

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

На правах рукописи

Новоселов Иван Эдуардович

ПОГЛОЩЕНИЕ ЭНЕРГИИ, ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ И ДЕГРАДАЦИЯ
ПЕРОВСКИТОВ ARbI_3 ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО
ИЗЛУЧЕНИЯ

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор Гольдштейн Сергей Людвигович

доктор физико-математических наук,
доцент
Жидков Иван Сергеевич

Екатеринбург - 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ И МЕХАНИЗМЫ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТАХ.....	14
1.1 Структура и физические свойства гибридных галогенидных перовскитов	15
1.2 Радиационная стабильность перовскитов APbI_3	18
1.3 Ионизационные процессы и электронные возбуждения как источник дефектов	23
1.4 Ударные и электронно-стимулированные механизмы радиационного повреждения.....	25
1.5 Численные подходы к описанию радиационных эффектов в перовскитах	27
1.6 Выводы к первой главе	28
ГЛАВА 2. ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ И ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА	30
2.1 Объекты исследования	30
2.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	31
2.3 Облучение образцов γ -квантами.....	32
2.4 Облучение образцов электронами.....	32
2.5 Облучение образцов протонами	33
2.6 Программное обеспечение для моделирования взаимодействия ионизирующего излучения с мишенью.....	34
2.6.1 Геометрия и материалы.....	35
2.6.2 Физические модели	35
2.6.3 Пороговые значения параметров	41
2.6.4 Расчет энерговклада и NIEL.....	42
2.6.5 Регистрация данных и постобработка результатов моделирования ...	47
2.6.6 Верификация численной модели	48
2.7 Выводы ко второй главе	50
ГЛАВА 3. РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В APbI_3 , ИНДУЦИРОВАННЫЕ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЕМ.....	52

3.1 Реакция электронной и ядерной подсистем в гибридных галогенидных перовскитах при γ -облучении	52
3.1.1 Влияние состава перовскита на радиационные процессы	52
3.1.2 Влияние энергии γ -излучения на радиационные процессы.....	58
3.2 Пространственное распределение процессов и энергии под воздействием γ -излучения	61
3.3 Механизмы деградации APbI_3 по данным РФЭС.....	67
3.4 Образование вакансий при γ -облучении APbI_3	75
3.5 Выводы к третьей главе.....	82
ГЛАВА 4. ПОГЛОЩЕНИЕ ЭНЕРГИИ И РАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПЕРОВСКИТАХ APbI_3 ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОНАМИ	84
4.1 Характеристики отклика MAPbI_3 при электронном облучении	84
4.2 Влияние энергии ускоренных электронов на характеристики отклика MAPbI_3 различной толщины	86
4.3 Визуализация поглощения энергии при облучении электронами.....	90
4.4 Сопоставление результатов моделирования электронного облучения APbI_3 с данными РФЭС	96
4.5 Дефектообразование в перовскитах APbI_3 при облучении электронами..	104
4.6 Выводы к четвертой главе.....	109
5 РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ И МЕХАНИЗМЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭНЕРГИИ В ПЕРОВСКИТАХ APbI_3 ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПРОТОНАМИ.....	111
5.1 Закономерности отклика перовскитов APbI_3 при облучении протонами ..	111
5.2 Трековая структура и пространственная локализация потерь энергии при облучении протонами	114
5.3 Интерпретация РФЭС-спектров облученного протонами MAPbI_3 на основе моделирования	119
5.4 Оценка вклада ударного механизма в дефектообразование при облучении протонами	121
5.5 Выводы к пятой главе	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	127

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	129
СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	130
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	133

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Гибридные галогенидные перовскиты с общей формулой ABX_3 , где А - одновалентный катион, В - двухвалентный катион металла, а Х - анион, как правило I, Br или Cl, в последние годы являются одними из перспективных материалов для солнечных элементов, фотодетекторов, светодиодов и детекторов ионизирующего излучения [1-3]. Интерес к ним связан с их высоким коэффициентом поглощения света, большой длиной диффузии носителей заряда и простотой синтеза [4-6]. По эффективности преобразования энергии перовскитные солнечные элементы превышают 27 % [7, 8], что делает их сравнимыми с традиционными полупроводниковыми технологиями.

Особый интерес представляет использование подобных элементов в космосе, где важными становятся высокая удельная мощность, малая масса и относительно низкая стоимость [9-11]. Однако эксплуатация перовскитов в космосе сопряжена с термоциклическими нагрузками, воздействием ультрафиолетового и ионизирующего излучения [12]. В космическом пространстве на материалы одновременно воздействуют фотоны, электроны, протоны, нейтроны и тяжёлые ионы с различными энергиями. Такое облучение может изменять структуру материалов и приводить к ухудшению их эксплуатационных характеристик [13-15].

При облучении перовскитов значительная часть переданной энергии поглощается электронной подсистемой материала. Это вызывает локальное выделение энергии и может сопровождаться нагревом. Возникающие при этом изменения способствуют перемещению ионов, нарушению химических связей и формированию точечных дефектов [16-18]. Накопление таких нарушений отражается на характеристиках устройств. В частности, снижается эффективность, растут токи утечки и снижается стабильность при длительной эксплуатации. Несмотря на ряд экспериментальных исследований по

радиационной стойкости перовскитов, физические механизмы деградации в условиях воздействия ионизирующего излучения высокой энергии остаются недостаточно изученными. Так, одними лишь ударными смещениями невозможно объяснить всю природу деградации перовскитных материалов. Необходим учет других каналов передачи энергии [19, 20].

Поэтому актуальной является задача комплексного исследования процессов передачи и поглощения энергии, дефектообразования и деградации гибридных галогенидных перовскитов APbI_3 при воздействии ионизирующего излучения с учетом вклада электронных возбуждений и вторичных частиц. Понимание этих закономерностей важно для физики радиационных эффектов в конденсированных средах и для разработки радиационно-стойких перовскитных устройств.

Количественная связь между типом излучения, распределением поглощенной энергии в материале и характером образующихся дефектов остается неустановленной несмотря на активные исследования в этой области. Эксперимент позволяет оценить уже сформировавшиеся изменения структуры и свойств материала, однако не даёт полной информации о том, как поглощённая энергия распределяется по объёму и какие вторичные частицы участвуют в возникновении повреждений. Для анализа этих процессов требуется численное моделирование переноса частиц, позволяющее рассматривать передачу энергии электронной и ядерной подсистемам на микроскопическом уровне.

Степень разработанности темы

К настоящему времени радиационные эффекты в гибридных галогенидных перовскитах активно изучаются рядом научных коллективов. Так, имеются работы, посвященные влиянию состава и радиационной стойкости перовскитов, γ -, электронному и протонному облучению и его моделированию [21-27]. Однако представленные исследования сосредоточены на отдельных типах излучения или частных аспектах радиационного отклика материала. Однако роль рожденных вторичных частиц, перераспределения

энергии излучения в подсистемах, локального перегрева и электронно-стимулированного дефектообразования изучена лишь фрагментарно. Таким образом, проблема поглощения энергии, дефектообразования и деградации перовскитов APbI_3 при воздействии различных видов ионизирующего излучения до настоящего времени комплексно не рассмотрена.

Объект и предмет исследования

Объектами исследования являются гибридные галогенидные перовскиты типа APbI_3 (A - метиламмоний (CH_3NH_3^+ , MA), формамидиний ($\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$, FA), Cs^+ и их смешанные системы), подвергающиеся воздействию ионизирующего излучения.

Предметом исследования являются процессы передачи и поглощения энергии, возникновения электронных возбуждений, вторичных частиц, дефектообразования и деградации структуры и свойств перовскитов APbI_3 при облучении фотонами, электронами и протонами.

Цель и задачи работы

Цель работы заключается в установлении физических механизмов поглощения энергии, дефектообразования и деградации гибридных галогенидных перовскитов APbI_3 при воздействии ионизирующего излучения с учетом вклада электронной подсистемы и вторичных радиационных процессов.

Задачи

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

- 1) Разработать подход к численному моделированию взаимодействия ионизирующего излучения с перовскитными структурами методом Монте-Карло.
- 2) Провести сравнительный анализ процессов поглощения энергии в гибридных галогенидных перовскитах APbI_3 при воздействии γ -квантов, электронов и протонов в широком диапазоне энергий.

3) Определить соотношение вкладов ионизационных и неионизационных процессов в формирование радиационного отклика перовскитов APbI_3 .

4) Установить роль первичных и вторичных частиц в формировании пространственного распределения поглощенной энергии, внешнего вида спектра поглощенной энергии, локального нагрева и электронно-стимулированных процессов дефектообразования.

5) Установить взаимосвязь между характеристиками поглощенной энергии в электронной и ядерной подсистемах и наблюдаемой радиационно-индуцированной деградацией перовскитов APbI_3 .

6) Выявить влияние состава и геометрии материала на особенности поглощения энергии и характер индуцированных изменений.

Методология и методы исследования

Основным методом исследования является численное моделирование методом Монте-Карло, которое описывает транспорт первичных и вторичных частиц, процессы ионизационных и неионизационных потерь энергии, а также пространственные и энергетические распределения поглощенной энергии в материале в широком диапазоне энергий. Анализируются каналы поглощения энергии в электронной и ядерной подсистемах перовскитов APbI_3 , вклад ионизационных и неионизационных эффектов и роль вторичных частиц в формировании локальных каскадов.

Экспериментальная верификация и интерпретация результатов моделирования осуществлялись с помощью данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), которая позволяет пронаблюдать изменения химического состояния атомов и электронной структуры материалов после радиационного воздействия.

Научная новизна

1. Впервые для гибридных галогенидных перовскитов APbI_3 с помощью Монте-Карло моделирования проведен системный анализ поглощения энергии ионизирующего излучения с учетом вкладов подсистем и

вторичных частиц, показавший фрагментарность описания радиационной деградации в рамках только соударений атомов.

2. Впервые на основе численного моделирования установлено, что электронные возбуждения и процессы ионизации вносят вклад в образование радиационно-индуцированных дефектов в перовскитах APbI_3 , тогда как роль неионизирующих эффектов остается вторичной и не позволяет полностью описать наблюдаемые изменения.

3. Впервые выявлена ключевая роль вторичных электронов и фотонов в образовании каскадов и зон повышенного выделения энергии, способствующих дефектообразованию и локальному нагреву перовскитов.

4. Впервые показано, что радиационная стойкость перовскитов APbI_3 существенно зависит от катионного состава и толщины материала, что позволяет объяснить расхождения между результатами экспериментов и исключительную устойчивость характеристик перовскитных устройств при радиационном воздействии.

5. Впервые предложена обобщенная физическая модель радиационно-индуцированной деградации перовскитов APbI_3 , основанная на многостадийной передаче энергии через электронные возбуждения, их релаксацию и последующую ионную миграцию.

Положения, выносимые на защиту

1. Численная модель взаимодействия γ -квантов, электронов и протонов с гибридными галогенидными перовскитами в диапазоне энергий 0,1-100 МэВ, основанная на совместном учете элементного состава, плотности и толщины материала, энергетически зависимых сечений электромагнитных и ядерных процессов и порогов образования вторичных частиц, обеспечивает описание пространственно-энергетической структуры радиационного воздействия с отдельным учетом первичных и вторичных частиц, ионизационных и неионизационных потерь энергии и ядерных столкновений с образованием атомов отдачи.

2. При γ -облучении перовскитов APbI_3 радиационный отклик определяется каскадами вторичных электронов, которые формируют пространственно-неоднородную ионизацию, локальные электронные возбуждения и приводят к радиационно-индуцированному преобразованию органического катиона с образованием $\text{C}=\text{C}$ связей и NH_3^+ групп, накоплению продуктов деградации у поверхности и нарушение локального Pb-I окружения в свинцово-йодной подсистеме с образованием недокоординированного свинца.

3. Радиационный отклик перовскитов APbI_3 определяется ионизационными потерями первичных электронов и образованием вакансий йода за счет ударной составляющей, а вторичные электроны и фотоны с ростом энергии усиливают пространственную неоднородность электронных возбуждений и приводят к радиационно-индуцированному преобразованию органического катиона.

4. Локализация энерговклада вдоль трека протонов создает условия для локального перегрева и приводит к образованию PbI_2 фазы, структурному разупорядочению, что вызвано сочетанием вторичных каскадов с ядерными столкновениями, формирующими атомы отдачи и обуславливающими рост неионизационных потерь.

