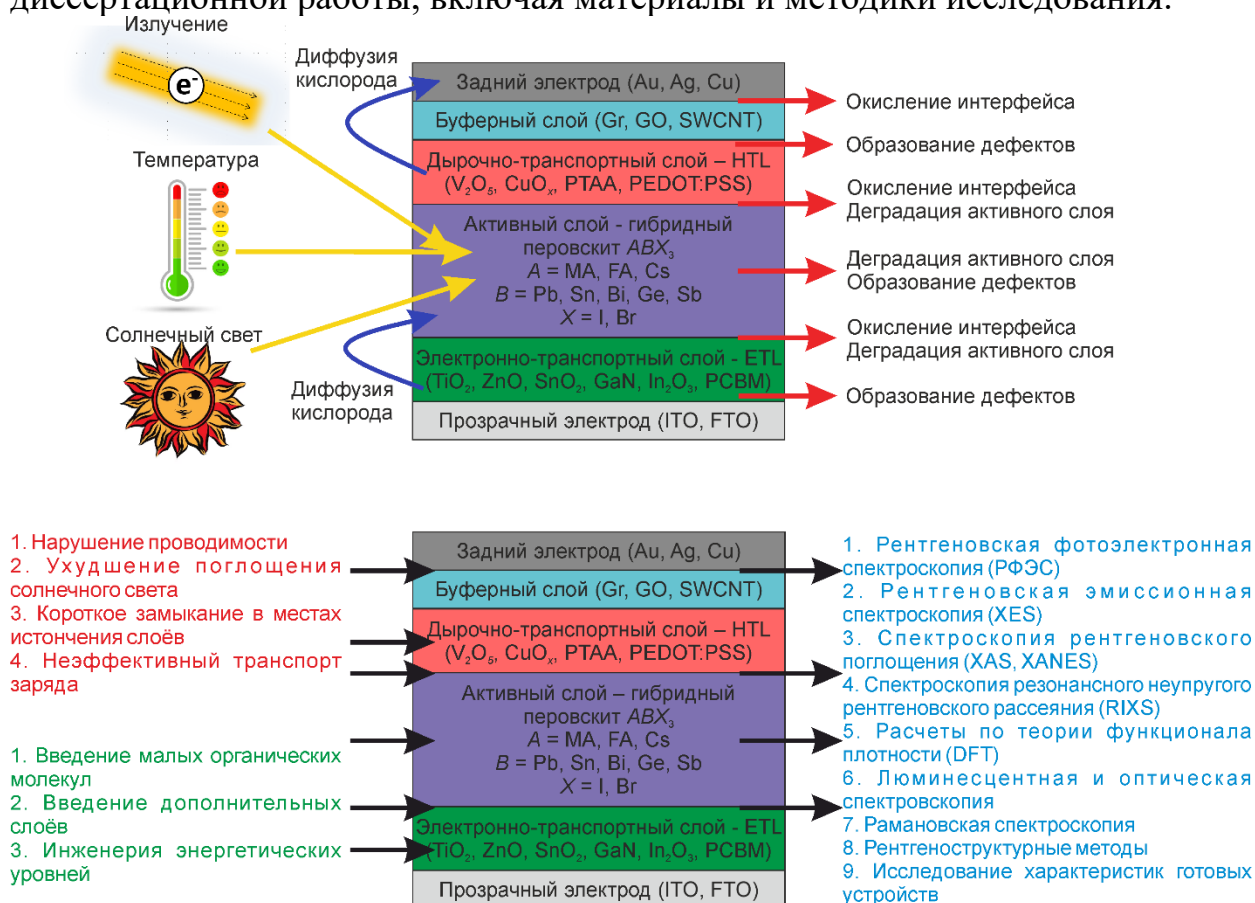


Рисунок 4 – Проблемы эксплуатации ПСЭ, методы борьбы с нежелательными эффектами и предлагаемые методы исследования

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.

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.

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.

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.

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.

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.

Во **второй** главе приведено описание экспериментальных установок, методов и объектов исследования.

Использован комплексный подход к синтезу, модификации и характеристике тонкопленочных перовскитных материалов и устройств. Основные объекты исследования – пленки галогенидных перовскитов ABX_3 ($A = CH_3NH_3^+$ (MA^+), $CH_2(NH_2)_2^+$ (FA^+), Cs^+ ; $B = Pb, Sn, Ge$; $X = I, Br^-$) и перовскитоподобных соединений $A_3B_2X_9$ ($B = Sb, Bi$), синтезированные в ФИЦ ПХФ и МХ РАН (Черноголовка). Перовскитные пленки формировались преимущественно методом центрифугирования прекурсорных растворов в диметилформамиде или диметилсульфоксиде на очищенные ультразвуком стеклянные подложки в атмосфере азота. Кристаллизация инициировалась добавлением толуола в процессе вращения. Пленки $CsPbX_3$ и $CsSnX_3$ получали методом совместного термического испарения компонентов в высоком вакууме с контролируемой скоростью осаждения и последующим отжигом.

Исследование стабильности включало процессы термического ($90\text{ }^\circ\text{C}$, азотная атмосфера, $O_2/H_2O < 0,1\text{ ppm}$) и фотохимического старения под воздействием света, имитирующего солнечный спектр AM1.5G ($\sim 70\text{ мВт/см}^2$, температура образца $45\text{ }^\circ\text{C}$). Микроструктурные изменения и морфология пленок до и после старения контролировались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Для повышения качества перовскитных квантовых точек (PeQD) CsPbI₃ разработана и оптимизирована процедура очистки, основанная на регулировании полярности растворителя (изопропанол, этилацетат). Эта процедура направлена на минимизацию потери стабилизирующих лигандов и предотвращение фазового перехода кубической фазы (α -CsPbI₃) в неактивную желтую δ -фазу, обеспечивая высокий квантовый выход фотолюминесценции (PLQY). Установлено, что использование этилацетата в качестве флоккулянта вызывает значительно меньше повреждений структуры по сравнению с изопропанолом.

Пассивация дефектов на границах зерен перовскита MAPbI₃ осуществлялась путем введения в прекурсорный раствор наночастиц металлоорганических каркасов (МОК) UiO-66, функционализированных группами -NH₂, -(COOH)₂ или -(F)₄. Рентгеноструктурный анализ подтвердил преимущественную локализацию МОК по границам зерен перовскита.

Зарядово-транспортные слои (SnO₂, In₂O₃, V₂O₅, GaN, Bi₂Te₃) получали методами распылительного пиролиза (SnO₂, In₂O₃, GaN), импульсного лазерного осаждения (Bi₂Te₃) и магнетронного распыления (V₂O₅). Наночастицы SnO₂, включая образцы, легированные Mn, Co, Zn, Eu, синтезировались гидротермальным методом с последующим отжигом при 800 °C в атмосфере воздуха или водорода. Для целенаправленного модифицирования электрофизических и оптических свойств зарядово-транспортных слоёв (SnO₂, In₂O₃, V₂O₅, GaN, BN, Bi₂Te₃) применен метод ионной имплантации. Ионы переходных металлов (Mn, Fe, Co, Ni) имплантировались с энергией 30 кэВ и флюенсом 2×10^{17} см⁻².

Модификация интерфейсов перовскит/зарядово-транспортный слой проводилась с использованием малых молекул (2-амино-1,3-пропандиол, APDO) и проводящих оксидов фосфина (PPT, PPF), эффективно пассивирующих поверхностные дефекты перовскита и улучшающих инжекцию и экстракцию носителей заряда.

Изготовление светодиодов на основе перовскитов (PeLED) включало создание голубых устройств по архитектуре ITO/PEDOT:PSS(APDO)/CsPb(Cl,Br)₃/TPBi/LiF/Al и зеленых устройств на основе квази-2D перовскита по архитектуре ITO/Poly-TPD/PVK/перовскит/PPT(PPF)/TPBi/LiF/Al. Ключевые процессы осаждения органических слоев, перовскита и металлических электродов, а также инкапсуляция, выполнялись в контролируемой атмосфере азота.

Характеризация материалов и устройств проводилась с использованием широкого спектра методов. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) на спектрометре PHI 5000 VersaProbe (монохроматизированное Al K α излучение) с системой нейтрализации заряда применялась для определения элементного состава, химического состояния элементов и изучения электронной структуры;

анализа спектров основных уровней и валентной зоны. Оптические свойства исследовались методами спектроскопии оптического поглощения (спектрофотометр Jasco V-730), стационарной (спектрофлуориметр Horiba Fluorolog-3) и время-разрешенной фотолюминесценции (стрик-камера Hamamatsu C10910), а также измерением PLQY (интегрирующая сфера Enlitech LQ-100). Структурные исследования включали рентгенофазовый анализ (XRD, Rigaku SmartLab SE), синхротронное широкоугольное рентгеновское рассеяние при скользящем падении (GIWAXS, линия BL02B, Шанхайский синхротрон) и рамановскую спектроскопию (inVia Renishaw, возбуждение 514 нм). Электрофизические свойства устройств оценивались по вольт-амперным и яркостным характеристикам (J-V-L), внешней квантовой эффективности (EQE) и импедансной спектроскопии (Agilent 4294A); для пленок проводились измерения тока, ограниченного пространственным зарядом (SCLC). Исследование локальной электронной структуры легированных оксидных слоев выполнялось методами рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS) и резонансного неупругого рентгеновского рассеяния (RIXS) на синхротронных каналах REIXS (CLS, Канада) и 8.0.1 (ALS, США). Динамика носителей заряда в перовскитах изучалась методом спектроскопии переходного поглощения (Femto Frame II, IB Photonics, возбуждение 400 нм, длительность импульса 100 фс). Дополнительно применялись ЯМР-спектроскопия (Bruker AVIII-500) и измерение краевых углов смачивания.

Теоретическое моделирование включало расчеты энергий образования структурных дефектов (катионное замещение, междоузельные атомы, комплексы с вакансиями кислорода) в матрицах SnO_2 и In_2O_3 методами теории функционала плотности (DFT) с использованием кода SIESTA. Для интерпретации экспериментальных спектров выполнены расчеты кристаллического поля по модифицированному алгоритму Кауэна.

Геометрии молекул PPT и PPF оптимизированы методами квантовой химии (Gaussian 09W, функционал B3LYP, базис 6-311G(d,p)).

Примененный комплекс экспериментальных и теоретических методов обеспечил всестороннее исследование состава, структуры, электронных свойств, стабильности и деградационных процессов в перовскитных материалах и устройствах.

В **третьей главе** приведены сведения о гибридных галогенидных перовскитах, их электронной структуре, устойчивости к внешним воздействиям.