Теоретическая значимость работы состоит в развитии физических представлений о радиационных эффектах в гибридных галогенидных перовскитах APbI_3 и подходов к их численному моделированию. В работе развит системный подход Монте-Карло моделирования, позволяющий анализировать процессы поглощения энергии и формирования радиационного отклика на уровне материала и устройства. Дополнительная теоретическая значимость работы связана с применением алгоритмов машинного обучения для построения тепловых карт выделения энергии и объединении пространственных кластеров событий. Подобные визуализации позволяют повысить точность и информативность результатов по сравнению с традиционными методами, которые требуют значительных вычислений.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования полученных результатов при разработке радиационно-стойких перовскитных материалов и устройств для космической солнечной энергетики, детекторов ионизирующего излучения и других применений в условиях повышенного радиационного фона. Полученные закономерности поглощения энергии, локализации поглощения энергии в пространстве, а также влияния состава и толщины материала могут быть использованы для оптимизации архитектуры перовскитных устройств, выбора наиболее стойких составов и выбора режима испытаний с учетом плотности потока частиц, набора флюенса и условий теплоотвода.

Кроме того, практическую ценность представляет разработанный комплекс программ для обработки, анализа и визуализации результатов численного моделирования, обеспечивающий исследование энерговклада и сопоставление радиационного отклика при различных типах облучения. Созданный программный комплекс может быть использован при планировании испытаний, интерпретации результатов эксперимента и прогнозировании отклика материалов и устройств на облучение.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность результатов обеспечивается использованием общепринятых физических закономерностей и численных методов, воспроизводимостью расчетов. Корректность полученных результатов подтверждается сопоставлением расчетов с результатами, полученными в рамках известных моделей и программных пакетов SRIM и CASINO. Корректность интерпретации результатов также подтверждается сопоставлением данных численного моделирования с экспериментальными результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, позволяющими независимо фиксировать изменения химического состояния и электронной структуры перовскитов, а также с опубликованными результатами других исследователей.

Апробация работы

Основные результаты, представленные в диссертации, докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях: XI-XIII Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации ФТИ (Екатеринбург, 2024-2026), EcoMat Conference 2025 (Стамбул, Турция, 2025), 17th International Conference Gas Discharge Plasmas and Their Applications (Екатеринбург, 2025), The 6th International School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics (Чженьчжоу, Китай, 2025), 8th International Conference on Advanced Electromaterials (Чеджу, Корея, 2025), 2026 IEEE Ural-Siberian Conference on Biomedical Engineering, Radioelectronics and Information Technology (Екатеринбург, 2026), 10th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Томск, 2026).

Исследования проводились 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).

Публикации по диссертации

Результаты исследований изложены в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 2 статьях в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ, 4 свидетельствах о государственной регистрации программы для ЭВМ, а также 11 публикациях в сборниках тезисов докладов международных научных конференций.

Соответствие паспорту специальности

Диссертационная работа соответствует п. 4 «Теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу изменений физических свойств конденсированных веществ» и п. 7 «Теоретические расчеты и экспериментальные измерения электронной зонной структуры, динамики решетки и кристаллической структуры твердых тел» Паспорта специальности.

Личный вклад автора

Цель работы, постановка задач исследования, научной новизны и выводов сформулированы совместно с научным руководителем. Формулировка защищаемых положений принадлежит лично автору. Моделирование взаимодействия излучения и вещества, каналов потерь энергии, создание программного комплекса для визуализации и анализа результатов симуляций осуществлены автором лично. Автор принимал непосредственное участие в подготовке совместных публикаций, результатов интеллектуальной деятельности и докладов на конференциях. Синтез образцов гибридных галогенидных перовскитов, их аттестация и облучение потоками гамма-лучей проведены в ФИЦ ПХФ и МХ РАН научной группой к.х.н. П.А. Трошина. Облучение ускоренными электронами и протонами выполнено в ЦРС ФТИ и ЦЦЯМ УрФУ к.ф.-м.н. М.Н. Сарычевым. Измерение спектров РФЭС выполнено научным руководителем при непосредственном участии автора. Вопросы выбора физических моделей, настройки параметров симуляций и общей логики работы Geant4 обсуждались с д.ф.-м.н. В.Н. Иванченко (ТГУ).

Структура и объем работы

Диссертация содержит введение, пять глав, заключение, список сокращений, список основных публикаций по теме диссертации и список литературы. Общий объем диссертации составляет 149 страниц, в том числе 46 рисунков, 2 таблицы. Список литературы содержит 149 наименования.

ГЛАВА 1. РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ И МЕХАНИЗМЫ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТАХ

Гибридные галогенидные перовскиты являются перспективными материалами для оптоэлектронных приложений, включая использование в условиях повышенного радиационного фона. Несмотря на большое число исследований, посвященных воздействию γ -квантов [28-30], электронов [13, 22, 31] и протонов [19, 32, 33] на перовскитные материалы, механизмы радиационной деградации остаются дискуссионными.

Экспериментальные работы фиксируют изменения спектральных, электрических и структурных характеристик перовскитов под облучением [23, 34, 35]. Однако интерпретация наблюдаемых эффектов зачастую основывается на упрощенных моделях радиационной физики традиционных полупроводников. В частности, основное внимание уделяется только ударным смещениям атомов [19, 36] и неионизирующим потерям энергии [19, 36, 37]. А вклад ионизационных эффектов, электронных возбуждений, рождения вторичных частиц и каскадов рассматривается фрагментарно.

В то же время особенности химической связи и мягкость кристаллической решетки гибридных перовскитов, а также высокая радиационная стойкость этих материалов [37, 38] указывают на принципиально иную роль этих процессов в формировании дефектов. Что приводит к необходимости анализа существующих экспериментальных и расчетных данных с точки зрения поглощения энергии, дефектообразования и деградации перовскитов.

В данной главе обобщены и проанализированы результаты исследований радиационной устойчивости перовскитов APbI_3 при воздействии различных видов ионизирующего излучения. Также рассмотрены возможные механизмы дефектообразования и обсуждены существующие ограничения к описанию радиационных повреждений в этих материалах.

1.1 Структура и физические свойства гибридных галогенидных перовскитов

Перовскитные соединения являются кристаллами с общей химической формулой ABX_3 , характеризующимися специфической пространственной организацией решетки. В идеальном случае структура перовскита (рисунок 1а) соответствует кубической симметрии и представляет собой трехмерный каркас из октаэдров $[BX]_6$ (для гибридных галогенидных перовскитов - PbX_6 или SnX_6), соединенных по вершинам, при этом катион В расположен в центре октаэдра, образованного шестью анионами X, а более крупный катион А занимает полости между октаэдрами каркаса. В гибридных галогенидных перовскитах органический катион участвует в стабилизации неорганического каркаса за счет электростатического взаимодействия и водородных связей [39-42]. Геометрическая устойчивость структуры определяется соотношением ионных радиусов, которое описывается фактором Гольдшмидта $T = (R_A + R_X) / \sqrt{2}(R_B + R_X)$, где R_A , R_B и R_X - ионные радиусы катионов А, В и аниона X, соответственно. При $T \approx 1$ реализуется идеальная кубическая структура перовскита, в которой октаэдры $[BX]_6$ соединены по вершинам без существенных геометрических искажений. Отклонение значения T от единицы приводит к возникновению геометрических напряжений и искажений октаэдрического каркаса. По мере увеличения отклонения структура может переходить в фазы более низкой симметрии (тетрагональную, орторомбическую и др.), что отражается на электронных [43] свойствах материала.

Гибридные галогенидные перовскиты являются частным случаем перовскитных соединений (пример приведен на рисунке 1, параметры ячейки: $a = 9,043 \text{ \AA}$, $b = 8,354 \text{ \AA}$ и $c = 12,661 \text{ \AA}$ [44]).

Особенностью гибридных галогенидных перовскитов является сочетание ионного и ковалентного характера химической связи. Неорганический каркас BX_6 обладает относительно мягкой решеткой и

низкими энергиями образования дефектов, тогда как органический катион характеризуется динамической подвижностью и ориентационным беспорядком при комнатной температуре.

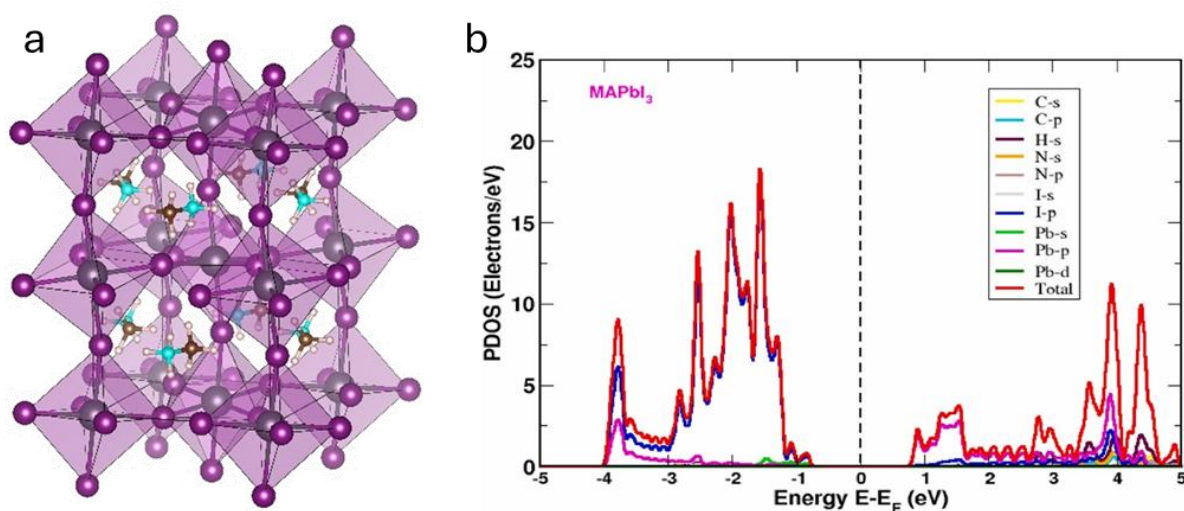


Рисунок 1 - Схематичная иллюстрация кристаллической ячейки и оптимизированной плотности состояний перовскита [45, 46].

а - кристаллическая ячейка: октаэдры Γ показаны фиолетовым цветом, катионы Pb^{2+} - черным, атомы С, Н и N органического катиона MA^+ - коричневым, розовым и голубым соответственно, б - оптимизированная плотность состояний перовскита

Такое строение обуславливает сильную взаимосвязь электронной и ионной подсистем материала [44, 47].

Электронная структура таких перовскитов (рисунок 1б) определяется главным образом орбиталями галогенов и металла, валентная зона формируется преимущественно р-состояниями галогенид-анионов, тогда как зона проводимости - в основном s- и р-состояниями атомов металла [46, 47]. Для соединений типа APbI_3 характерна относительно малая ширина запрещенной зоны и высокая подвижность носителей заряда [48, 49]. Существенной особенностью свинцово-галогенидных перовскитов является повышенная дефектная толерантность (рисунок 2), обусловленная как характером электронных состояний у краев зон, включая низкую плотность состояний у вершины валентной зоны, так и выраженной ангармоничностью решетки. В результате даже глубокие дефекты в этих материалах не всегда

оказываются эффективными центрами безызлучательной рекомбинации [50, 51].

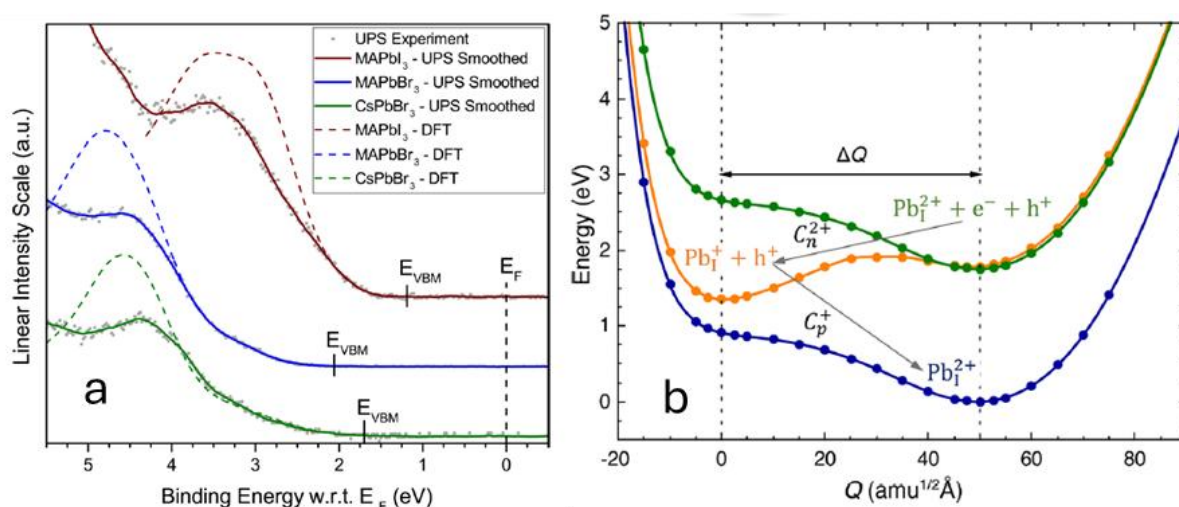


Рисунок 2 - Иллюстрация особенностей электронной структуры и высокой энергии дефектообразования перовскитов [50, 51].

а - верх валентной зоны перовскитов, б - конфигурационная координатная диаграмма глубокого дефекта

Стабильность перовскитов существенно зависит от состава. Замещение органических катионов на неорганические (например, МА на Cs), использование смешанных катионных или анионных систем приводит к изменению параметров решетки и энергии образования дефектов [46, 47, 49]. Многокомпонентные составы характеризуются более высокой стабильностью, что связано с благоприятным соотношением радиусов ионов, уменьшением внутренних напряжений в решетке и подавлением нежелательных фазовых переходов.

В целом, проблема стабильности перовскитов носит многофакторный характер и включает тепловую, фазовую и химическую устойчивости материала [52]. Дegradaция таких материалов может быть связана с миграцией ионов, образованием и накоплением дефектов, фазовыми переходами, потерей летучих компонентов, воздействием влаги, кислорода, света и полей [53]. Поэтому радиационное облучение представляет собой особый случай внешнего воздействия, при котором процессы деградации запускаются из-за поглощения энергии электронной и ядерной подсистемами материала.

1.2 Радиационная стабильность перовскитов APbI_3

Вопрос радиационной устойчивости гибридных галогенидных перовскитов остается дискуссионным. С одной стороны, многочисленные эксперименты демонстрируют способность устройств на основе перовскитов работать после воздействия фотонов, электронов и протонов даже при высоких поглощенных дозах и флюенсах [19, 22, 26, 30, 54]. Например, деградация фотоэлектрических характеристик при электронном и протонном облучении может быть меньше по сравнению с традиционными кремнием и арсенидом галлия. Поэтому галогенидные перовскиты считаются перспективными для использования в космосе и в условиях повышенного радиационного фона [11, 55, 56].

При фотонном [30] и электронном [13, 25] облучении наблюдаются изменения фотолюминесценции и проводимости без разрушения кристаллической решетки, что говорит о преобладании электронных процессов над повреждениями структуры материала.

С точки зрения микроскопических механизмов стабильности перовскитов существенную роль играет высокая концентрация собственных точечных дефектов, прежде всего вакансий галогенидов, которые характеризуются относительно низкими энергиями образования [57]. Для йодоплюмбата метиламмония теоретические расчеты показывают, что дефекты не формируют глубоких уровней в запрещенной зоне и не приводят к эффективному захвату носителей [58, 59]. Материал способен к самокомпенсации, при которой образование дефектов сопровождается перераспределением зарядов вблизи краев зон [29, 60].

При γ -облучении высокая вероятность образования свободных электронов усиливает вклад электронных процессов, что приводит к дефектообразованию через возбужденные состояния [24, 30]. Для йодоплюмбата метиламмония показано, что радиационное удаление MAI может сопровождаться обратимым образованием летучих продуктов (CH_3I , NH_3). Такие обратимые реакции можно рассматривать как механизм

самозалечивания дефектов при облучении. Схематически предполагаемая последовательность радиационно-индуцированных превращений, включая разложение MAPbI_3 с образованием летучих радикалов и их последующую рекомбинацию, представлена на рисунке 3.

При электронном облучении в перовскитах реализуются два конкурирующих механизма повреждения, связанные с баллистическим (ударным) выбиванием атомов и радиолизом. Последний считается обусловленным ионизационными процессами и электронными возбуждениями. Так, показано, что пороговая энергия смещения ионов галогена на поверхности MAPbI_3 составляет порядка 4,05 эВ для бездефектной структуры и снижается до $\sim 3,49$ эВ при наличии галогенных вакансий, что свидетельствует о дефект-ассистированном характере атомных смещений [13].

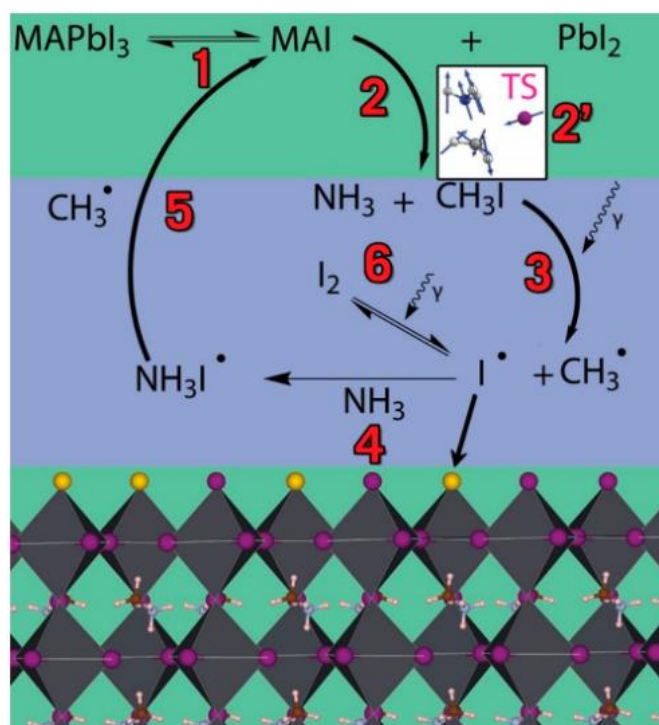


Рисунок 3 - Схема радиационно-индуцированного разложения и самовосстановления MAPbI_3 при γ -облучении (по данным теоретических расчетов [30])

Это указывает на возможность каскадного развития повреждений в условиях предварительно сформированной дефектной структуры. Схематическое представление данного процесса и расчетные значения энергий

смещения для бездефектной и дефектной поверхности MAPbI_3 приведены на рисунке 4.

Одновременно ионизационные процессы могут инициировать разрыв химических связей (в частности C-N), восстановление свинца до металлического Pb^0 и образование радикальных состояний [13, 30]. Таким образом, при электронном воздействии наблюдается конкуренция прямых ударных и электронно-стимулированных механизмов деградации, а итоговый радиационный отклик определяется их соотношением.

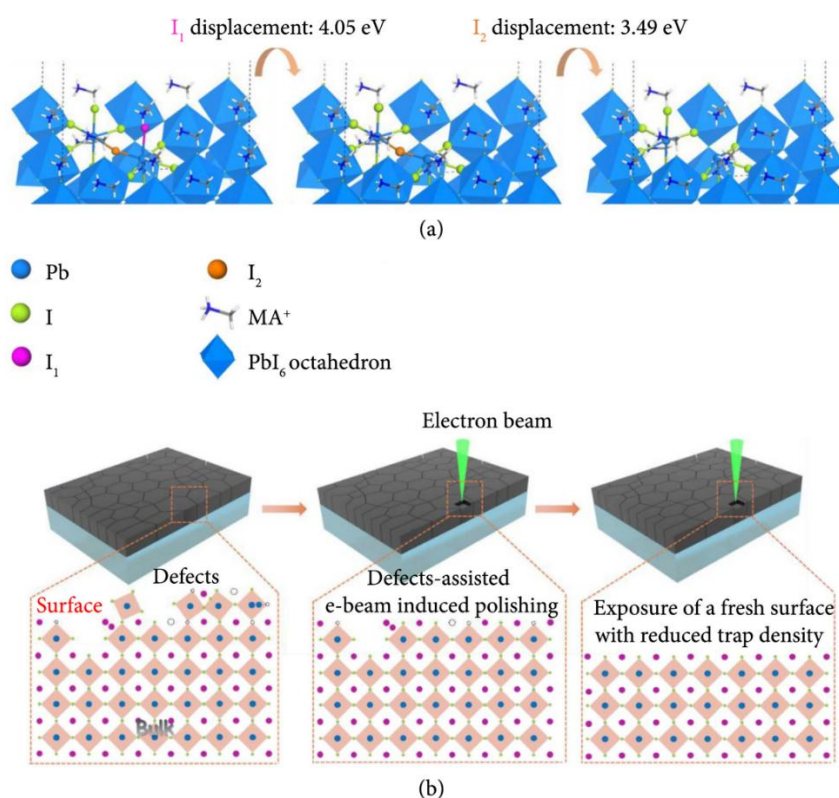


Рисунок 4 - Механизм регулирования поверхностных дефектов пленок MAPbI_3 при электронном облучении: (а) расчетные энергии активации смещения иона йода на бездефектной и дефектной поверхности, (б) схема дефект-ассистированного механизма атомного смещения и электронно-индуцированного истончения пленки [13]

Также при электронном облучении в смешаннокатионных перовскитах наблюдается увеличение концентрации вакансий йода, образование междоузельных ионов I и Cs, а также радиолиз органических катионов FA^+ . Часть образующихся дефектных частиц может мигрировать к поверхности и границам зерен, где происходит их накопление [61]. Схематическое

представление влияния электронного облучения на дефектную структуру смешаннокатионных перовскитов приведено на рисунке 5.

Уменьшение размера зерен при частичном замещении свинца приводит к увеличению площади между фазами и повышает вероятность локализации выбитых ионов на интерфейсах [22, 61]. Продукты радиолиза органических катионов способны частично пассивировать вакансии галогенидов. Тем самым уменьшается число центров безызлучательной рекомбинации [61].

Протонное облучение [19, 26, 62] может сопровождается более выраженным накоплением дефектов при высоких потоках частиц. В этом случае стабильность перовскитов оказывается сопоставимой или превышающей стабильность кремния при одинаковых условиях.

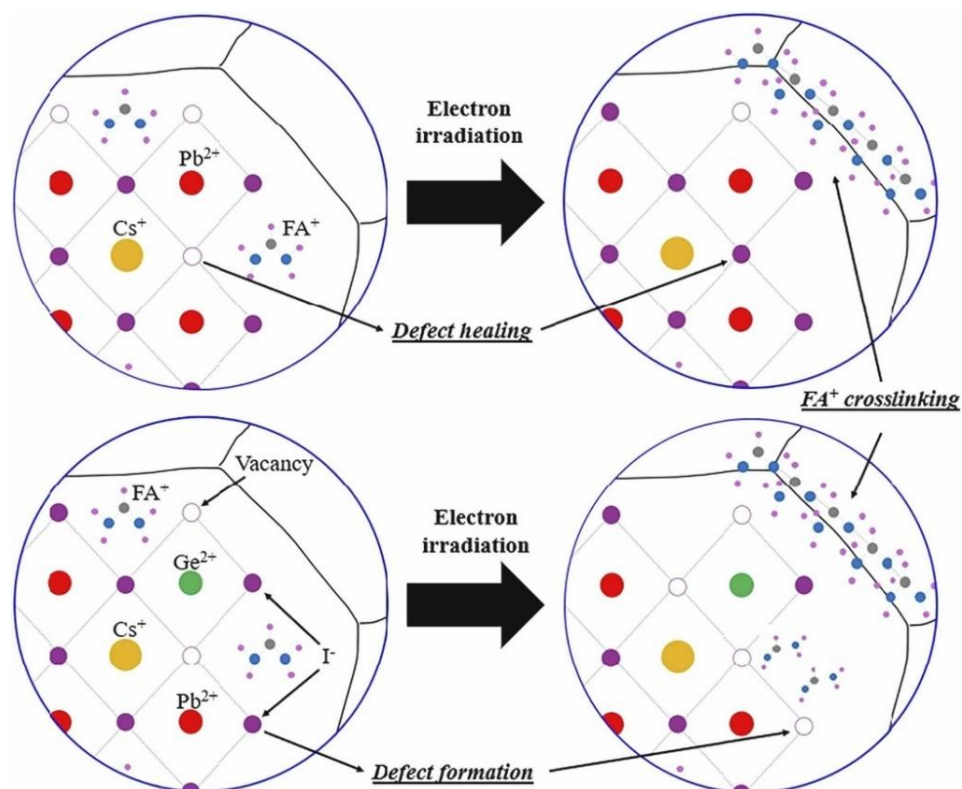


Рисунок 5 - Схема деградации перовскитов $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{PbI}_3$ и $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{Pb}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}\text{I}_3$ при облучении электронами [61]

Конфокальная фотолюминесцентная микроскопия материала при воздействии протонами более информативна по сравнению с электронной микроскопией и позволяет анализировать локальные изменения эмиссионных свойств пленок до и после облучения. Карты фотолюминесценции (рисунок 6)

показывают, что при флюенсах ниже 10^{13} - 10^{14} p⁺/см² изменения интенсивности излучения незначительны и распределены равномерно [62].