Из РФЭС данных для галогенидных перовскитов ABX_3 извлечены энергии связи (μ) и ширина пиков РФЭС (σ_{int}). Со ссылкой на литературные исследования, изучающие химическую связь с использованием рассчитанного переноса заряда Q и распределения заряда δ между парами атомов, предложено феноменологическое линейное

преобразование от (μ , σ_{int}) в (Q , δ), позволяющее визуализировать характер химической связи по числу переданных и обобществленных электронов (рисунок 5). 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.

Далее была проанализирована возможность применения РФЭС для исследования метавалентной связи в термоэлектрических халькогенидах (SnTe , PbTe , PbS). Сравнение Sn 3d и Pb 4f спектров халькогенидов со спектрами чистых металлов (Sn и Pb) и эталонных ионно-ковалентных соединений (SnSe , SnSe_2 , PbI_2) 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.

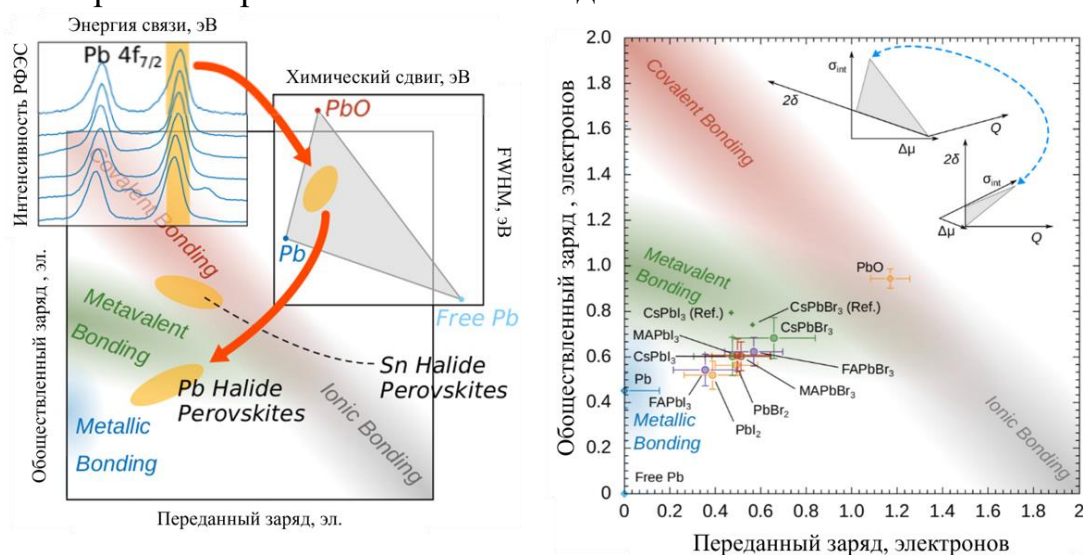


Рисунок 5 – Схема проведения преобразований параметров экспериментальных РФЭС спектров в координаты химической связи (Q , 2δ) и карта, показывающая обобществленный заряд Q в зависимости от переданного заряда 2δ для материалов, содержащих Pb

Проведено систематическое исследование РФЭС спектров APbX_3 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_3 и PbI_2 выявлено систематическое уменьшение вклада состояний $I\ 5p$, что позволяет определить соответствующий порог фото- и терморазрушения гибридных перовскитов с образованием PbX_2 (рисунок 6). 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.

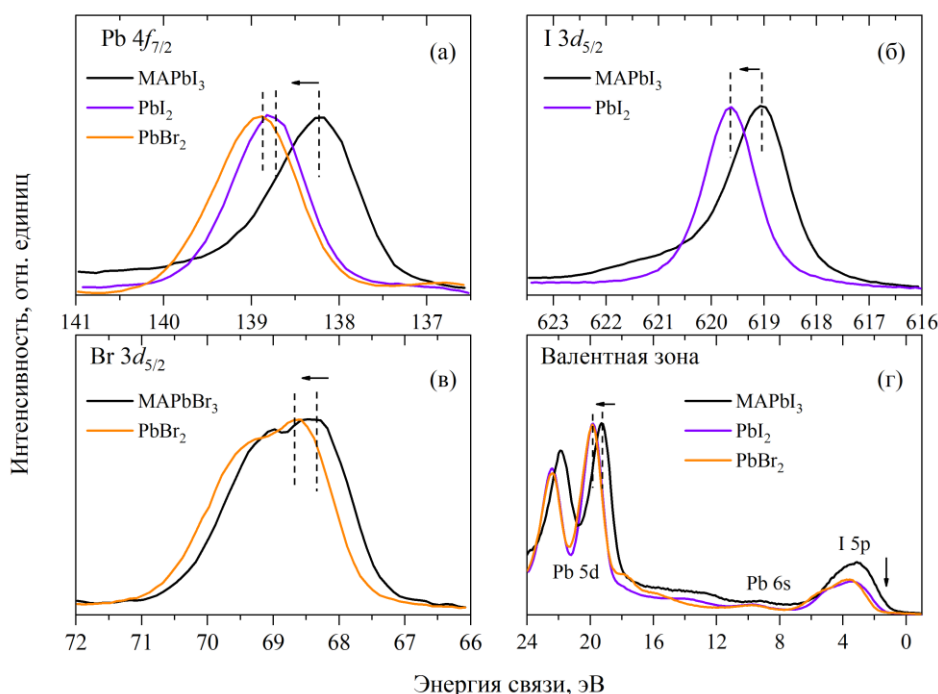


Рисунок 6 – РФЭС спектры Pb 4f (а), I 3d (б), Br 3d (в) и VB (г) для MAPbI_3 , PbI_2 и PbBr_2

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 PbI_2 до Pb^0 в полностью неорганическом перовските CsPbI_3 .

В качестве развития предложенная методика применена к анализу механизма термического и фотохимического старения перовскитов ABX_3 и $A_3B_2X_9$ (A – MA, FA, Cs; B – Pb, Sn, Ge, Sb, Bi; X – I, Br) в отсутствие окисления металлов. Установлено, что для перовскита $APbI_3$ энергии связи Pb 4f занимают промежуточное положение между металлом и PbI_2 , а деградация проходит по механизму: $APbI_3 \rightarrow AI + PbI_2$ с последующим разложением $PbI_2 \rightarrow Pb^0 + I_{2\text{газ}} \uparrow$. Для перовскитов $ASnI_3$, $CsGeX_3$ и $A_3Sb_2I_9$ спектры Sn 3d, Ge 3d и Sb 3d свежеприготовленных перовскитов имеют те же энергии связи, что и для SnI_2 , GeI_2 и SbI_3 , и деградация приводит к «самодопированию» дырками с образованием Sn^{4+} , Ge^{4+} и Sb^{5+} , соответственно (рисунок 7). В облученных перовскитах $MA_3Bi_2I_9$ состояния Bi^{3+} спектры Bi 4f имеют те же энергии связи, что и в BiI_3 , а в РФЭС фиксируется только конечный результат частичного распада Bi^0 (рисунок 8).

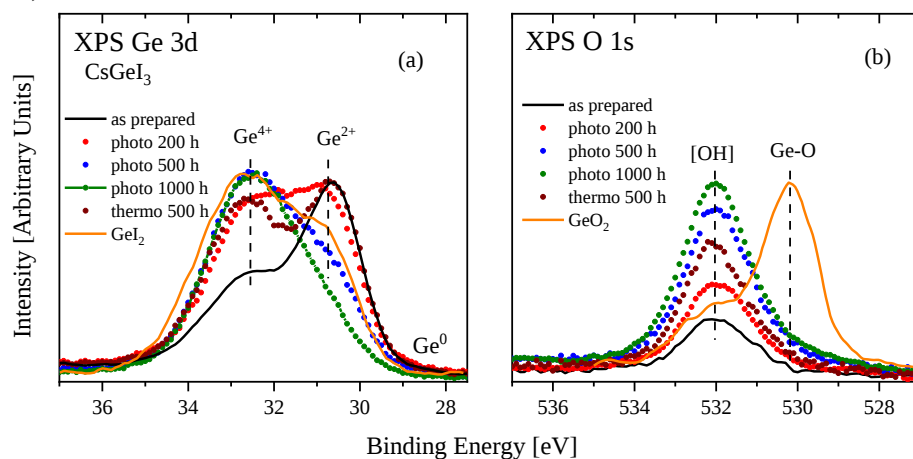


Рисунок 7 – РФЭС спектры Ge 3d и O 1s перовскита $CsGeI_3$

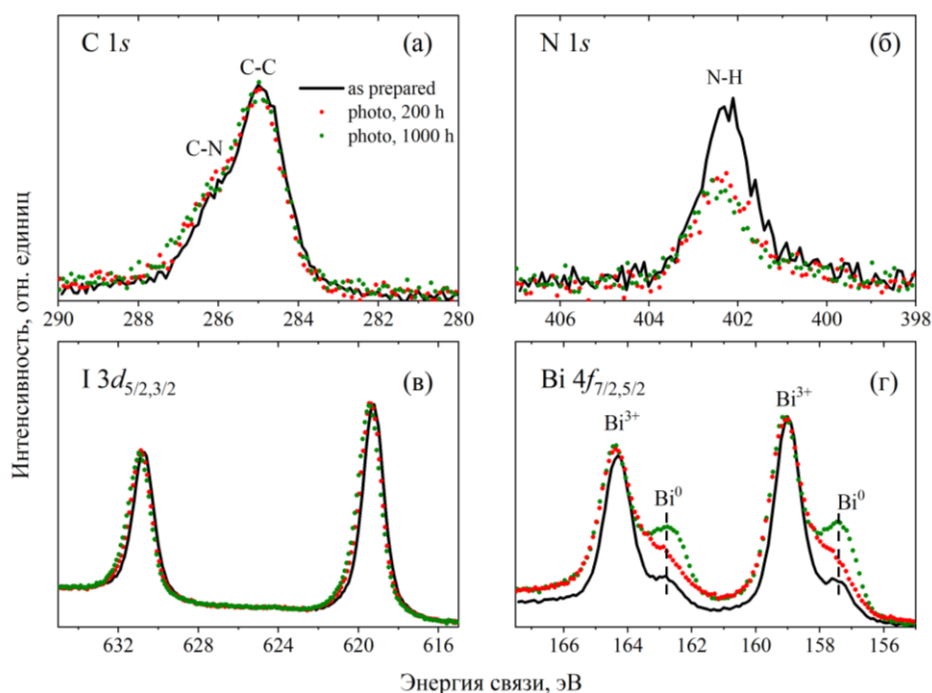


Рисунок 8 – РФЭС спектры C 1s (а), N 1s (б), I 3d (в) и Bi 4f (г) образцов

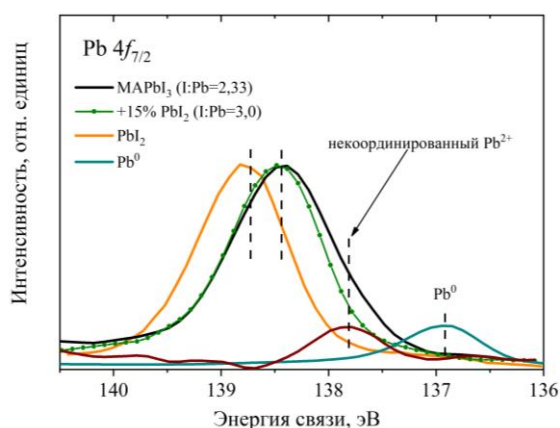


Рисунок 9 – РФЭС Pb 4f_{7/2} спектры йододефицитного MAPbI₃ (I:Pb=2,50) и с избытком PbI₂ (I:Pb=3,25)

В четвертой главе рассмотрены механизмы дефектообразования в гибридных перовскитах при их легировании атомами металлов и при радиационном воздействии.