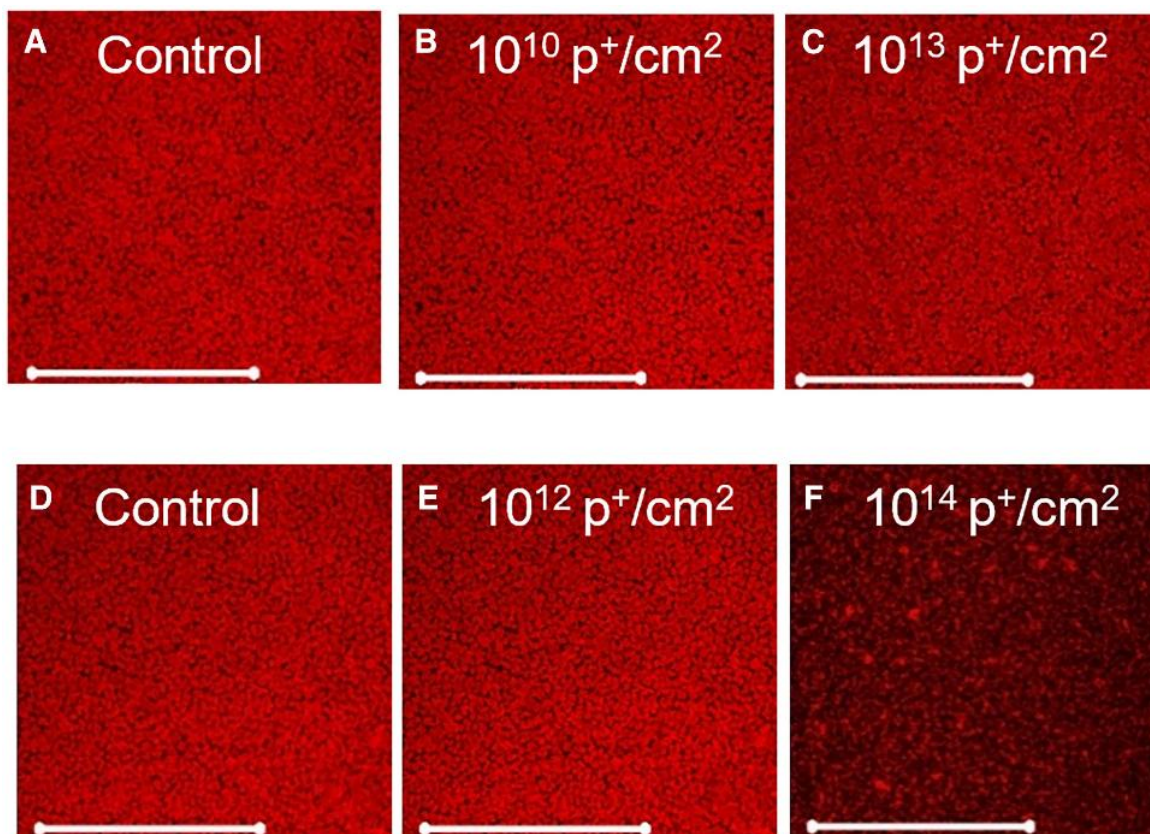


Рисунок 6 - Карты фотолюминесценции перовскитных пленок до и после облучения протонами различных флюенсов [62]

Однако при превышении порогового значения появляются темные области с большим числом центров безызлучательной рекомбинации [62].

С другой стороны, облучение сопровождается изменением спектральных, люминесцентных и электрических характеристик материала. В зависимости от типа излучения и условий эксперимента наблюдаются тушение фотолюминесценции, рост токов утечки, смещение уровней Ферми, изменение ширины запрещенной зоны, а также признаки разупорядочения кристаллической структуры. При высоких дозах возможно частичное разложение перовскитной фазы и фазовое разделение компонентов, особенно в гибридных системах с органическими катионами [18, 24, 27, 35, 45, 55].

В ряде экспериментов после прекращения облучения наблюдается восстановление фотолюминесценции и электрических характеристик, что

связывается с миграцией ионов и релаксацией дефектов [27]. Такая способность к самозалечиванию отличает перовскиты от классических полупроводников и затрудняет однозначную интерпретацию результатов.

Эксперименты говорят о зависимости отклика на облучение от состава. Замещение органических катионов на неорганические, а также использование многокатионных систем повышает стабильность и снижает деградацию [14, 21, 61]. При этом различия между составами проявляются в характере изменения свойств и скорости накопления дефектов.

Данные показывают, что перовскиты APbI_3 в ряде условий облучения сохраняют свою работу и демонстрируют сравнительно высокую радиационную стойкость. Но результаты различных исследований остаются неоднозначными. Фиксируются лишь малые изменения характеристик без разрушения решетки, тушение фотолюминесценции, фазовые переходы, разложение материала и накопление дефектов. Различия касаются не только степени деградации, но и ее интерпретации. Наблюдаемые эффекты могут быть связаны с ударными смещениями атомов, ионизационными, индуцированными и термическими эффектами. Это указывает на необходимость подробного анализа механизмов поглощения энергии и дефектообразования в этих материалах.

1.3 Ионизационные процессы и электронные возбуждения как источник дефектов

Деградация перовскитов APbI_3 под облучением не всегда сопровождается заметными признаками структурного разрушения решетки. Наблюдаются изменения оптических и электронных характеристик при низких значениях неионизационных потерь энергии, что говорит о необходимости анализа эффектов, связанных с поглощением энергии электронной подсистемой.

При взаимодействии фотонов, электронов и протонов с перовскитами основная часть энергии в широком диапазоне энергий передается через

ионизационные процессы [63, 64]. Образующиеся возбуждения и вторичные электроны создают неравновесные состояния [65, 66], которые характеризуется высокой плотностью носителей и областями повышенного выделения энергии. В перовскитах релаксация таких возбуждений может сопровождаться перераспределением зарядов [67], перестройкой химических связей [68] и изменением энергетики дефектов [69].

При поглощении γ -излучения атомами Pb и I энергия передается через фотоэффект и комптоновское рассеяние с рождением вторичных электронов. Созданная неравновесная подсистема запускает образование дефектов и меняет химические связи [30].

Одним из наиболее чувствительных элементов структуры является катион метиламмония. Показано, что радиационное воздействие может приводить к разрыву C-N и N-H связей с образованием радикалов, перешивке молекул. Такие соединения способны диффундировать и повторно участвовать в реакциях (восстанавливают структуру) [30, 70].

Схожие механизмы образования радикалов и последующей перестройки структуры ранее наблюдались в органических полупроводниках при γ -облучении. Было показано, что ионизация приводит к накоплению свободных радикалов, сшиванию молекул и формированию центров безызлучательной рекомбинации [71]. Учитывая наличие органического катиона в структуре гибридных перовскитов, подобные электронно-стимулированные процессы могут реализовываться и в материалах типа MAPbI₃ [72].

Особую роль играет образование вакансий галогенидов [73]. Расчеты показывают, что такие вакансии изменяют геометрию решетки, что напрямую влияет на барьеры миграции ионов [74]. Миграция при участии дефектов реализуется анизотропно и зависит от направления кристаллографической плоскости, а также от расстояний между атомами Pb в процессе переноса иона. Показано, что образование вакансии способно стабилизировать структуру вдоль пути миграции ионов и тем самым снижать барьеры для диффузии йодидов [75].

Дополнительно установлено, что барьеры миграции для ионов Γ в гибридных перовскитах могут составлять всего 0,08-0,58 эВ, что значительно ниже соответствующих величин для катионов А-позиции и Pb^{2+} [76]. Фотоиндуцированное возбуждение приводит к дальнодействующей миграции Γ и перераспределению ионов в объеме пленки, что указывает на тесную связь между неравновесной электронной подсистемой и ионной динамикой [72].

Электронные возбуждения и процессы множественной ионизации могут снижать барьеры миграции и способствовать перераспределению ионов в решетке [72, 77]. Создаются области с измененной электронной структурой в виде ловушек и центров безызлучательной рекомбинации [78].

Для APbI_3 существенную роль могут играть электронно-стимулированные процессы, связанные с ионизацией и последующей релаксацией электронных возбуждений. А это требует отдельного рассмотрения вклада подсистем в формирование радиационно-индуцированных дефектов.

1.4 Ударные и электронно-стимулированные механизмы радиационного повреждения

Рассмотрение роли ионизационных эффектов в образовании дефектов приводит к необходимости сравнения ударных смещений атомов и электронно-стимулированных процессов.

Классический подход к описанию радиационных повреждений в твердых телах основан на баллистической модели, где деградация материала вызвана накоплением смещенных атомов. При упругом столкновении налетающей частицы с атомом решетки последнему передается энергия. При превышении некоторого порога по энергии образуются вакансии, междоузельные атомы и каскады столкновений. Характеристикой такого механизма служат неионизационные потери энергии (NIEL) [79, 80]].

Для классических полупроводников связь между величиной NIEL и деградацией устройств подтверждена экспериментами [2, 81]. В этих материалах образование дефектов сопровождается созданием глубоких

уровней в запрещенной зоне, что приводит к росту скорости безызлучательной рекомбинации и снижению времени жизни носителей.

При оценке радиационной стойкости космических солнечных элементов широкое распространение получил метод эквивалентных радиационных дефектов (Displacement Damage Dose, DDD). Данный подход позволяет сравнить воздействие различных частиц по дозе смещений атомов. Кроме того, применяется метод эквивалентного потока, основанный на сопоставлении результатов наземных имитационных испытаний [82-84].

Но применение таких подходов к перовскитам ограничено. Наблюдаемые изменения характеристик не всегда масштабируются с величиной потерь энергии. Иногда изменения регистрируются при малых NIEL, тогда как при сравнении уровней смещений характер деградации отличается для классических полупроводников [85]. Это свидетельствует о недостатках описания отклика только в рамках баллистической модели.

Необходимым становится учет электронно-стимулированных процессов. Тогда дефектообразование рассматривается как результат совокупного действия возбуждений, перераспределения зарядов и изменения решетки, а не как следствие единичных актов смещения атомов [54, 68].

Даже при сравнительно небольшом поглощении энергии электронные возбуждения могут приводить к разрыву химических связей, изменению зарядового состояния и перемещению ионов. Этим можно объяснить, почему количество атомных смещений не всегда напрямую связано с изменением характеристик материала.

Таким образом, при анализе радиационных эффектов в галогенидных перовскитах недостаточно учитывать только атомные смещения. Необходимо также принимать во внимание процессы, происходящие в электронной подсистеме. Это формирует необходимость более систематического анализа поглощенной энергии, образования вторичных частиц и ее пространственного распределения в материале. Что требует применения численного моделирования транспорта частиц.

1.5 Численные подходы к описанию радиационных эффектов в перовскитах

Для количественного анализа радиационных изменений в перовскитах применяют методы численного моделирования, позволяющие оценивать передачу энергии и образование дефектов. Для расчёта процессов, связанных со столкновениями частиц с атомами материала, широко используется приближение бинарных столкновений (BCA), реализованное, в частности, в пакетах SRIM/TRIM [86]. Такой подход хорошо подходит для оценки атомных смещений и повреждений, возникающих при упругих столкновениях. Вместе с тем возможности BCA ограничены при рассмотрении ионизационных процессов и сложных вторичных каскадов частиц.

Для более полного описания транспорта частиц применяются методы Монте-Карло (МК) (Geant4 [87, 88], MCNP [89], FLUKA [90] и PHITS [91]). МК методы позволяют учитывать как электромагнитные, так и ядерные взаимодействия частиц с веществом. В расчётах можно проследивать возникновение и перенос вторичных частиц, а также распределение поглощённой энергии по объёму материала и по энергетическим каналам. По сравнению с BCA такой подход даёт более полное описание ионизационных потерь и вторичных каскадов, что существенно при исследовании материалов, в которых заметную роль играют процессы в электронной подсистеме. При этом получаемые результаты зависят от используемых физических моделей и библиотек сечений, поэтому расчёты необходимо сопоставлять с экспериментом.

Для исследования атомных смещений и развития каскадов на нанометровом масштабе используют молекулярную динамику (МД) [92, 93]. Это позволяет моделировать развитие дефектов во времени и исследовать стабильность структур. Ограничением МД является необходимость использования межатомных потенциалов. Для гибридных перовскитов построение потенциалов представляет собой сложную задачу. Кроме того, расчеты МД ограничены малыми временами и масштабами, что затрудняет моделирование при реальных флюенсах и дозах.

Теория функционала плотности (DFT) [94-96] используется для расчета энергии образования точечных дефектов, их состояний и влияния на электронную структуру. Эти методы обеспечивают микроскопическую точность описания локальных состояний. Но применимы к системам с малым числом атомов и не позволяют моделировать сложные каскады или транспорт частиц. А также результаты DFT могут зависеть от выбора функционала и приближений при расчетах.

При переходе от первичных повреждений к изменениям свойств материала используют кинетическое моделирование методом МК [97-99]. Оно позволяет описать накопление и разрушение дефектов во времени. Однако такие модели требуют сведений о вероятности процессов из других расчетов или экспериментов.

В то же время при анализе процессов взаимодействия ионизирующего излучения с веществом именно МК позволяет полно учитывать транспорт частиц, электромагнитные и ядерные каналы, а также пространственные и энергетические распределения выделяемой энергии в материале. Это делает МК методы важным инструментом для количественной оценки выделенной энергии и определения доминирующих механизмов поглощения энергии в перовскитах.

При этом корректная интерпретация результатов моделирования возможна только при их сравнении с экспериментом. Спектроскопия, измерения электрических и оптических характеристик и рентгенофазовый анализ позволяют установить связь между рассчитанным распределением поглощенной энергии и видимой радиационной деградацией.

1.6 Выводы к первой главе

Анализ литературы показывает, что перовскиты APbI_3 обладают сложным откликом на облучение. Несмотря на высокую стойкость к γ -, электронному и протонному облучению, изменения свойств свидетельствуют о наличии деградации, которая не сводится лишь к смещениям атомов.

Сравнение баллистической модели с электронно-стимулированными процессами указывает на ограниченность использования только NIEL для

описания радиационных эффектов. Необходим учет ионизационных эффектов, вторичных частиц и каскадов возбуждений.

Существующие численные методы не обеспечивают полного описания радиационных процессов на всех масштабах, однако методы Монте-Карло позволяют количественно описывать транспорт первичных и вторичных частиц и пространственно-энергетическое распределение выделяемой энергии в материале. Это создает основу для анализа механизмов передачи энергии и их возможной связи с процессами дефектообразования при сопоставлении с экспериментальными данными.

Исходя из выявленных противоречий и ограничений существующих подходов, целью работы является установление физических механизмов передачи энергии, дефектообразования и деградации гибридных галогенидных перовскитов APbI_3 при воздействии ионизирующего излучения с учетом вклада электронной подсистемы и вторичных радиационных процессов.

Для достижения поставленной цели в работе предполагается решение следующих задач:

- 1) разработать и реализовать подход к численному моделированию взаимодействия ионизирующего излучения с перовскитными структурами методом Монте-Карло,
- 2) исследовать закономерности передачи энергии ионизирующего излучения в гибридных галогенидных перовскитах APbI_3 ,
- 3) проанализировать механизмы формирования радиационно-индуцированных дефектов с учетом особенностей электронной и атомной подсистем материала,
- 4) установить соотношение ионизационных и неионизационных процессов в формировании радиационного отклика перовскитов,
- 5) выявить влияние состава и геометрических параметров материала на характер радиационно-индуцированных изменений.

ГЛАВА 2. ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ И ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Объекты исследования

Все исследованные в работе образцы гибридных галогенидных перовскитов были синтезированы в ФИЦ ПХФ и МХ РАН (г. Черноголовка, Россия).

В качестве исходных реагентов использовались иодид метиламмония (MAI) и иодид формиамидиния (FAI) (FOMaterials, Россия), иодид цезия (CsI, Aldrich, США), иодид свинца (PbI₂, Ланхит, Россия), а также безводные растворители N,N-диметилформамид (DMF), диметилсульфоксид (DMSO) и хлорбензол (Sigma-Aldrich, США).

Растворы прекурсоров перовскитных материалов готовили растворением 0,14 ммоль CsI, 0,21 ммоль MAI, 1,05 ммоль FAI, 1,4 ммоль PbI₂ в 1 мл смеси растворителей DMF:DMSO (4:1 по объему). Полученные растворы перемешивали при комнатной температуре до полного растворения компонентов и фильтровали через PTFE-фильтры с размером пор 0,45 мкм.

Нанесение пленок проводили методом центрифугирования (спин-коатинг) в перчаточном боксе с атмосферой азота (H₂O, O₂ < 0,1 ppm). Раствор прекурсора (объем 55 мкл) наносили на вращающуюся подложку (4000 об/мин). Через 20 с в центр образца добавляли хлорбензол (объем 90 мкл) для инициирования кристаллизации. После завершения образцы выдерживали при 100 °C в течение 5 мин.

Пленки CsPbI₃ получали методом совместного термического испарения CsI и PbI₂ в вакууме ($\sim 6,7 \times 10^{-4}$ Па) со скоростью осаждения около 5 Å/с. Толщина пленок была 300 нм. После осаждения их отжигали при 320 °C в течение 20 мин для перехода из желтой δ -фазы в черную α -фазу.

Для исключения влияния кислорода и влаги на результаты облучения образцы упаковывали в герметичную металлизированную фольгу в атмосфере азота.

В работе исследованы перовскитные составы MAPbI_3 , FAPbI_3 , $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{PbI}_3$, $\text{Cs}_{0.1}\text{MA}_{0.15}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_3$ и CsPbI_3 . Образцы использовались для исследований под действием ионизирующего излучения (γ -квантов, электронов и протонов).

2.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Анализ электронной структуры и химического состояния элементов в исследуемых перовскитных материалах проводился методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Он позволяет определять энергии связи основных уровней, исследовать валентную полосу и получать информацию о зарядовом состоянии атомов, их локальном окружении и элементном составе поверхности.

Применительно к гибридным галогенидным перовскитам APbI_3 РФЭС обеспечивает выборочный анализ спектров катиона А (включая уровни С 1s и N 1s), катиона Pb (Pb 4f) и галогенида I (I 3d). Что позволяет отслеживать изменения химического состояния под воздействием ионизирующего излучения. Также снимались спектры валентной полосы для анализа изменений электронной структуры, появления дефектов и возможного фазового разложения материала.

Измерения выполнялись на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI 5000 VersaProbe (ULVAC-Physical Electronics, США), оснащённом монохроматизированным источником излучения Al K α ($h\nu = 1486,6$ эВ) с кварцевым монохроматором. Полусферический анализатор энергий обеспечивал рабочий диапазон энергий связи от 0 до 1500 эВ. Прибора включает в себя электростатическую систему фокусировки и магнитную экранировку, что обеспечивает высокое энергетическое разрешение (до 0,5 эВ для диэлектриков и до 0,3 эВ для проводящих материалов). Диаметр рентгеновского зонда 100 мкм, что позволяет проводить локальный анализ поверхности. Энергия рентгеновского излучения не превышала 25 Вт. Рабочий

вакуум в аналитической камере поддерживался на уровне не хуже 10^{-7} Па с использованием безмасляной системы откачки.

При исследовании диэлектрических и полупроводниковых образцов применялась система двухканальной компенсации поверхностного заряда, обеспечивающая стабильность положения спектральных линий.

Для повышения статистической достоверности регистрировалось не менее 10 спектров для каждого исследуемого уровня при анализе не менее чем в пяти различных точках поверхности образца. Обработка полученных спектров проводилась с использованием программного обеспечения ULVAC-PHI MultiPak версии 9.9.0.8.

2.3 Облучение образцов γ -квантами

Тонкие пленки перовскита помещались в полипропиленовые пластиковые пакеты и запечатывались в 4-5 слоев алюминиевой ламинированной фольги, которая обычно используется для формирования корпусов литий-ионных батарей пакетного типа. Все эти приготовления проводились в перчаточном боксе MBraun с содержанием O_2 и $H_2O < 0,1$ ppm. Затем пакет с образцами извлекали из перчаточного бокса и облучали источником гамма-излучения ^{60}Co с мощностью дозы 2 Гр/с с установки в работе [100]. Температура внутри камеры облучения составляла 45 ± 2 °C. Калибровка дозовой мощности в установке проводилась с использованием ферросульфата, и погрешность измерения не превышала 10%. Конечная доза 10 МГр была накоплена для одних и тех же образцов в нескольких итерациях с промежуточными спектроскопическими измерениями в аноксичных условиях.

2.4 Облучение образцов электронами

Облучение образцов проводилось на линейном ускорителе электронов УЭЛР-10-10С2, используемом в качестве источника ускоренных электронов в

опытно-экспериментальной установке Федерального медицинского биофизического центра имени А.И. Бурназяна [101].

Основные характеристики ускорителя:

- максимальная энергия электронов - 10 МэВ,
- диапазон регулирования энергии - 8-10 МэВ,
- максимальный средний ток выведенного в атмосферу пучка - до 1 мА,
- частота следования импульсов - 50-240 Гц,
- частота сканирования пучка - 1-3 Гц,
- максимальный размер поля облучения на расстоянии 100 мм от выпускной фольги - 600×20 мм,
- неравномерность поля облучения по длине развертки - не более 5 %.

Контроль параметров пучка осуществляется с использованием магнитоиндукционного датчика тока, а также системой мониторинга длины и симметрии полосы развертки на основе вторично-эмиссионных камер.

Во избежание перегрева образцов при облучении использовалась конвейерная система с порционной подачей дозы. За один проход через зону облучения образцы получали поглощенную дозу $D = 11$ кГр (флюенс порядка 10^{13} см⁻²). Суммарная доза формировалась последовательным накоплением в течение нескольких циклов облучения. Между циклами выдерживалось 25-30 минут с обдувом воздухом для остывания образцов. Контроль величины поглощенной дозы осуществлялся с использованием аттестованных пленочных дозиметров СО ПДЕ-1/50 (ВНИИФТРИ).

2.5 Облучение образцов протонами

Облучение образцов протонами проводилось на циклотроне TR-24 (ACSI) [102]. Данный циклотрон относится к ускорителям средней энергии и обеспечивает получение протонных пучков с энергией 18 МэВ при токе до 300 мкА (возможна работа в расширенном диапазоне энергий).

Основные параметры ускорителя:

- энергия протонов: 18 МэВ,
- ток пучка: до 300 мкА,
- число дуантов: 2,
- резонансная частота: 85 МГц,
- рабочий вакуум в камере: $\sim 5 \times 10^{-6}$ Торр,
- ускорение на дуантах: ~ 50 кВ.

Источник ионов обеспечивал ток до 2,8 мА, инжекция осуществлялась через квадрупольную систему и спиральный инфлатор.

Облучение (флюенс порядка 10^{13} см⁻²) образцов проводилось в научно-исследовательском канале с контролем тока пучка и параметров ускорителя. Энергия и ток протонов выбирались в соответствии с задачами исследования радиационного воздействия на перовскитные материалы и минимизации температуры образцов в процессе облучения.

2.6 Программное обеспечение для моделирования взаимодействия ионизирующего излучения с мишенью

Для количественного анализа механизмов передачи энергии и генерации вторичных частиц использовался метод Монте-Карло, реализованный в программном комплексе Geant4 (версия 11.3.2) [103]. Моделировалось облучение протонами, электронами и фотонами на перовскиты, а также на кремний и арсенид галлия для сравнения.