Вначале рассмотрены собственные дефекты кристаллической структуры. Их наличие в галогенидных перовскитах связано с достаточно дешевой растворной технологией получения перовскитных плёнок, 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 Pb²⁺ 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 MAPbI₃ (рисунок 9), установлена возможность пассивации этого дефекта путем частичной замены токсичного свинца щелочноземельными и благородными металлами, а также введением малых органических молекул.

Введение Ge²⁺ в решётку MAPbI₃ индуцирует дырочное легирование, обусловленное окислением Ge²⁺ до Ge⁴⁺. 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 MAPbI₃, что также может быть полезно для его применения в термоэлектрических устройствах.

Ионы Cu⁺ частично интегрируются в кристаллическую решетку MAPbI₃ и вызывают эффект *p*-допирования, что критически важно для ряда применений. Важно отметить, что присутствие Cu⁺ повышает

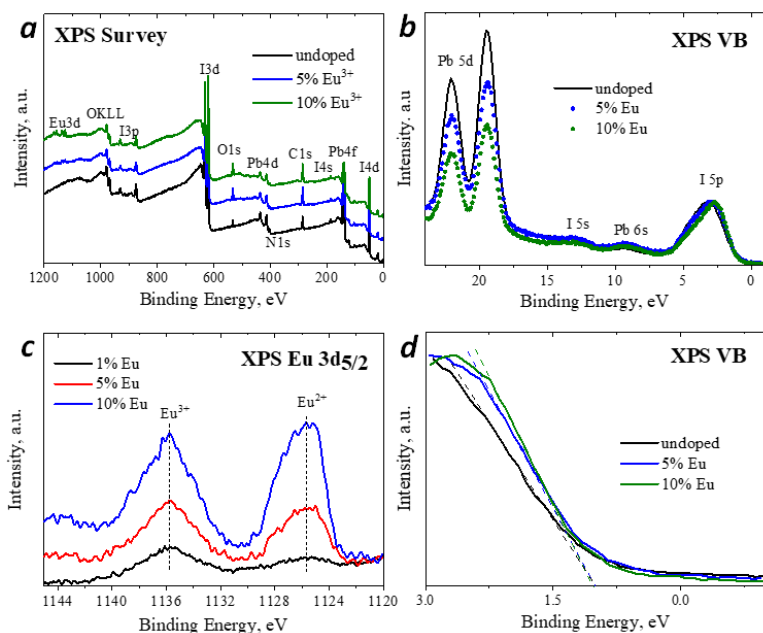


Рисунок 10 – Обзорные РФЭС спектры (а), валентная зона (b), Eu 3d_{5/2} (c) и спектры валентной полосы вблизи потолка зоны (d) пленок перовскита с различным содержанием Eu

фотостабильность перовскитных пленок и блокирует образование металлического свинца как продукта фотолиза.

Изучено влияние частичного замещения Pb²⁺ (1–10%) в сложных галогенидах свинца катионами щелочноземельных металлов (Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) 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.

Продemonстрировано, что введение катионов Eu²⁺ в растворы-прекурсоры галогенидных перовскитов свинца сопровождается окислительно-восстановительными процессами с образованием Eu³⁺ (рисунок 10). Катионы смешанной валентности Eu²⁺/Eu³⁺ не замещают Pb²⁺ в кристаллической решетке и не формирует стабильных соединений с органическими солями. Вместо этого европий сегрегирует в виде бинарной фазы EuI_{~2,5} на поверхности перовскитных зерен, формируя защитное покрытие. Сопряжение окислительно-восстановительных процессов Eu²⁺/Eu³⁺ и Pb²⁺/Pb⁰ эффективно подавляет образование металлического свинца Pb⁰ и ионов I₃⁻ под действием света.

CS_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}Ge_{0,01}I₃ 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 FA⁺ под действием облучения, что объясняется миграцией ионов и радиационно-индуцированным разрывом химических связей.

Показано, что внедрение Ca^{2+} , Sr^{2+} или Ba^{2+} повышает стабильность. Часть модификаций блокирует радиационно-индуцированное образование металлического свинца 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.

Для аэрокосмических применений ПСЭ дополнительно требуется повышенная радиационная стойкость, которая также обеспечивается модификацией $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$. Присутствие европия не только блокирует радиолит сложными галогенидами свинца с образованием Pb^0 , но и подавляет радиационно-индуцированную сегрегацию δ -фазы FAPbI_3 при облучении пленок электронами (рисунок 11). 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, α -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.

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 Dy^{2+} эффективно подавляет радиационно-индуцированную сегрегацию фаз в пленках $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Dy}_{0,01}\text{I}_3$ при воздействии электронов.

Легирование 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 δ -фазы 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 δ - 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 В-катиона и контроль образования дефектов, открывая путь к практической реализации перовскитных фотоэлектрических технологий в аэрокосмических приложениях.

В пятой главе исследованы основные пути и закономерности повышения стабильности устройств на основе гибридных перовскитов за счёт пассивации поверхностных дефектов.

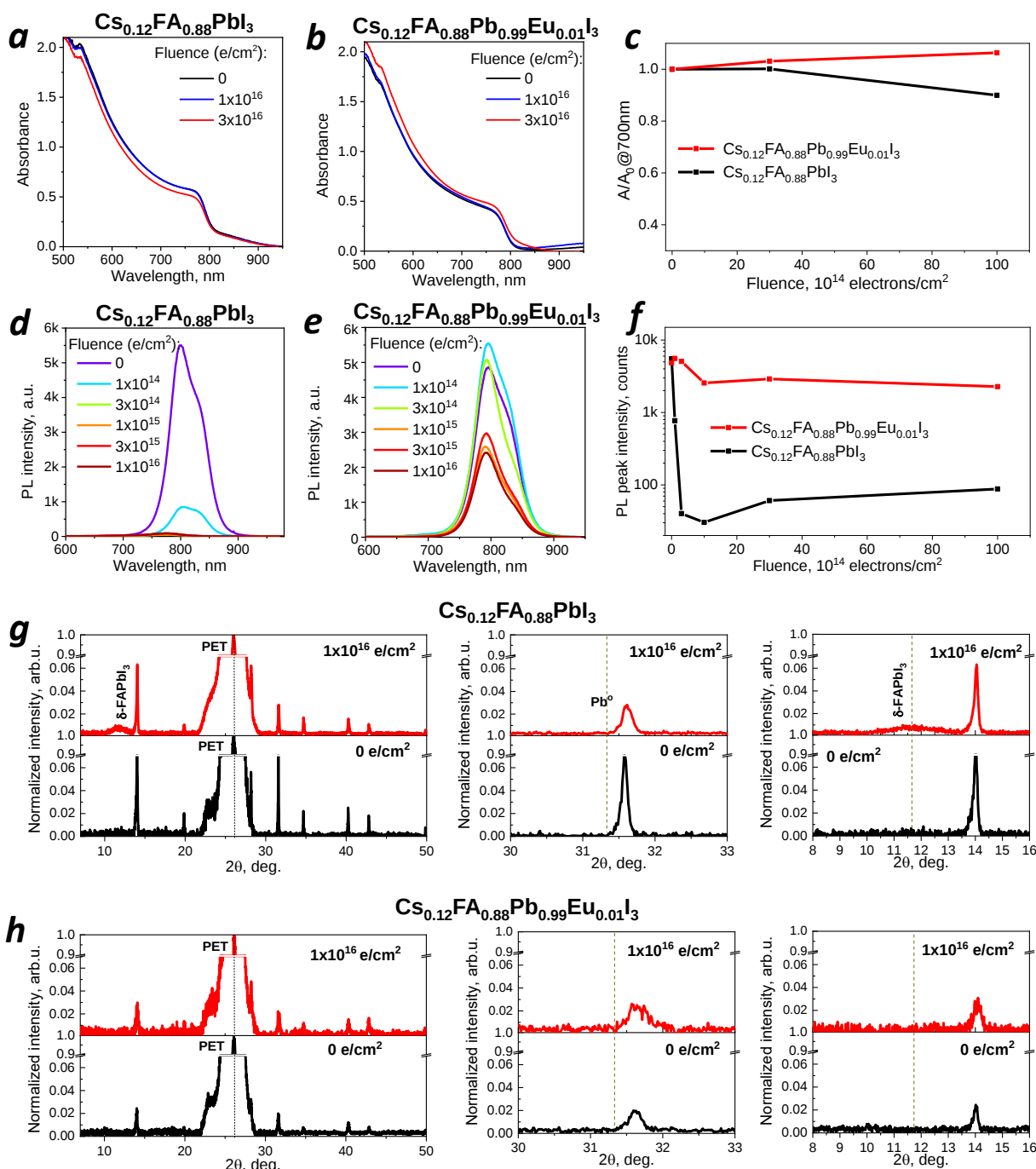


Рисунок 11 – Устойчивость пленок $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{Pb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{I}_3$ к потоку электронов: эволюция спектров поглощения (a-b), зависимость нормированного поглощения при 700 нм от полученного флюенса (c); эволюция спектров ФЛ (d-e) и динамика интенсивности пика ФЛ в зависимости от флюенса (f); рентгенограммы пленок до и после облучения (g-h)

Для решения проблемы затухания флуоресценции, вызванной фазовым переходом и потерей лигандов в процессе очистки 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 CsPbI₃ PeQD, и, соответственно, разработан ряд смешанных полярных растворителей EA/IPA с различными пропорциями. Благодаря оптимизированным очищающим растворителям и процессам получены квантовые точки CsPbI₃ с высоким квантовым выходом и отличными электрическими свойствами. На основе этих квантовых точек сделаны PeLED с EQE, превышающим 23%.

Простая и эффективная стратегия интерфейсной инженерии была продемонстрирована для повышения люминесцентной производительности крупноразмерных голубых перовскитных пленок и PeLED (рисунок 12). 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 мм² 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 мм².

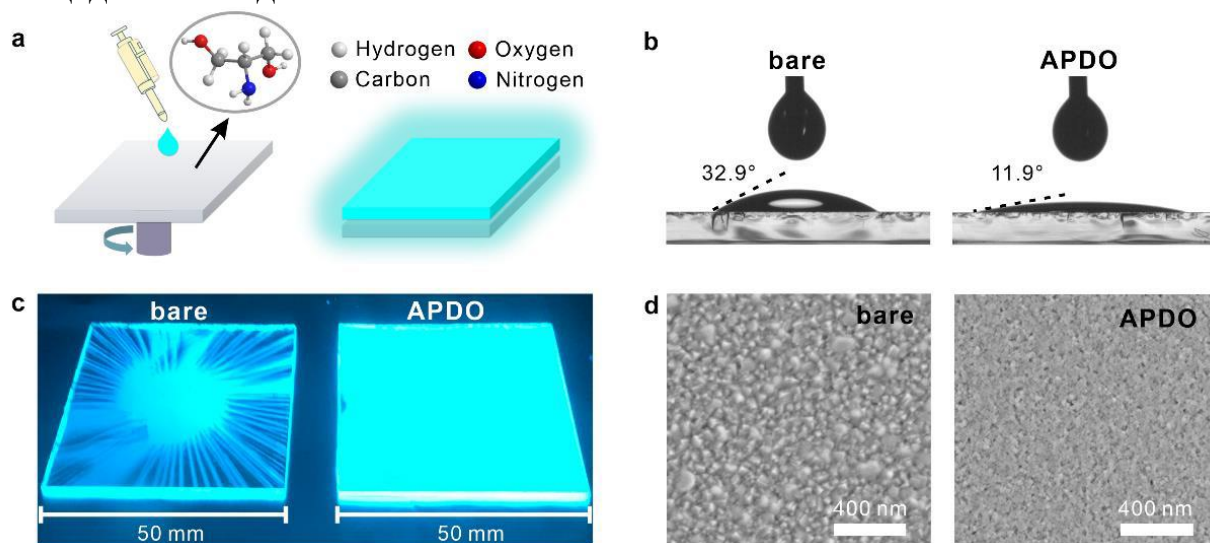


Рисунок 12 – Формирование перовскитных пленок на исходном и APDO-модифицированном PEDOT:PSS: (а) схема модификации границы раздела фаз, (б) углы смачивания капель перовскитного прекурсора на различных подложках, (с) фотографии перовскитных пленок 50×50 мм под УФ-лампой, (д) СЭМ изображения поверхности перовскитных пленок на разных подложках

Предложен простой и эффективный метод замедления падения эффективности PeLED за счет модификации интерфейса перовскит/ЭТС (рисунок 13). 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.

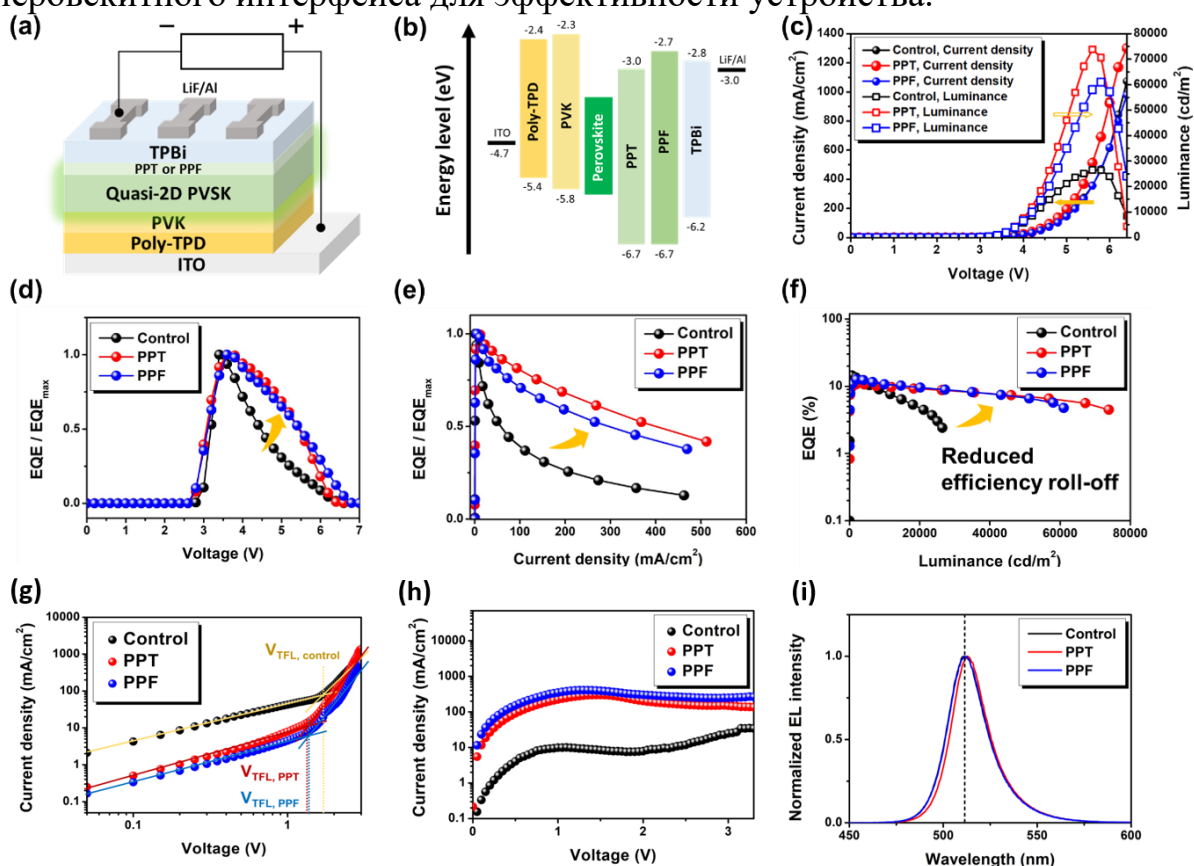


Рисунок 13 – (а) Структура и (б) диаграмма энергетических уровней PeLED; (с) кривые J - V - L ; нормированные зависимости EQE от напряжения (д), плотности тока (е) и яркости PeLED (ф); (г) ВАХ дырочных устройств; (h) ВАХ электронных устройств; (и) ЭЛ при напряжении 4 В

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 наноконпозиты $\text{MAPbI}_3@\text{UiO}-66$ 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 $\text{UiO}-66-(\text{F})_4$ продемонстрировали лучшую стабилизацию границ зёрен перовскита (рисунок 14), обеспечив более высокую термостойкость по сравнению с другими двумя МОК, содержащими функциональные группы $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$.

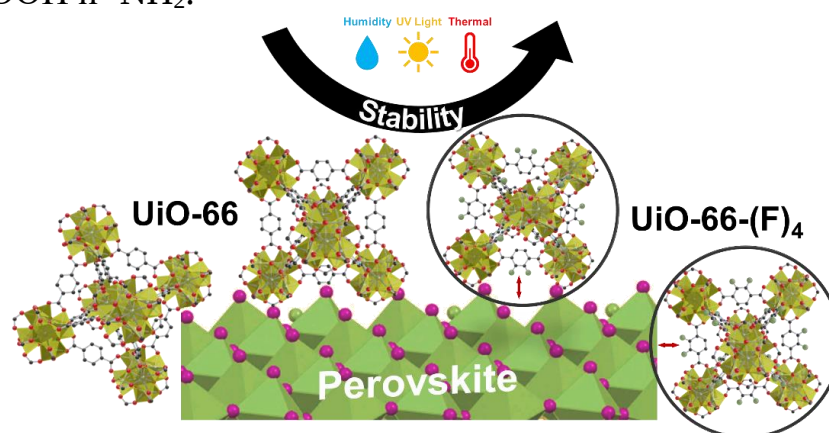


Рисунок 14 – Схема взаимодействия перовскит/ $\text{UiO}-66$ и перовскит/ $\text{UiO}-66-(\text{F})_4$

Изучены пленки TiO_x , полученные из раствора. Установлена корреляция доли ионов Ti^{3+} в структуре плёнки с интенсивностью дефектных состояний, которые появляются внутри запрещенной зоны (рисунок 15). Создание действующего инвертированного органического фотоэлектрического элемента (ОСЭ) с использованием пленки TiO_x в качестве электрон-транспортного слоя может увеличить долю присутствующего Ti^{3+} .

При облучении гибридных перовскитов видимым светом происходит их частичная фотохимическая деградация, причем она более существенно зависит от типа подложки и более выражена на ITO и TiO_2 , чем SiO_2 . Ионы кислорода мигрируют из подложек в перовскит и взаимодействуют с продуктами разложения, приводя к образованию OH -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.

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 MAPbI_3/Si достаточно устойчивы к воздействию света, тепла и влаги и могут быть использованы для практических приложений.