Помимо созданных моделей, для верификации пробега ионов, тормозной способности и распределения дефектов использовался программный пакет SRIM с модулем TRIM. Дополнительно анализировалось воздействие электронов в программном пакете CASINO 3.3.0.4.

Выбор типов частиц и диапазонов энергий определялся необходимостью воспроизведения условий радиационного воздействия, характерных для космической среды (галактические космические лучи, солнечные частицы, радиационные пояса) [104-106], а также доступных наземных источников излучения (эталонные источники и установки). В расчетах рассматривался

диапазон энергий 0,1-100 МэВ с акцентом на характерные значения эталонов и ускорительной техники.

2.6.1 Геометрия и материалы

Толщина перовскитного слоя в солнечных элементах составляет 200-500 нм. При моделировании процессов взаимодействия излучения с такими слоями возникает проблема статистики событий. Для получения статистически значимого числа актов взаимодействия требуется либо моделирование высоких потоков частиц, либо увеличение эффективного объема взаимодействия. В программной среде Geant4 возможен транспорт потоков до $9,9 \times 10^9$ частиц/см². Однако расчеты при таких значениях затруднительны по времени и вычислительным ресурсам. Увеличение толщины образца до 1 см по сравнению с 0,5 мкм позволяет повысить число возможных актов взаимодействия примерно в 2×10^6 раз.

Данное приближение может приводить к некоторой переоценке плотности вторичных процессов по сравнению с реальными устройствами. Однако оно позволяет выявить фундаментальные закономерности рождения и транспорта вторичных частиц в материале.

Перовскиты описывались в классе DetectorConstruction с указанием атомного состава, массовых долей элементов, плотности и геометрии образцов. В расчетах рассматривались как тонкие пленки (~ 1 мкм), так и более толстые слои (до 1 мм). Параметры материалов дублировались в расчетах SRIM и CASINO.

2.6.2 Физические модели

В классе PhysicsListEmStandard была реализована базовая конфигурация электромагнитной физики, охватывающая процессы в энергетическом диапазоне от 10 эВ до 100 МэВ.

Для γ -квантов учитывались процессы рэлеевского и комптоновского рассеяния, фотоэффект и рождение электрон-позитронных пар.

Для электронов реализованы кулоновское и многократное рассеяние, ионизационные потери энергии, тормозное излучение, расчет тормозной способности, а также аннигиляция позитронов.

Для протонов включены процессы многократного рассеяния, ионизации, тормозного излучения, образование адронных пар и расчет тормозной способности.

Для описания комптоновского рассеяния применялась модель Клейна-Нишины [107], корректно учитывающая квантово-релятивистский характер взаимодействия фотонов с электронами. В пределе низких энергий она переходит в классическое томсоновское рассеяние, тогда как в области высоких энергий позволяет учитывать релятивистские поправки и зависимость дифференциального сечения от энергии и угла рассеяния (формула 1).

$$\sigma_{KN} = 2\pi r_e^2 \left\{ \frac{1 + \alpha}{\alpha^2} \left[\frac{2(1 + \alpha)}{1 + 2\alpha} - \frac{\ln(1 + 2\alpha)}{\alpha} \right] + \frac{\ln(1 + 2\alpha)}{2\alpha} - \frac{1 + 3\alpha}{(1 + 2\alpha)^2} \right\}, \quad (1)$$

где r_e - радиус электрона ($r_e = 2,818 \cdot 10^{-13}$ см),

α - константа связи ($\alpha = \frac{E}{m_e c^2}$),

E - энергия налетающего фотона,

m_e - масса покоя электрона,

c - скорость света.

Для многократного рассеяния использовалась модель G4UrbanMscModel [108]. Она обеспечивала детальное моделирование угловых отклонений траекторий заряженных частиц при их столкновениях с атомными ядрами среды.

В модели G4UrbanMscModel многократное рассеяние реализовано на основе теории Льюиса [109]. Характеристики процесса рассеяния полностью описываются транспортными длинами свободного пробега порядка k для частиц λ_k (формула 2).

$$\frac{1}{\lambda_k} = 2\pi n_a \int_{-1}^1 [1 - P_k(\cos\chi)] \frac{d\sigma(\chi)}{d\Omega} d(\cos\chi), \quad (2)$$

где n_a - число атомов в объеме вещества,

$P_k(\cos\chi)$ - полином Лежандра порядка k ,

$\frac{d\sigma(\chi)}{d\Omega}$ - дифференциальное сечение рассеяния.

Большинство характеристик процесса рассеяния, в среднем, могут быть описаны транспортными длинами свободного пробега первого и второго порядка, тогда средний угол рассеяния частиц после истинного шага пробега t может быть рассчитан по формуле 3:

$$\langle \cos \theta \rangle = e^{\frac{-t}{\lambda_1}}. \quad (3)$$

Дисперсия распределения по углу может быть представлена в виде (формула 4):

$$\sigma^2 = \langle \cos^2 \theta \rangle - \langle \cos \theta \rangle^2 = \frac{1 + 2e^{-2\kappa\tau}}{3} - e^{-2\tau}, \quad (4)$$

где $\tau = t/\lambda_1$ и $\kappa = \lambda_1/\lambda_2$.

Угловая плотность распределения в модели Урбана задается аппроксимирующей функцией (формула 5):

$$g(u) = p[qg_1(u) + (1 - q)g_3(u)] + (1 - p)g_2(u), \quad (5)$$

где $u = \cos \theta$ (величина подбирается в соответствии с функциями g_k порядка k , чтобы воспроизводить первые моменты распределения из теории Льюиса, $u \in [-1, 1]$), $p \geq 0$, $q \leq 1$.

При малых значениях угла рассеяния функция $g_1(u)$ приближается к гауссиану, а при больших значениях угла рассеяния функция $g_2(u)$ имеет хвост, характерный для резерфордского рассеяния.

Применение данной модели необходимо для правильного учета рассеяния в материалах с высокой плотностью и атомным номером, где вклад ядерных взаимодействий становится существенным.

В классе GammaNuclearPhysics были описаны γ -ядерные процессы с порогами реакций ($E_{\max 1} = 5$ МэВ, $E_{\max 2} = 10$ МэВ). В зависимости от энергии падающего γ -кванта использовались различные модели. В диапазоне от 0 до 5 МэВ применялась модель G4LowGammaNuclearModel [110], тогда как при

энергиях выше порога - каскадная модель G4CascadeInterface [111] для описания внутриядерных процессов. В Pb и I гигантский дипольный резонанс [112, 113] наблюдается при ~5-7 МэВ с максимумами сечений около 10-15 МэВ. Для H, C, N порог смещен в область более высоких энергий (~15-20 МэВ).

В классе HadronElasticPhysicsHP [114] было задано упругое взаимодействие нейтронов через модели высокой точности для нейтронов и соответствующие базы сечений из ядерной библиотеки ENDF/B-VIII [115], предназначенные для расчетов взаимодействия нейтронов с энергиями ниже 20 МэВ.

В классе PhysicsList был подключен стандартный список электромагнитной физики G4EmStandardPhysicsWVI [110], предназначенный для высокоточного описания взаимодействий заряженных частиц и фотонов с веществом в широком энергетическом диапазоне. Данный набор физических процессов применяется в задачах моделирования радиационного воздействия и анализа переноса энергии в материалах.

Для электронов и позитронов во всем рассматриваемом диапазоне энергий использовалась модель G4WentzelVIModel [110], реализующая комбинированное описание многократного рассеяния и однократного упругого рассеяния на большие углы. Физической основой для углового распределения одиночных столкновений является подход Г. Вентцеля [116], в котором в первом борновском приближении амплитуда рассеяния выражается как Фурье-образ экранированного кулоновского потенциала $V(r)$ (формула 6):

$$f(\theta) = - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int V(r) e^{iqr} d^3r, \quad (6)$$

где m - масса рассеиваемой частицы,

$\hbar$ - приведенная постоянная Планка,

q - переданный импульс ($q = k - k'$, k и k' - волновые векторы до и после рассеяния).

При малых углах при учете экранирования формула 6 приводит к резерфордовскому рассеянию (формула 7).

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 \propto \sin^{-4} \left(\frac{\theta}{2} \right). \quad (7)$$

Движение частицы описывается через эффективную транспортную длину свободного пробега λ_{eff} , определяющую связь между истинной длиной пробега t (с учетом всех отклонений) и геометрическим шагом z (проекцией на первоначальное направление движения) согласно формуле 8:

$$z = \lambda_{eff} \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda_{eff}}} \right), \quad (8)$$

здесь $\lambda_{eff} = 1/\Sigma_{tr}$, где Σ_{tr} - макроскопическое транспортное сечение среды.

В режиме одиночных столкновений расстояние до следующего акта рассеяния выбирается по следующему закону (формула 9):

$$x = - \frac{\ln \xi}{\Sigma_{tot}}, \quad (9)$$

где $\xi \in (0, 1)$ - равномерно распределенная случайная величина,

Σ_{tot} - полное макроскопическое сечение взаимодействия,

x - длина пробега частицы до столкновения.

Такое описание дифференциального сечения и статистики транспорта частиц обеспечивает правильный учет накопления малых угловых отклонений и редких отклонений траектории на большие углы.

Для описания релятивистской тормозной способности тяжелых ионов использовалась модель Линдхарда-Серенсена [117], основанная на точном решении уравнения Дирака для рассеяния электронов в кулоновском поле иона. В данной модели поправка к формуле Бете [118] выражается через разность точного и борновского транспортных сечений (формула 10).

$$\Delta L = \frac{\sigma_{tr} - \sigma_{tr}^{pert}}{4\pi\eta^2\lambda^2}, \quad (10)$$

где σ_{tr} - точное транспортное сечение,

σ_{tr}^{pert} - значение точного транспортного сечения в первой борновской аппроксимации,

λ - длина волны де Бройля,

η - безразмерный параметр кулоновского взаимодействия, характеризующий отклонение от первой борновской аппроксимации. ($\eta = \frac{Z_1 e^2}{\hbar v}$, где $Z_1 e$ - заряд налетающей частицы, v - ее скорость).

При $\eta \ll 1$ реализуется область применимости формулы Бете, тогда как при больших значениях Z_1 и умеренных скоростях необходим учет нелинейных кулоновских эффектов. В ультрарелятивистском случае модель приводит к асимптотическому насыщению логарифмического множителя $L \rightarrow \ln(\frac{2c}{R\omega_{pl}})$, где ω_{pl} - плазменная частота электронного газа в веществе, R - эффективный радиус ядра.

Транспортное сечение вычисляется через фазовые сдвиги Дирака (формула 11):

$$\sigma_{tr} = 4\pi\lambda^2 \sum_{k \neq 0} |k| \left[\frac{k-1}{2k-1} \sin^2(\delta_k - \delta_{k-1}) + \frac{1}{2(4k^2-1)} \sin^2(\delta_k - \delta_{-k}) \right], \quad (11)$$

где λ - редуцированная длина волны де Бройля электрона,

k - релятивистский квантовый номер Дирака, связанный с полным моментом импульса j ($k = \pm(j + \frac{1}{2})$),

δ_k - фазовый сдвиг Дирака из решения уравнения Дирака в кулоновском поле иона для частичной волны с квантовым числом k .

Первый член суммы уравнения 11 соответствует изменению орбитального момента (основной вклад в перенос импульса), второй член - вклад переворота спина (отсутствует при нерелятивистском случае).

Такое представление транспортного сечения позволяет корректно учитывать нелинейные по Z_1 кулоновские эффекты, отклонение от первой борновской аппроксимации при больших зарядовых числах, а также

релятивистские спиновые поправки, существенные при высоких энергиях и для тяжелых ионов.

В расчётах дополнительно учитывались процессы прохождения частиц через вещество, распад короткоживущих частиц с использованием G4Decay и радиоактивные превращения ядер, описываемые G4RadioactiveDecayBase. Для адронов использовались модели высокоточного упругого рассеяния G4HadronElasticPhysicsHP и неупругих взаимодействий G4HadronInelasticQBBC. Взаимодействия ионов описывались с помощью G4IonElasticPhysics для упругого рассеяния и G4IonPhysicsXS для неупругих реакций с параметризованными сечениями. Процессы остановки и захвата заряженных адронов учитывались посредством G4StoppingPhysics [88].