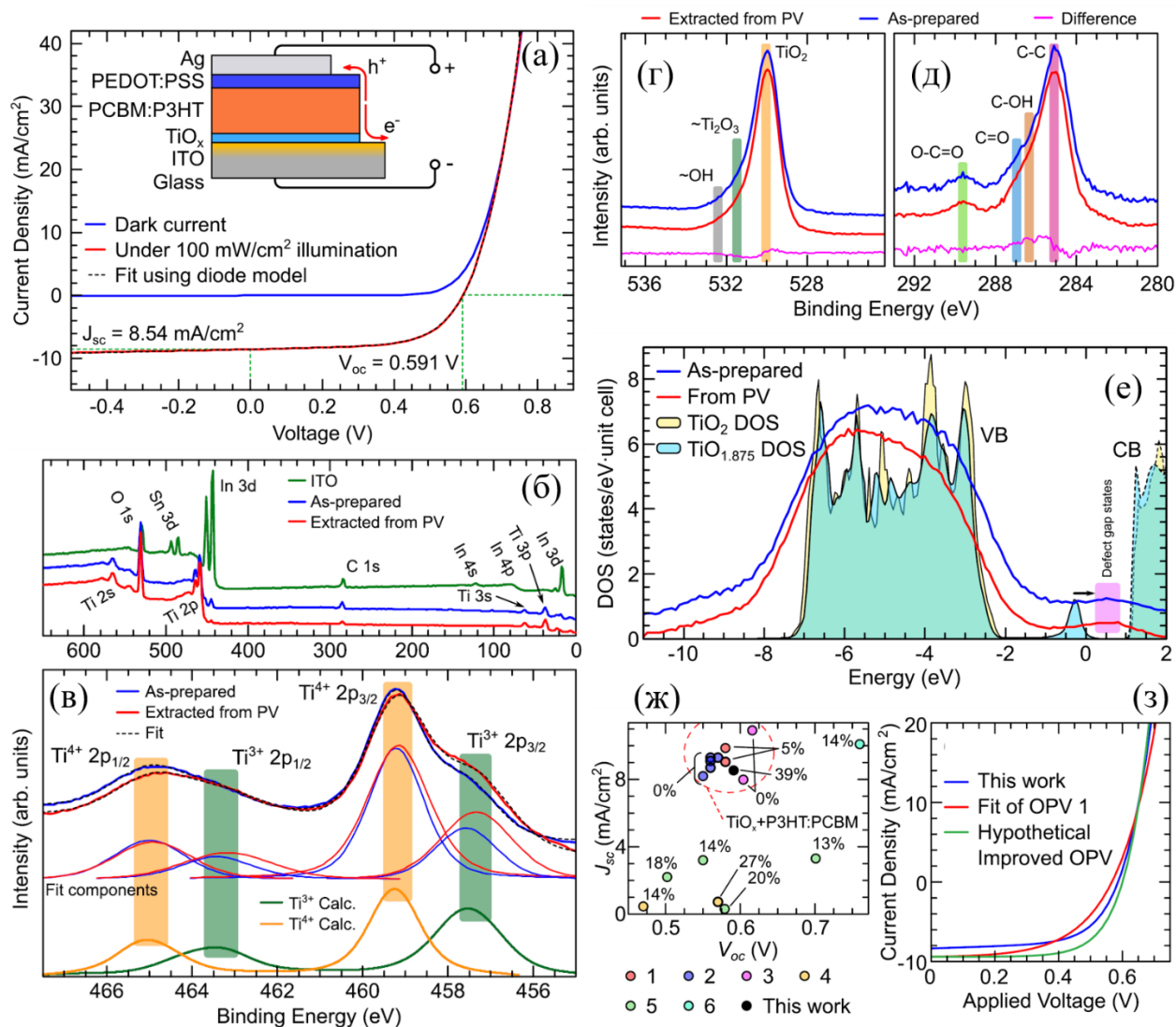


Рисунок 15 – (а) ВАХ в темноте и на свету для инвертированного ОСЭ, также показана схема солнечного элемента; РФЭС спектры пленки TiO_x : (б) обзорный спектр, (в) $\text{Ti } 2p$, (г) $\text{O } 1s$, (д) $\text{C } 1s$, на (в) и (г) также показана разница между двумя спектрами; (е) РФЭС VB спектры пленок TiO_x и расчётная плотность состояний (DOS); (ж) и J_{sc} и V_{oc} для нескольких ОСЭ (1 [27], 2 [28], 3 [29], 4 [30]) и DSSC (5 [31], 6 [32]) на основе TiO_x , и (з) ВАХ подогнанной диодной модели для полученных данных, TiO_x ОСЭ из [27] и гипотетический ОСЭ с использованием лучших

Шестая глава посвящена исследованию электронной и локальной атомной структуры в зарядово-транспортных слоях на основе широкозонных оксидных полупроводников. Объекты исследования подобраны таким образом, чтобы охватить весь спектр возможных эффектов при внедрении легирующих примесей переходных металлов в полупроводниковые матрицы.

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 (рисунок 16), 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.

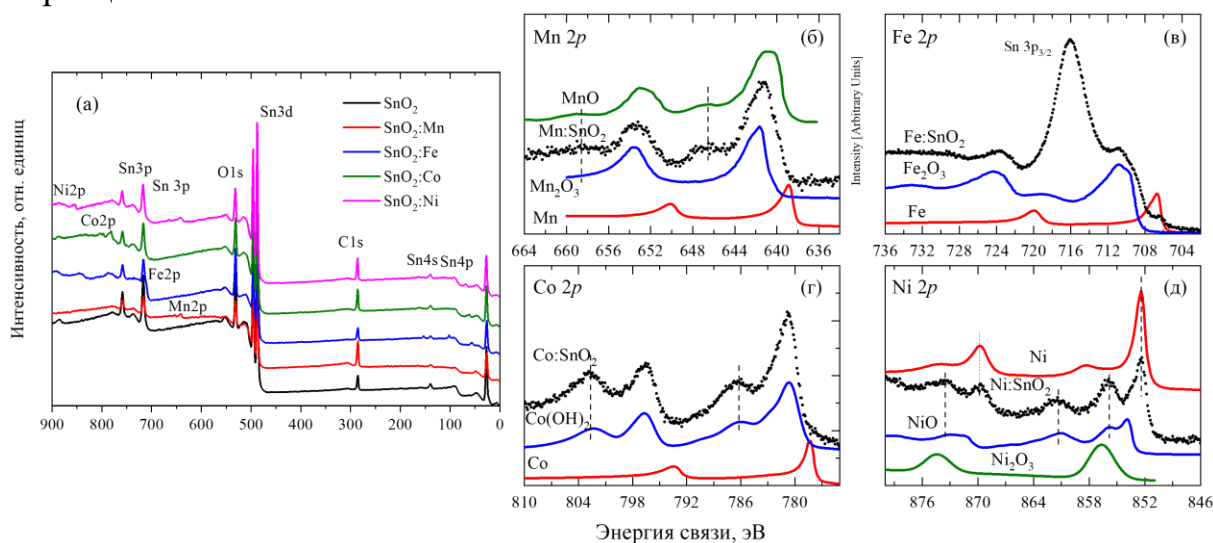


Рисунок 16 – РФЭС спектры SnO_2 , имплантированного ионами 3d-металлов: (а) обзорные (б) Mn 2p, (в) Fe 2p, (г) Co 2p, (д) Ni 2p

Отдельного рассмотрения заслуживают случаи, в которых не проявляются оба типа дефектов. Так в 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 (рисунок 17). В структуре In_2O_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 $[\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{In}^{3+}]$ (рисунок 18, левая). В решетке Bi_2Te_3 ионы марганца участвуют только в катионном замещении. (рисунок 18, правая панель). 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 SnO_2 , In_2O_3 и Bi_2Te_3 ионами марганца приводит к созданию только лишь структурных дефектов в виде катионных замещений.

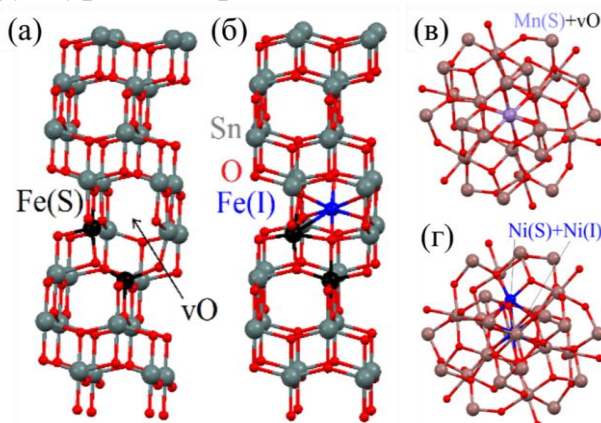


Рисунок 17 –
Оптимизированные атомные структуры сверхъячеек SnO_2 (а, б) и In_2O_3 (в, г) для катионного замещения S с вакансией кислорода (V_O) (а, в) и катионного замещения (S) и междоузельного атом (I) (б, г)

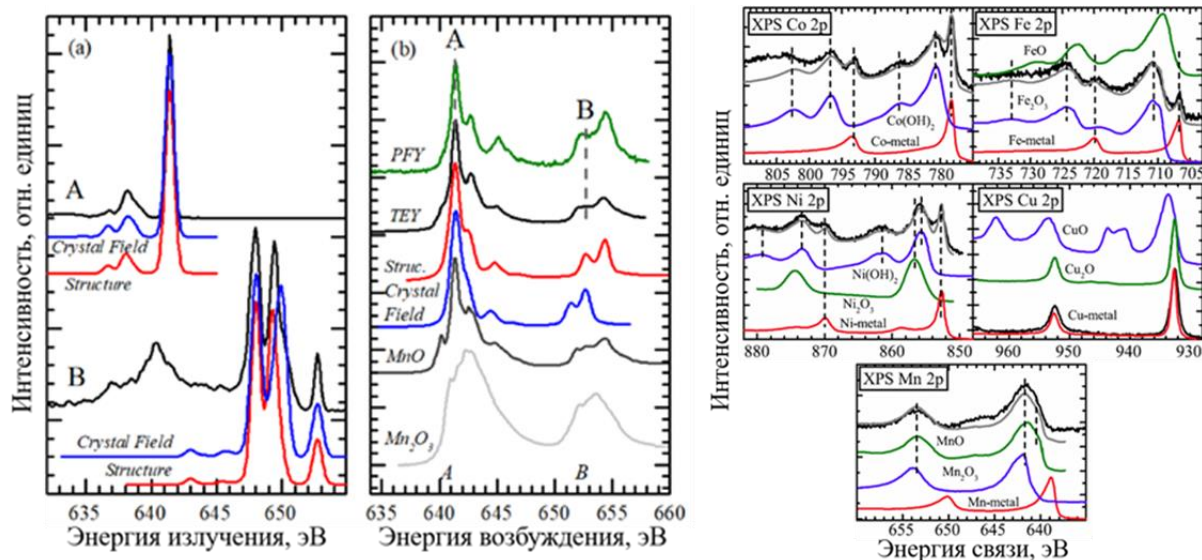


Рисунок 18 – Левая панель: XES (а) и XAS (б) спектры Mn, имплантированного в In_2O_3 . Также приведены спектры, рассчитанные с использованием параметров кристаллического поля (синий) и с использованием замещающего иона в структуре решетки (красный); Правая панель: РФЭС спектры Me 2p в $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)

Введение примесей Ni, Co, Cu в V_2O_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 Me–Me. С другой стороны, появляется существенное число ионов V^{4+} , что ведёт к заполнению состояний вблизи потолка валентной зоны.

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 Me–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.

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.

Интерес также представляют собой и квантовые точки SnO_2 легированные одним или несколькими типами $3d$ ионов одновременно. Показано образование множественных Mn_xO_y -подобных кластеров в исследованных квантовых точках. Локальные конфигурации примесей Mn зависят от концентрации Mn и наличия кислородных вакансий (рисунок 19). Полученные результаты также убедительно показывают, что в случае солегированного Co и Zn SnO_2 локальная атомная структура вблизи примесных атомов сильно искажается кислородными вакансиями, образующимися при встраивании в решётку Co^{2+} и Zn^{2+} вместо 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.

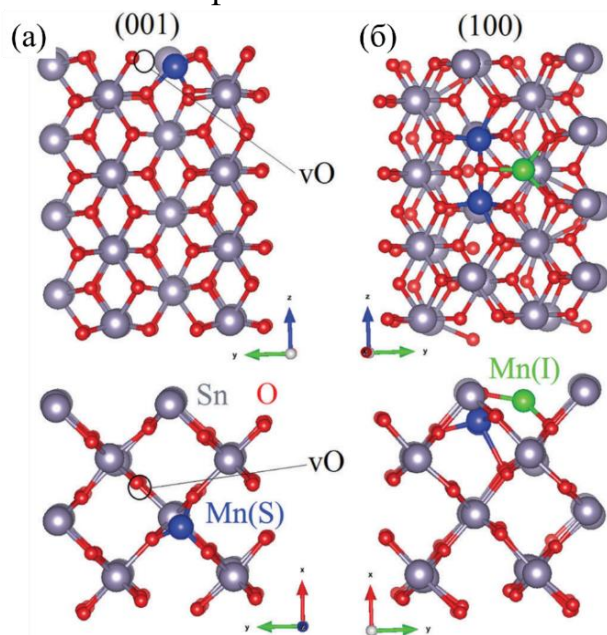


Рисунок 19 –(а)
Оптимизированная атомная структура поверхности (001) SnO_2 с единственной примесью замещения Mn в окрестности кислородной вакансии ($1\text{S}+\text{V}_\text{O}$) и (б) поверхности (100) с двумя примесями замещения и одной примесью внедрения ($2\text{S}+\text{I}$)

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 $\text{Pb}-\text{X}$ в APbX_3 и ковалентный характер связи $\text{Sn}-\text{X}$ в ASnX_3 .

2. Развита метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для определения устойчивости гибридных перовскитов типа APbX_3 и $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$ 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 долговременного 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 некоординированные ионы Pb^{2+} . Эффективная пассивация этих дефектов достигается за счёт введения органических молекул (мягких оснований Льюиса) и металлических допантов (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ag^+). Легирование Ge^{2+} и Cu^+ индуцирует дырочное легирование, стабилизируя электронную структуру и подавляя образование Pb^0 . Радиационная стойкость перовскитов повышается при

внедрении редкоземельных элементов ($\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, Dy^{2+}), которые ингибируют фазовое расслоение. Ключевым фактором устойчивости к электронному облучению является подавление миграции катионов (Cs^+ , FA^+) и минимизация дефектности за счёт формирования защитных поверхностных слоёв (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 CsPbI_3 , сохранив их люминесцентные свойства. Увеличение доли EA в смеси до соотношения 2:2 способствовало формированию квантовых точек с правильной кубической морфологией, снижению плотности поверхностных дефектов и повышению квантового выхода фотolumинесценции 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 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^2 и 6,1% для 400 мм^2 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 $\text{P}=\text{O}$ с недокоординированными ионами Pb^{2+} , что подтверждено спектрами ЯМР и РФЭС. Это привело к снижению напряжения включения (до 2,8 В), увеличению яркости (до 73896 кд/м^2) и подавлению спада EQE при высоких плотностях тока. Несмотря на частичное тушение фотolumинесценции, 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_2 , чем SiO_2 . В то же время ионы кислорода мигрируют из подложек в перовскит и взаимодействуют с продуктами разложения, приводя к образованию OH-содержащих и свинцово-кислородных структурных единиц. Окисление перовскитного материала кислородом из подложки вызывает дополнительную фотохимическую деградацию, поэтому структуры ITO/MAPbI₃ и TiO_2 /MAPbI₃ оказываются менее устойчивыми к воздействию света, чем SiO_2 /MAPbI₃.

10. Использование различных ДТС также существенно влияет на деградацию перовскита MAPbI₃. Неорганические ДТС (CuO_x , MoO_x , VO_x) ускоряют разложение перовскита даже в отсутствие света, что проявляется в снижении соотношения I:Pb и образовании PbI₂ и Pb⁰. Это связано с реакционной способностью данных материалов, провоцирующей потерю органического катиона и миграцию ионов. Напротив, комбинированные ДТС (MeO_x /РТАА) 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_x , CuSCN, CuI) демонстрируют восстановление Cu^{2+} до Cu^+/Cu^0 , 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_x , WO_x , VO_x) 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⁻²) установлен характер формирования структурных дефектов в тонкопленочных широкозонных полупроводниках

In_2O_3 , SnO_2 , V_2O_5 , GaN , BN , Bi_2Te_3 . 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 $A\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{X}_3$. 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.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Linking the HOMO-LUMO gap to torsional disorder in P3HT/PCBM blends / J.A. McLeod, A.L. Pitman, E.Z. Kurmaev, L.D. Finkelstein, **I.S. Zhidkov**, A. Savva, A. Moewes // Journal of Chemical Physics. – 2015. – Vol. 143. – № 22. – 224704. 3,9 п.л. / 0,6 п.л. (Scopus, WoS)

2. The appearance of Ti^{3+} states in solution-processed TiO_x buffer layers in inverted organic photovoltaics / **I.S. Zhidkov**, J.A. McLeod, E.Z. Kurmaev, M.A. Korotin, A.I. Kukhareenko, A. Savva, S. Choulis, D.M. Korotin, S.O. Cholakh // Applied Physics Letters. – 2016. – Vol. 109. – № 2. – 022108. 2,3 п.л. / 0,25 п.л. (Scopus, WoS)

3. Probing the Intrinsic Thermal and Photochemical Stability of Hybrid and Inorganic Lead Halide Perovskites / A.F. Akbulatov, S.Yu. Luchkin, L.A. Frolova, N.N. Dremova, K.L. Gerasimov, **I.S. Zhidkov**, D.V. Anokhin, E.Z. Kurmaev, K.J. Stevenson, P.A. Troshin // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2017. – Vol. 8. – № 6. – P. 1211-1218. 4,5 п.л. / 0,5 п.л. (Scopus, WoS)

4. Bulk vs. Surface Structure of 3d Metal Impurities in Topological Insulator Bi_2Te_3 / B. Leedahl, D.W. Boukhvalov, E.Z. Kurmaev, A.I. Kukhareenko, **I.S. Zhidkov**, N.V. Gavrilov, S.O. Cholakh, P. Huu Le, C. Wei Luo, A. Moewes // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7. – 5758. 4,6 п.л. / 0,5 п.л. (Scopus, WoS)

5. An insight into the origin of room-temperature ferromagnetism in SnO_2 and Mn-doped SnO_2 quantum dots: An experimental and DFT approach / D. Manikandan, D.W. Boukhvalov, S. Amirthapandian, **I.S. Zhidkov**, A.I. Kukhareenko, S.O. Cholakh, E.Z. Kurmaev, R. Murugan // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20. – № 9. – P. 6500-6514. 6,9 п.л. / 0,9 п.л. (Scopus, WoS)

6. Influence of halide mixing on thermal and photochemical stability of hybrid perovskites: XPS studies / **I.S. Zhidkov**, A.F. Akbulatov, A.I. Kukhareenko, S.O. Cholakh, K.J. Stevenson, P.A. Troshin, E.Z. Kurmaev // Mendeleev Communications. – 2018. – Vol. 28. – № 4. – P. 381-383. 1,0 п.л. / 0,14 п.л. (Scopus, WoS)

7. Magnetic State of Iron Impurity Ions in In_2O_3 / M.A. Korotin, A.O. Anokhin, **I.S. Zhidkov**, A.I. Kukhareenko, S.O. Cholakh, N.V. Gavrilov, V.I. Brinzari, E.Z. Kurmaev // JETP Letters. – 2018. – Vol. 108. – № 8. – P. 537-542. 2,9 п.л. / 0,4 п.л. (Scopus, WoS)

8. Fundamental crystal field excitations in magnetic semiconductor SnO_2 : Mn, Fe, Co, Ni / B. Leedahl, D.J. McCloskey, D.W. Boukhvalov, **I.S. Zhidkov**, A.I. Kukhareno, E.Z. Kurmaev, S.O. Cholakh, N.V. Gavrilov, V.I. Brinzari, A. Moewes // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 21. – № 22. – P. 11992-11998. 3,5 п.л. / 0,4 п.л. (Scopus, WoS)

9. Effect of doping and annealing on the electronic structure and magnetic properties of nanoscale Co and Zn co-doped SnO_2 : An experimental study and first-principles modeling / D.W. Boukhvalov, D. Manikandan, **I.S. Zhidkov**, A.I. Kukhareno, S.O. Cholakh, E.Z. Kurmaev, R. Murugan // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 799. – P. 433-441. 2,0 п.л. / 0,3 п.л. (Scopus, WoS)

10. Electronic structure and structural defects in 3d-metal doped In_2O_3 / J. Ho, J. Becker, B. Leedahl, D.W. Boukhvalov, **I.S. Zhidkov**, A.I. Kukhareno, E.Z. Kurmaev, S.O. Cholakh, N.V. Gavrilov, V.I. Brinzari, A. Moewes // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2019. – Vol. 30. – № 15. – P. 14091-14098. 6,2 п.л. / 0,6 п.л. (Scopus, WoS)

11. Impact of charge transport layers on the photochemical stability of MAPbI_3 in thin films and perovskite solar cells / A.G. Boldyreva, A.F. Akbulatov, M. Elnaggar, S.Yu. Luchkin, A.V. Danilov, **I.S. Zhidkov**, O.R. Yamilova, Yu.S. Fedotov, S.I. Bredikhin, E.Z. Kurmaev, K.J. Stevenson, P.A. Troshin // *Sustainable Energy & Fuels*. – 2019. – Vol. 3. – № 10. – P. 2705-2716. 2,1 п.л. / 0,18 п.л. (Scopus, WoS)

12. 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, S.Yu. Luchkin, **I.S. Zhidkov**, E.Z. Kurmaev, S.M. Aldoshin, K.J. Stevenson, P.A. Troshin // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Vol. 123. – № 44. – P. 26862-26869. 2,2 п.л. / 0,25 п.л. (Scopus, WoS)

13. 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. Kukhareno, L.D. Finkelstein, S.O. Cholakh, A.F. Akbulatov, P.A. Troshin, C.-C. Chueh, E.Z. Kurmaev // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2020. – Vol. 32. – № 9. – 095501. 2,1 п.л. / 0,23 п.л. (Scopus, WoS)

14. Thermal Effects and Halide Mixing of Hybrid Perovskites: MD and XPS Studies / D.W. Boukhvalov, **I.S. Zhidkov**, A.F. Akbulatov, A.I. Kukhareno, S.O. Cholakh, K.J. Stevenson, P.A. Troshin, E.Z. Kurmaev // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2020. – Vol. 124. – № 1. – P. 135-140. 2,8 п.л. / 0,35 п.л. (Scopus, WoS)