2.6.3 Пороговые значения параметров

Пороговые значения для генерации вторичных частиц задавали отдельно для слоёв различной толщины. При их выборе учитывали характерные длины пробега частиц в материале и требуемое пространственное разрешение расчета.

Значения порогов генерации вторичных частиц были выбраны эмпирически по результатам серии расчетов. Для поглотителей толщиной 1 см использовался порог генерации вторичных частиц 0,5 мм. Соответствующие энергетические пороги составляли 30 кэВ для γ -квантов, 396 кэВ для электронов, 380 кэВ для позитронов и 50 кэВ для вторичных протонов. При энергиях падающих частиц выше 5 МэВ порог генерации увеличивался до 1 мм, поскольку характерные пробеги частиц и масштаб энергосвечения возрастают, а детализация ниже указанного масштаба не изменяла интегральные закономерности. Энергетические пороги при этом составляли 47 кэВ для γ -квантов, 659 кэВ для электронов, 627 кэВ для позитронов и 100 кэВ для протонов.

Для тонких пленок пороги генерации частиц и энергетические пороги масштабировались пропорционально уменьшению толщины (примерно на

порядок при уменьшении толщины на порядок). Что позволяло правильно описывать процессы ионизации и дефектообразования.

Выбранные параметры обеспечивают разумный компромисс между вычислительными затратами и точностью моделирования. В тонких слоях применялись более низкие пороги для учета локализованных актов ионизации и образования вакансий, тогда как в толстых поглотителях более крупные пороги адекватно описывали суммарное поглощение энергии.

2.6.4 Расчет энерговклада и NIEL

Класс `SteppingAction` выполняет накопление потерь по шагам трека, используя стандартные средства `Geant4`. Полная поглощенная энергия определяется через `GetTotalEnergyDeposit()`, а неионизационная составляющая - `GetNonIonizingEnergyDeposit()`. Расчет NIEL может быть дополнительно уточнен с помощью модуля `fNIELCalculator`, который позволяет учитывать модели и табличные тормозные способности материалов в зависимости от энергии и типа излучения [87, 88].

В дополнение к этому в конфигурацию физики был включен класс `G4ScreenedNuclearRecoil`, предназначенный для моделирования экранированного упругого кулоновского рассеяния на ядрах с образованием ядерной отдачи (формула 12).

$$E_R = E_{ion} + E_{NIEL}, \quad (12)$$

где E_R - энергия, переданная ядру отдачи,

E_{ion} - ионизационная часть,

E_{NIEL} - энергия, идущая на атомные смещения (неионизационная часть).

Доля неионизационной энергии вычисляется функцией $f_{NIEL}(E_R) = PartitionNIEL(Z_1, A_1, Z_2, A_2, E_R)$, где Z_i , A_i - зарядовое и массовое числа налетающей частицы и атома среды, соответственно.

Тогда $E_{NIEL} = f_{NIEL}(E_R)E_R$ и $E_{ion} = (1 - f_{NIEL}(E_R))E_R$.

Для расчета функции $PartitionNIEL(Z_1, A_1, Z_2, A_2, E_R)$ используется аналитическая аппроксимация модели Линдхарда [119] с модификацией Робинсона [120] (формула 13), в итоге:

$$f_{NIEL}(E_R) = \frac{1}{1 + k(3.4008\varepsilon^{1/6} + 0.40244\varepsilon^{3/4} + \varepsilon)}, \quad (13)$$

где $\varepsilon = E_R/E_L$ - приведенная энергия отдачи,

$$E_L = 30.724Z_1Z_2\sqrt{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}}\frac{A_1+A_2}{A_2} - \text{характеристическая энергия}$$

масштабирования ядерного торможения,

$$k = 0.0793 \frac{Z_1^{2/3}\sqrt{Z_2(A_1+A_2)^3}}{(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})(A_1^3 A_2)^{1/2}} - \text{безразмерный коэффициент,}$$

определяющий относительную эффективность электронного торможения по сравнению с ядерным.

Такая связка обеспечивает физически обоснованное разбиение энергии отдачи на ионизационную и неионизационную компоненты и используется при моделировании взаимодействия высокоэнергетических заряженных частиц (протоны, α -частицы, тяжелые ионы) с веществом.

В пакете SRIM с модулем TRIM энерговклад ионов в материал рассматривается как сумма двух в целом независимых каналов потерь энергии [86, 121]:

- электронное торможение (передача энергии электронной подсистеме),
- ядерное торможение (упругие бинарные столкновения с ядрами, приводящие к отдачам и дефектам).

Такое разложение является базовой предпосылкой модели остановки ионов в SRIM.

Электронное торможение описывается в рамках локальной плотностной аппроксимации, где каждая элементарная область вещества трактуется как «локальная плазма» со свободным электронным газом. Электронная тормозная способность (электронное торможение) может быть записана в виде (формула 14):

$$S_e = \int I(v, \rho) |Z_1^*(v)|^2 \rho dV, \quad (14)$$

где $I(v, \rho)$ - функция остановки взаимодействия иона,

v - скорость налетающего иона,

ρ - электронная плотность мишени,

Z_1^* - эффективный заряд иона.

Интеграл берется по объему атома/вещества (нормировка $Z_2 = \int \rho dV$).

Компонента ядерного торможения очень мала при энергиях ионов выше 200 кэВ/а.е.м., при этом типичное значение составляет менее 1 % от электронного торможения, а максимальное значение редко превышает 24 % (например, для ионов U в Au) [121].

Одна из достаточно точных форм для компоненты ядерного торможения имеет простую сокращенную форму (формула 15) [122]:

$$S_n = \frac{s_n(8.462Z_1Z_2M_1)}{(M_1 + M_2)(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}, \quad (15)$$

где $s_n = \frac{0.5 \ln(1+\varepsilon)}{(\varepsilon + 0.10718\varepsilon^{0.37544})}$ - безразмерная (редуцированная) ядерная тормозная способность,

M_i - масса иона и мишени в а.е.м., соответственно,

$\varepsilon = 32.53M_2E / [Z_1Z_2(M_1 + M_2)(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}]$ - приведенная

энергия иона,

E - энергия иона в кэВ.

NIEL в SRIM вычислялся напрямую из профилей повреждений, полученных в модуле TRIM.

Вдоль толщины материала z известны число образованных вакансий на единицу толщины $n_{vac}(z)$ и число возбужденных фононов на единицу толщины $n_{phon}(z)$, тогда E_{NIEL} можно представить в форме (формула 16):

$$E_{NIEL}(z) = \int [n_{vac}(z)(2E_d + E_{bind}) + n_{phon}(z)E_{phonon}] dz, \quad (16)$$

где E_d - энергия смещения, необходимая для создания стабильной пары Френкеля,

E_{bind} - энергия связи решетки,

E_{phonon} - энергия, затраченная на создание фонона.

Последовательность расчёта, реализованная в работе, представлена на рисунке 7.

Представленная схема отражает полный цикл процессов поглощения энергии в перовскитных материалах. После задания исходных формируется сборка разработанной модели, включающая описание материалов, выбор физических моделей и задание пороговых параметров.

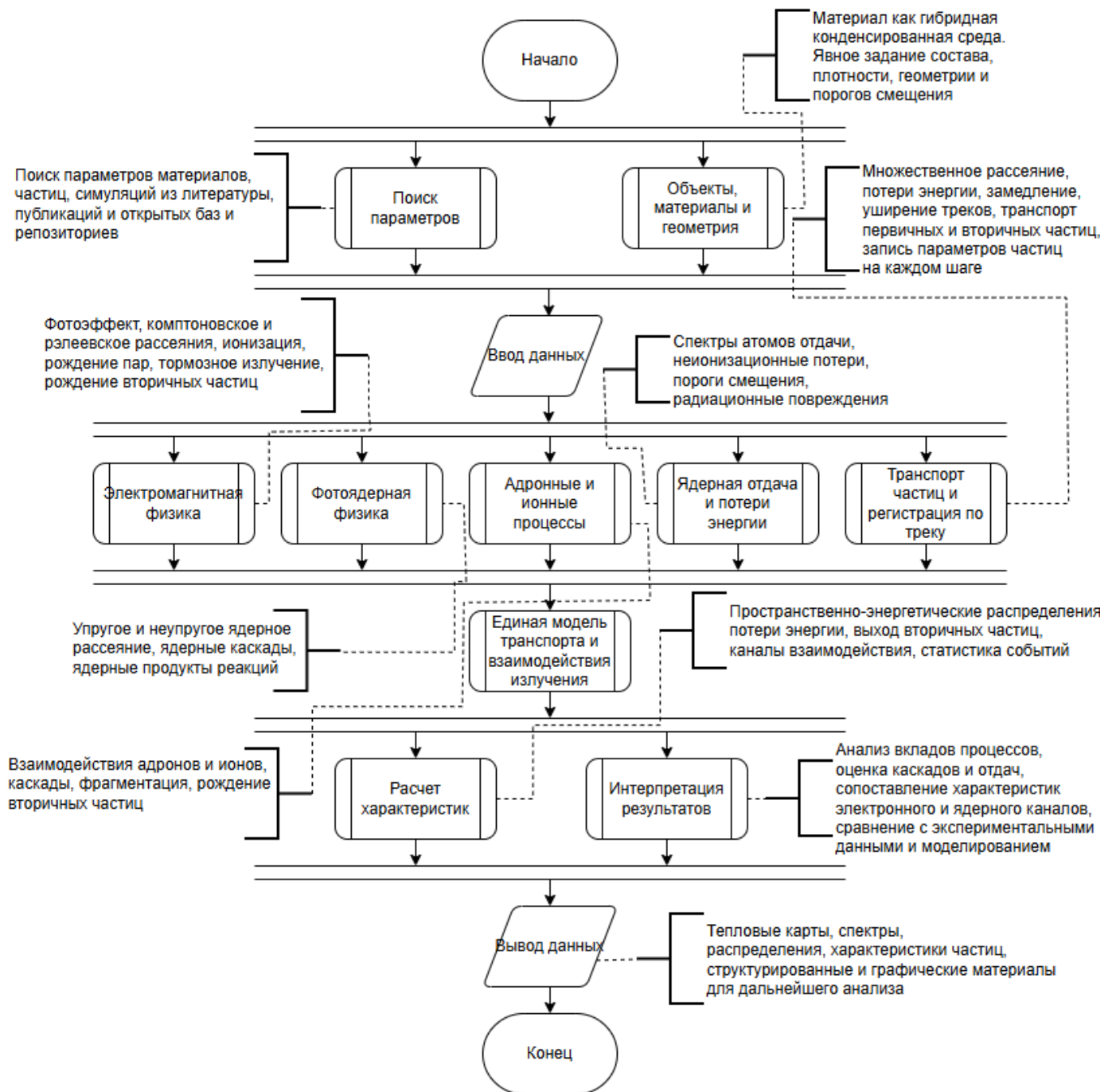


Рисунок 7 - Блок-схема разработанного подхода

Дополнительно использовались расчеты в SRIM и CASINO, позволяющие оценить пробеги частиц, профили повреждений, атомные смещения и распределение поглощенной энергии. В конце проводится интерпретация результатов с привлечением данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, связывающих расчеты с изменениями химического состояния перовскитов.

2.6.5 Регистрация данных и постобработка результатов моделирования

Вывод данных в Geant4 осуществлялся в пошаговом формате. Для каждого зарегистрированного шага частицы в выходной файл записывались ее тип, идентификаторы трека и родительской частицы, номер события, координаты, кинетическая энергия, локальные потери энергии, размер шага, полная длина трека, процесс взаимодействия и объем, в котором происходило движение частицы. Дальнейшая обработка результатов выполнялась с помощью языка программирования Python.

Для визуализации пространственного распределения энерговыведения строились карты плотности. На первом этапе траектории частиц восстанавливались по журналам симуляций из Geant4. Вдоль трека выполнялась дополнительная интерполяция с характерной длиной разбиения 0,1 мм. Что обеспечивало непрерывное распределение в пространстве. Затем поле оценивалось по локальным окрестностям с использованием метода k-ближайших соседей [123]. При этом локальный сигнал масштабировался по площади, связанной с расстоянием до внешнего соседа.