15. Light or Heat: What Is Killing Lead Halide Perovskites under Solar Cell Operation Conditions? / A.F. Akbulatov, L.A. Frolova, N.N. Dremova, **I.S. Zhidkov**, V.M. Martynenko, S.A. Tsarev, S.Yu. Luchkin, E.Z. Kurmaev, S.M. Aldoshin, K.J. Stevenson, P.A. Troshin // *The Journal of Physical*

Chemistry Letters. – 2020. – Vol. 11. – № 1. – P. 333-339. 1,5 п.л. / 0,1 п.л. (Scopus, WoS)

16. Phenyl-C₆₁-butyric Acid as an Interface Passivation Layer for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells / S. Tsarev, T. Dubinina, S.Yu. Luchkin, **I.S. Zhidkov**, E.Z. Kurmaev, K.J. Stevenson, P.A. Troshin // The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – Vol. 124. – № 3. – P. 1872-1877. 2,7 п.л. / 0,3 п.л. (Scopus, WoS)

17. 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.A. Tsarev, A.F. Akbulatov, M.M. Teplyakova, Yu.S. Fedotov, S.I. Bredikhin, E.Yu. Postnova, S.Yu. Luchkin, E.Z. Kurmaev, K.J. Stevenson, P.A. Troshin // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2020. – Vol. 12. – № 16. – P. 19161-19173. 2,8 п.л. / 0,3 п.л. (Scopus, WoS)

18. Intrinsic thermal decomposition pathways of lead halide perovskites APbX₃ / A.F. Akbulatov, V.M. Martynenko, L.A. Frolova, N.N. Dremova, **I.S. Zhidkov**, S.A. Tsarev, S.Yu. Luchkin, E.Z. Kurmaev, S.M. Aldoshin, K.J. Stevenson, P.A. Troshin // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2020. – Vol. 213. – 110559. 2,7 п.л. / 0,3 п.л. (Scopus, WoS)

19. Influence of Ion Migration from ITO and SiO₂ Substrates on Photo and Thermal Stability of CH₃NH₃SnI₃ Hybrid Perovskite / **I.S. Zhidkov**, D.W. Boukhvalov, A.I. Kukhareno, L.D. Finkelstein, S.O. Cholakh, A.F. Akbulatov, E.J. Juarez-Perez, P.A. Troshin, E.Z. Kurmaev // The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – Vol. 124. – № 27. – P. 14928-14934. 3,5 п.л. / 0,4 п.л. (Scopus, WoS)

20. Investigation on electronic structure and magnetic properties of Co and Mn incorporated nanoscale SnO₂ / D. Manikandan, **I.S. Zhidkov**, A.I. Kukhareno, S.O. Cholakh, E.Z. Kurmaev, R. Murugan // Applied Physics A. – 2020. – Vol. 126. – № 7. – 545. 8,5 п.л. / 1,5 п.л. (Scopus, WoS)

21. Efficient and Stable MAPbI₃-Based Perovskite Solar Cells Using Polyvinylcarbazole Passivation / L.A. Frolova, A.I. Davlethanov, N.N. Dremova, **I.S. Zhidkov**, A.F. Akbulatov, E.Z. Kurmaev, S.M. Aldoshin, K.J. Stevenson, P.A. Troshin // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2020. – Vol. 11. – № 16. – P. 6772-6778. 2,6 п.л. / 0,3 п.л. (Scopus, WoS)

22. Film Deposition Techniques Impact the Defect Density and Photostability of MAPbI₃ Perovskite Films / A.F. Akbulatov, L.A. Frolova, S.A. Tsarev, **I.S. Zhidkov**, S.Yu. Luchkin, E.Z. Kurmaev, K.J. Stevenson, S.M. Aldoshin, P.A. Troshin // The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – Vol. 124. – № 39. – P. 21378-21385. 2,2 п.л. / 0,25 п.л. (Scopus, WoS)

23. X-ray photoelectron spectra and electronic structure of Mo doped V₂O₅ / D.W. Boukhvalov, **I.S. Zhidkov**, A.I. Kukhareno, S.O. Cholakh, R.K. Jain, A. Khanna, E.Z. Kurmaev // Thin Solid Films. – 2020. – Vol. 713. – 138360. 1,9 п.л. / 0,3 п.л. (Scopus, WoS)

24. XPS spectra as a tool for studying photochemical and thermal degradation in APbX_3 hybrid halide perovskites / **I.S. Zhidkov**, D.W. Boukhvalov, A.F. Akbulatov, L.A. Frolova, L.D. Finkelstein, A.I. Kukharenko, S.O. Cholakh, C.-C. Chueh, P.A. Troshin, E.Z. Kurmaev // Nano Energy. – 2021. – Vol. 79. – 105421. 2,8 п.л. / 0,3 п.л. (Scopus, WoS)

25. Reversible $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0$ and I^-/I^{3-} Redox Chemistry Drives the Light-Induced Phase Segregation in All-Inorganic Mixed Halide Perovskites / L.A. Frolova, S.Yu. Luchkin, Y. Lekina, L.G. Gutsev, S.A. Tsarev, **I.S. Zhidkov**, E.Z. Kurmaev, Z.X. Shen, K.J. Stevenson, S.M. Aldoshin, P.A. Troshin // Advanced Energy Materials. – 2021. – Vol. 11. – № 12. – 2002934. 3,2 п.л. / 0,3 п.л. (Scopus, WoS)

26. Spectacular Enhancement of the Thermal and Photochemical Stability of MAPbI_3 Perovskite Films Using Functionalized Tetraazaadamantane as a Molecular Modifier / V.V. Ozerova, **I.S. Zhidkov**, A.G. Boldyreva, N.N. Dremova, G.V. Shilov, L.A. Frolova, E.Z. Kurmaev, A. Sukhorukov, S.M. Aldoshin, P.A. Troshin // Energies. – 2021. – Vol. 14. – № 3. – 669. 2,9 п.л. / 0,3 п.л. (Scopus, WoS)

27. When iodide meets bromide: Halide mixing facilitates the light-induced decomposition of perovskite absorber films / A.F. Akbulatov, M.I. Ustinova, L.G. Gutsev, S.A. Tsarev, N.N. Dremova, **I.S. Zhidkov**, S.Yu. Luchkin, B.R. Ramachandran, L.A. Frolova E.Z. Kurmaev, K.J. Stevenson, S.M. Aldoshin, P.A. Troshin // Nano Energy. – 2021. – Vol. 86. – 106082. 5,8 п.л. / 0,4 п.л. (Scopus, WoS)

28. Temperature Dynamics of MAPbI_3 and PbI_2 Photolysis: Revealing the Interplay between Light and Heat, Two Enemies of Perovskite Photovoltaics / A.F. Akbulatov, M.I. Ustinova, G.V. Shilov, N.N. Dremova, **I.S. Zhidkov**, E.Z. Kurmaev, L.A. Frolova, A.F. Shestakov, S.M. Aldoshin, P.A. Troshin // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2021. – Vol. 12. – № 18. – P. 4362-4367. 2,3 п.л. / 0,2 п.л. (Scopus, WoS)

29. Rationalizing the effect of overstoichiometric PbI_2 on the stability of perovskite solar cells in the context of precursor solution formulation / M. Mangrulkar, S.Yu. Luchkin, A.F. Akbulatov, **I.S. Zhidkov**, E.Z. Kurmaev, P.A. Troshin, K.J. Stevenson // Synthetic Metals. – 2021. – Vol. 278. – 116823. 1,8 п.л. / 0,25 п.л. (Scopus, WoS)

30. Interfacial «Anchoring Effect» Enables Efficient Large-Area Sky-Blue Perovskite Light-Emitting Diodes / Y. Shen, J.K. Wang, Y.Q. Li, K.C. Shen, Z.H. Su, L. Chen, M.L. Guo, X.Y. Cai, F.M. Xie, X.Y. Qian, X. Gao, **I.S. Zhidkov**, J.X. Tang // Advanced Science. – 2021. – Vol. 8. – № 19. – 2102213. 3,7 п.л. / 0,3 п.л. (Scopus, WoS)

31. Minimizing Optical Energy Losses for Long-Lifetime Perovskite Light-Emitting Diodes / Y.C. Ye, Y.Q. Li, Z.Y. Cai, W. Zhou, Y. Shen, K.C. Shen, J.K. Wang, X. Gao, **I.S. Zhidkov**, J.X. Tang // Advanced Functional

Materials. – 2021. – Vol. 31. – № 46. – 2105813. 4,7 п.л. / 0,4 п.л. (Scopus, WoS)

32. Influence of Oxygen Ion Migration from Substrates on Photochemical Degradation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Hybrid Perovskite / **I.S. Zhidkov**, A.F. Akbulatov, L.N. Inasaridze, A.I. Kukhareno, L.A. Frolova, S.O. Cholakh, C.-C. Chueh, P.A. Troshin, E.Z. Kurmaev // Energies. – 2021. – Vol. 14. – № 16. – 5062. 9,7 п.л. / 1,1 п.л. (Scopus, WoS)

33. Nanoscale Visualization of Photodegradation Dynamics of MAPbI_3 Perovskite Films / N.A. Emelianov, V.V. Ozerova, **I.S. Zhidkov**, D.V. Korchagin, G.V. Shilov, A.L. Litvinov, E.Z. Kurmaev, L.A. Frolova, S.M. Aldoshin, P.A. Troshin // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2022. – Vol. 13. – № 12. – P. 2744-2749. 4,1 п.л. / 0,4 п.л. (Scopus, WoS)

34. Temperature Dependence of Photochemical Degradation of MAPbBr_3 Perovskite / **I.S. Zhidkov**, A.F. Akbulatov, M.I. Ustinova, A.I. Kukhareno, L.A. Frolova, S.O. Cholakh, C.-C. Chueh, P.A. Troshin, E.Z. Kurmaev // Coatings. – 2022. – Vol. 12. – № 8. – 1066. 4,0 п.л. / 0,4 п.л. (Scopus, WoS)

35. 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. Kukhareno, P.-C. Han, S.O. Cholakh, K. Chia-Wen Wu, C.-C. Chueh, E.Z. Kurmaev // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12. – № 23. – 4349. 6,6 п.л. / 0,8 п.л. (Scopus, WoS)

36. The Photochemical Stability of PbI_2 and PbBr_2 : Optical and XPS and DFT Studies / **I.S. Zhidkov**, A.F. Akbulatov, A.I. Poteryaev, A.I. Kukhareno, A.V. Rasmetyeva, L.A. Frolova, P.A. Troshin, E.Z. Kurmaev // Coatings. – 2023. – Vol. 13. – № 4. – 784. 1,4 п.л. / 0,2 п.л. (Scopus, WoS)

37. Benchmarking the Stability of Hole Transport Materials for p-i-n Perovskite Solar Cells: The Importance of Interfacial Reactions / A.V. Novikov, N.A. Emelianov, **I.S. Zhidkov**, O.A. Kraevaya, Yu.S. Fedotov, O.R. Yamilova, S.I. Bredikhin, E.Z. Kurmaev, N.N. Dremova, D.V. Korchagin, G.V. Shilov, L.A. Frolova, S.M. Aldoshin, P.A. Troshin // ACS Applied Energy Materials. – 2023. – Vol. 6. – № 14. – P. 7395-7404. 3,6 п.л. / 0,25 п.л. (Scopus, WoS)

38. 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, M.-H. Yu, J.-W. Yang, I.-C. Ni, B.-H. Lin, **I.S. Zhidkov**, E.Z. Kurmaev, Y.-J. Lub, C.-C. Chueh // Advanced Science. – 2023. – Vol. 10. – № 26. – 2302232. 2,75 п.л. / 0,25 п.л. (Scopus, WoS)

39. Influence of light, heat and humidity on MAPbI_3/Si interface stability / **I.S. Zhidkov**, M.-H. Yu, A.I. Kukhareno, S.O. Cholakh, C.-C. Chueh, E.Z. Kurmaev // Mendelev Communications. – 2024. – Vol. 34. – № 2. – P. 229-231. 0,3 п.л. / 0,05 п.л. (Scopus Q3, WoS Q3)

40. Enhancing Photostability of Complex Lead Halides through Modification with Antibacterial Drug Octenidine / V.V. Ozerova, **I.S. Zhidkov**, N.A. Emelianov, D.V. Korchagin, G.V. Shilov, F.A. Prudnov, I.V. Sedov, E.Z. Kurmaev, L.A. Frolova, P.A. Troshin // *Materials*. – 2024. – Vol. 17. – № 1. – 129. 2,9 п.л. / 0,3 п.л. (Scopus Q2, WoS Q2)

41. 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, N.A. Emelianov, M.N. Sarychev, G.V. Shilov, P.P. Kushch, N.N. Dremova, G.A. Kichigina, A.I. Kukhareno, D.P. Kiryukhin, E.Z. Kurmaev, **I.S. Zhidkov**, P.A. Troshin // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2024. – Vol. 12. – № 22. – P. 13219-13230. 4,3 п.л. / 0,4 п.л. (Scopus Q1, WoS Q1)

42. Fine Purification Engineering Enables Efficient Perovskite QLEDs with Efficiency Exceeding 23% / Y. Wang, Y. Li, Y. Su, X. Chen, R. Wang, J. Xu, G. Zhou, Z. Chen, H. Xiang, **I.S. Zhidkov**, E.Z. Kurmaev, H. Zeng // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2024. – Vol. 16. – № 22. – P. 28853-28860. 3,8 п.л. / 0,5 п.л. (Scopus Q1, WoS Q1)

43. Enhanced radiation hardness of lead halide perovskite absorber materials via incorporation of Dy^{2+} cations / M.I. Ustinova, L.A. Frolova, A.V. Rasmetyeva, N.A. Emelianov, M.N. Sarychev, P.P. Kushch, N.N. Dremova, G.A. Kichigina, A.I. Kukhareno, D.P. Kiryukhin, E.Z. Kurmaev, **I.S. Zhidkov**, P.A. Troshin // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – Vol. 493. – 152522. 3,4 п.л. / 0,3 п.л. (Scopus Q1, WoS Q1)

44. Влияние частичного замещения Pb атомами Ge на стабильность гибридных перовскитов CsFAPbI_3 к мощным потокам электронов / А.И. Кухаренко, М.И. Устинова, С.О. Чолах, П.А. Трошин, И.С. Жидков // *Международный научно-исследовательский журнал*. – 2024. – № 5S. – 116. 0,25 п.л. / 0,05 п.л., K2

45. 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. Kukhareno, M.V. Lobanov, P.P. Kushch, D.V. Korchagin, G.A. Kichigina, M.N. Sarychev, D.P. Kiryukhin, E.Z. Kurmaev, P.A. Troshin, L.A. Frolova, **I.S. Zhidkov** // *Materials Today Energy*. – 2024. – Vol. 45 – 101687. 6,8 п.л. / 0,5 п.л. (Scopus Q1, WoS Q1)

46. Unraveling Oxygen Vacancies Effect on Chemical Composition, Electronic Structure and Optical Properties of Eu Doped SnO_2 / M.A. Mashkovtsev, A.S. Kosykh, A.V. Ishchenko, A.V. Chukin, A.I. Kukhareno, P.A. Troshin, **I.S. Zhidkov** // *Nanomaterials*. – 2024. – Vol. 14. – № 20. – 1675. 5,2 п.л. / 0,75 п.л. (Scopus Q1, WoS Q2)

47. Thermal and photochemical degradation of CsGeI_3 and CsGeBr_3 : XPS and optical studies / **I.S. Zhidkov**, A.F. Akbulatov, A.I. Kukhareno, A.V. Rasmetyeva, L.A. Frolova, P.A. Troshin, E. Z. Kurmaev // *Optical*

Materials. – 2024. – Vol. 157. – 116303. 3,5 п.л. / 0,5 п.л. (Scopus Q1, WoS Q1)

48. Substitutional Chemistry of MAPbI₃: Gaining Control over Material Photostability and Photovoltaic Performance via Pb²⁺ Replacement / M.I. Ustinova, M.V. Lobanov, G.V. Shilov, N.N. Dremova, A.F. Akbulatov, L.G. Gutsev, **I.S. Zhidkov**, E.Z. Kurmaev, F.A. Prudnov, A.V. Ivanov, L.A. Frolova, S.M. Aldoshin, P.A. Troshin // Advanced Functional Materials. – 2025. – Vol. 35. – 2407571. 4,6 п.л. / 0,4 п.л. (Scopus Q1, WoS Q1)

49. 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, O.A. Kraevaya, N.A. Emelyanov, G.V. Shilov, N.N. Dremova, O.A. Krayevaya, E.Z. Kurmaev, P.A. Troshin // Materials Today Energy. – 2025. – Vol. 47. – 101687. 3,6 п.л. / 0,35 п.л. (Scopus Q1, WoS Q1)

50. Towards Better Perovskite Absorber Materials: Cu⁺ Doping Improves Photostability and Radiation Hardness of Complex Lead Halides / M.I. Ustinova, M.N. Sarychev, N.A. Emelianov, Y. Li, Y. Zhuo, T. Zheng, S.D. Babrenko, E.D. Tarasov, P.P. Kushch, N.N. Dremova, G.A. Kichigina, A.V. Rasmetyeva, A.I. Kukhareenko, D.P. Kiryukhin, E.Z. Kurmaev, X. Xu, P.A. Troshin, L.A. Frolova, **I.S. Zhidkov** // EcoMat. – 2025. – Vol. 7. – №1. – e12512. 3,7 п.л. / 0,2 п.л. (Scopus Q1, WoS Q1)

51. XPS visualization of soft and hard Lewis base passivation of defects in MAPbI₃ perovskite / **I.S. Zhidkov**, M.F. Gerasimov, V.V. Ozerova, L.A. Frolova, M.I. Ustinova, A.F. Akbulatov, A.I. Kukhareenko, P.A. Troshin, E.Z. Kurmaev // Physica B: Condensed Matter. – 2025. – Vol. 711. – 417268. 3,4 п.л. / 0,4 п.л. (Scopus Q2, WoS Q2)

Патенты и программы:

52. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2025680360 Российская Федерация. Программа для работы с файлами РФЭС SpeReader: № 2025669456: заявл. 01.07.2025: опубл. 05.08.2025 / А.И. Кухаренко, И.Э. Новоселов, **И.С. Жидков**; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», – 2 с.; 0,13 п.л. / 0,05 п.л.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

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)Se₂ 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. – P. 1800434.
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. – P. 2101219.
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 MAPbI₃ 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. – P. 19161-19173.

17. Benchmarking the Stability of Hole-Transport Materials for p-i-n Perovskite Solar Cells: The Importance of Interfacial Reactions / A.N. Novikov, N.A. Emelianov, I.S. Zhidkov [et al.] // ACS Applied Energy Materials. – 2023. – Vol. 6. – № 14. – P. 7395-7404.

18. Boron nitride-incorporated NiO_x 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 Bi₂Te₃ 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: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2020. – Vol. 38. – № 6.

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 TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ 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 CH₃NH₃PbI₃ 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. 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.

28. Performance and stability studies of inverted polymer solar cells with TiO₂ film as a buffer layer / R. Peng, F. Yang, X. Ouyang [et al.] // Applied Physics A. – 2014. – Vol. 114. – № 2. – P. 429-434.

29. Facile preparation of 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.
30. Layer-by-Layer Assembled Multilayer TiO_x 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.
31. Yu, Y. Dye-sensitized solar cells with modified TiO_2 surface chemical states: The role of Ti^{3+} / Y. Yu, K. Wu, D. Wang // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 99. – № 19.
32. Engineering the intermediate band states in amorphous Ti^{3+} -doped TiO_2 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.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

APDO – 2-амино-1,3-пропандиол;
 CIGS – $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$;
 DFT – теория функционала плотности;
 DOS – плотность состояний;
 DSSC – сенсibilизированный красителем солнечный элемент;
 EA – этилацетат;
 EQE – внешняя квантовая эффективность;
 FA – формамидиний;
 GIWAXS – широкоугольное рентгеновское рассеяние при скользящем падении;
 IPA – изопропанол;
 ITO – оксид индия-олова, $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9}(\text{SnO}_2)_{0,1}$;
 LED – светоизлучающий диод;
 MA – метиламмоний;
 PEDOT:PSS – поли(3,4-этилендиокситиофен):полистеренсульфоновая кислота;
 PeLED – перовскитный светоизлучающий диод;
 PeQD – перовскитная квантовая точка;
 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);
 RIXS – спектроскопия резонансного неупругого рентгеновского рассеяния;
 SCLC – ток, ограниченный пространственным зарядом;
 s-SNOM – ближнепольная микроскопия;
 TPBi – 2,2',2''-(1,3,5-Бензинтриил)-трис(1-фенил-1-Н-бензимидазол);

VB – валентная зона;
XAS – спектроскопия рентгеновского поглощения;
XES – рентгеновская эмиссионная спектроскопия;
XRD – рентгеновские дифракционные исследования;
ВАХ – вольтамперная характеристика;
ДМФА – диметилформамид;
ДТС – дырочно-транспортный слой;
КПД – коэффициент полезного действия;
МОК – металлоорганические каркасы;
ОСЭ – органический солнечный элемент;
ПСЭ – перовскитный солнечный элемент;
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
УФ – ультрафиолетовый;
ФЛ – фотолюминесценция;
ЭЛ – электролюминесценция;
ЭТС – электрон-транспортный слой;
ЯМР – ядерный магнитный резонанс.