Пространственные структуры кластерного типа выделялись автоматически с использованием алгоритмов кластеризации, относящихся к методам машинного обучения без учителя. Кластерный анализ выполнялся только в тех случаях, когда распределение точек было достаточно неоднородным по критерию дисперсии расстояний до k-ближайших соседей. При выполнении этого условия использовался алгоритм HDBSCAN [124], а при его недоступности - алгоритм DBSCAN [125], для которого радиус

окрестности оценивался по эмпирическому распределению расстояний до ближайших соседей.

2.6.6 Верификация численной модели

Корректность численного моделирования процессов взаимодействия ионизирующего излучения с перовскитами проверялась путем сопоставления результатов расчетов, выполненных в среде Geant4, с независимыми данными, полученными с использованием пакета SRIM для случая протонного облучения и пакета CASINO для облучения электронами.

Выбор протонов в качестве тестового случая обусловлен тем, что пакет SRIM предназначен для моделирования транспорта заряженных ионов в веществе. Протоны рассматривались как ионы водорода (H^+), что позволяло выполнить сопоставление расчетов, полученных в Geant4 и в SRIM.

В то же время SRIM не поддерживает моделирование взаимодействия фотонов, электронов и нейтронов. А также не учитывает каскады вторичных частиц. Но среда Geant4 при этом обеспечивает описание транспорта частиц различной природы в рамках единой модели.

На рисунке 8 представлено сравнение потерь энергии протонами на ионизацию (IEL) и NIEL в перовските $MAPbI_3$ различной толщины при моделировании в пакетах Geant4 и SRIM. Наблюдается хорошее согласование качественных зависимостей для всех исследованных толщин в диапазоне энергий протонов до 10 МэВ, что подтверждает корректность выбранной конфигурации физических моделей Geant4.

В области энергий до ~500 кэВ моделирование в Geant4 демонстрирует меньшие значения ионизационных потерь по сравнению с SRIM. Что может быть связано с различиями в используемых параметрах электронного торможения и сечениях взаимодействия. При энергиях выше ~8 МэВ расчеты Geant4 дают большие значения NIEL. Geant4 учитывает расширенный набор ядерных процессов и образование вторичных частиц, способных запускать

дополнительные каскады атомных смещений, тогда как SRIM в классической постановке ориентирован на ударный вклад первичных ионов.

Для электронного облучения проверка была выполнена с использованием пакета CASINO. Расчеты проводились для MAPbI_3 при энергиях электронов 180 кэВ, 500 кэВ, 2 МэВ и 10 МэВ. Сравнивались среднее значение поглощенной энергии, глубина максимума профиля поглощения энергии и пробег (рисунок 9).

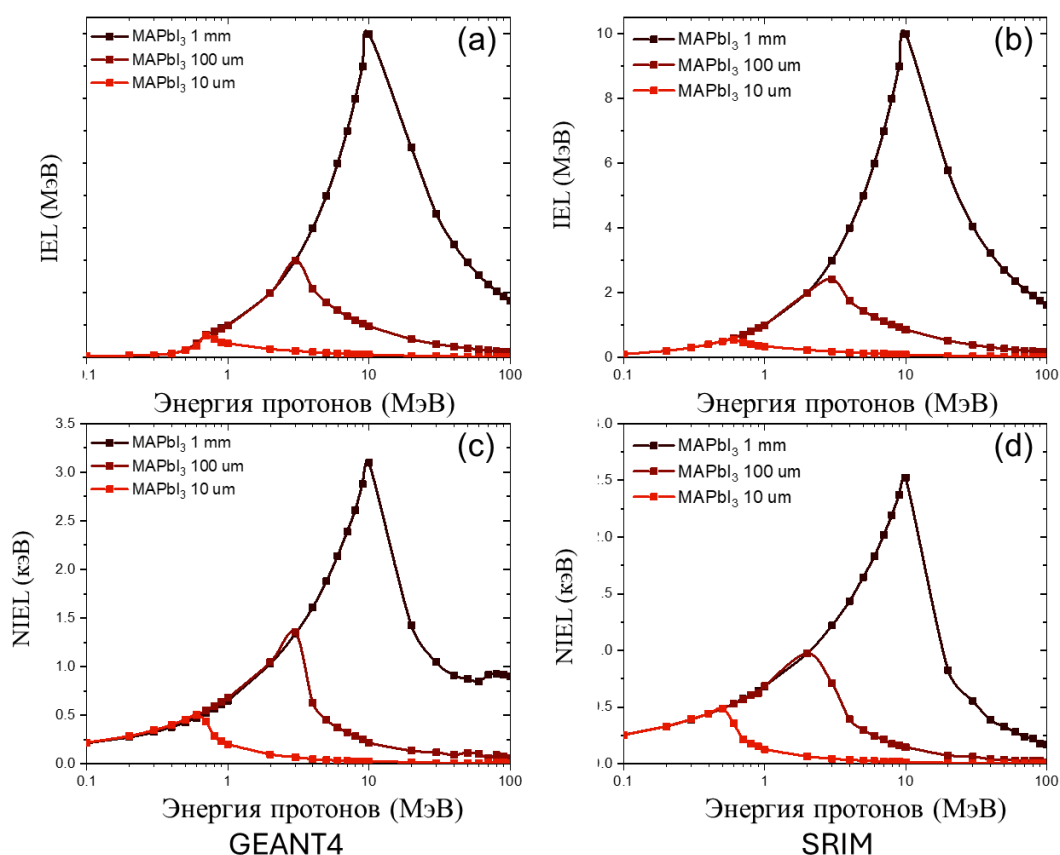


Рисунок 8 - Сравнение потерь энергии на ионизацию (a, b) и неионизирующих потерь энергии (c, d) протонов в MAPbI_3 по результатам моделирования в Geant4 (a, c) и SRIM (b, d)

Поскольку в CASINO отсутствует прямой вывод суммарного энерговыделения, поглощенная энергия дополнительно оценивалась по энергетическому балансу с учетом коэффициента обратного рассеяния и средней энергии таких электронов.

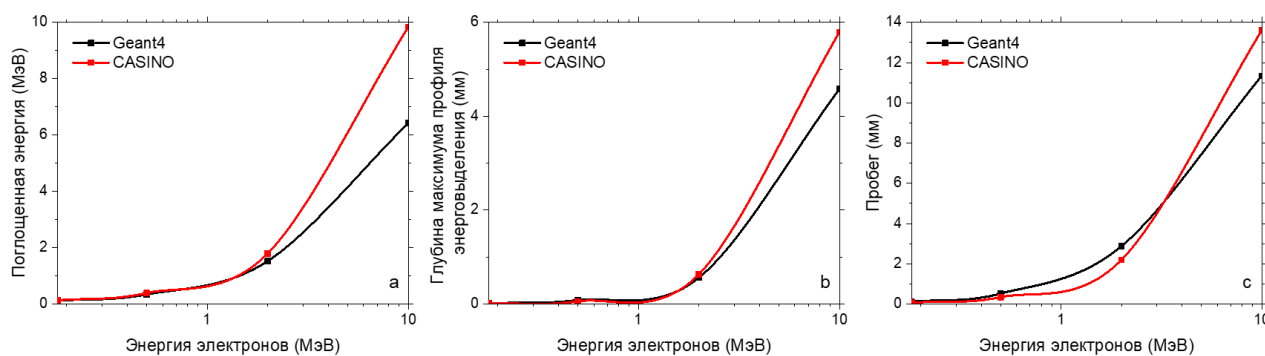


Рисунок 9 - Сопоставление результатов моделирования электронного облучения слоя MAPbI_3 толщиной 1 см в Geant4 и CASINO: а - поглощенная энергия, б - глубина максимума профиля энерговыведения, с - пробег

Для энергий 180 кэВ, 500 кэВ и 2 МэВ значения поглощенной энергии, глубины максимума профиля энерговклада и пробега, полученные в Geant4 и CASINO, согласуются по порядку величины. Расхождение составляет примерно 11 %, 12 % и 15 % соответственно. При этом хорошо совпадает пространственный масштаб торможения электронов.

При энергии 10 МэВ различие между абсолютными значениями энерговыведения возрастает. Различия между кодами обусловлены различием моделей множественного рассеяния, обратного рассеяния, генерации вторичных частиц и способом учета энергии, покидающей расчетный объем.

В целом полученные результаты свидетельствуют о корректной работе созданной сборки Geant4 для транспорта протонов и электронов в перовскитах. Что позволяет использовать данную модель для расчетов транспорта частиц различной природы в более сложных сценариях облучения.

2.7 Выводы ко второй главе

1. Реализована расчетная модель в среде Geant4 для описания взаимодействия γ -квантов, электронов и протонов с перовскитами APbI_3 различного состава и толщины.

2. Разработан подход к регистрации и постобработке результатов моделирования, включающий построение адаптивных карт событий и

энерговыведения и автоматическое выделение кластерных пространственных структур на основе алгоритмов машинного обучения.

3. Выполнена верификация расчетных протоколов путем сравнения результатов моделирования в Geant4 с SRIM и CASINO. Показано, что использованная модель правильно воспроизводит основные характеристики пробегов, поглощения энергии и неионизационных потерь, что подтверждает ее пригодность для дальнейшего анализа радиационных эффектов в перовскитах.

ГЛАВА 3. РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В APbI_3 , ИНДУЦИРОВАННЫЕ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЕМ

В настоящей главе рассматриваются процессы поглощения энергии и формирование радиационно-индуцированных изменений в гибридных галогенидных перовскитах APbI_3 при воздействии γ -квантов.

Проводится численный анализ пространственного распределения поглощенной энергии, вклада ионизационных и неионизационных процессов и сравнивается отклик электронной и ядерной подсистем при различных энергиях γ -квантов. Результаты позволяют установить механизмы радиационно-индуцированной деградации и оценить влияние вторичных частиц в образовании локальных каскадов.

Затем расчетные данные сопоставляются с данными РФЭС, которые позволяют пронаблюдать изменения химического состояния и электронной структуры материала после облучения.

3.1 Реакция электронной и ядерной подсистем в гибридных галогенидных перовскитах при γ -облучении

3.1.1 Влияние состава перовскита на радиационные процессы

Полученные характеристики выделения энергии и частот взаимодействий позволяют перейти к анализу влияния катионного состава на особенности радиационного отклика перовскитов (рисунок 10, таблица 1).

Распределение поглощенной энергии по глубине перовскитного слоя практически не зависит от состава материала. Для всех исследованных соединений различия в величине поглощенной энергии носят незначительный характер и находятся в пределах статистической погрешности моделирования. Это объясняется высокой проникающей способностью γ -излучения и сравнительно малой вероятностью взаимодействия на единицу длины пути в рассматриваемых соединениях.

Таблица 1 - Рассчитанные значения характеристик взаимодействия излучения и перовскитов при обычных калибровочных энергиях

Энергия, МэВ	Параметр	MAPbI ₃	FAPbI ₃	CsFAPbI ₃	CsMAFAPbI ₃	CsPbI ₃
0.66	Поглощенная энергия, кэВ	122,52	119,75	121,71	123,83	132,86
	NIEL, эВ·см ² ·г ⁻¹	3,21	3,13	3,14	3,21	3,23
	Число рассеяний с потерей энергии	0,39	0,38	0,38	0,39	0,42
	Проективный пробег, мм	9,18	9,22	9,21	9,19	9,12
1.17	Поглощенная энергия, кэВ	141,94	136,28	140,34	138,02	140,08
	NIEL, эВ·см ² ·г ⁻¹	3,61	3,45	3,51	3,47	3,29
	Число рассеяний с потерей энергии	0,27	0,27	0,27	0,26	0,27
	Проективный пробег, мм	9,64	9,67	9,63	9,67	9,65
1.33	Поглощенная энергия, кэВ	139,84	141,37	151,70	139,83	151,12
	NIEL, эВ·см ² ·г ⁻¹	3,47	3,55	3,80	3,48	3,52
	Число рассеяний с потерей энергии	0,24	0,23	0,25	0,24	0,26
	Проективный пробег, мм	9,74	9,75	9,71	9,75	9,70

Доминирующие процессы взаимодействия γ -квантов реализуются преимущественно на тяжелых атомах кристаллической решетки - прежде всего Рb и I, присутствующих в сопоставимых концентрациях во всех исследованных составах. В трех из рассмотренных перовскитов дополнительно содержится Cs, что вследствие его более высокого атомного номера может приводить к незначительному увеличению коэффициента поглощения.

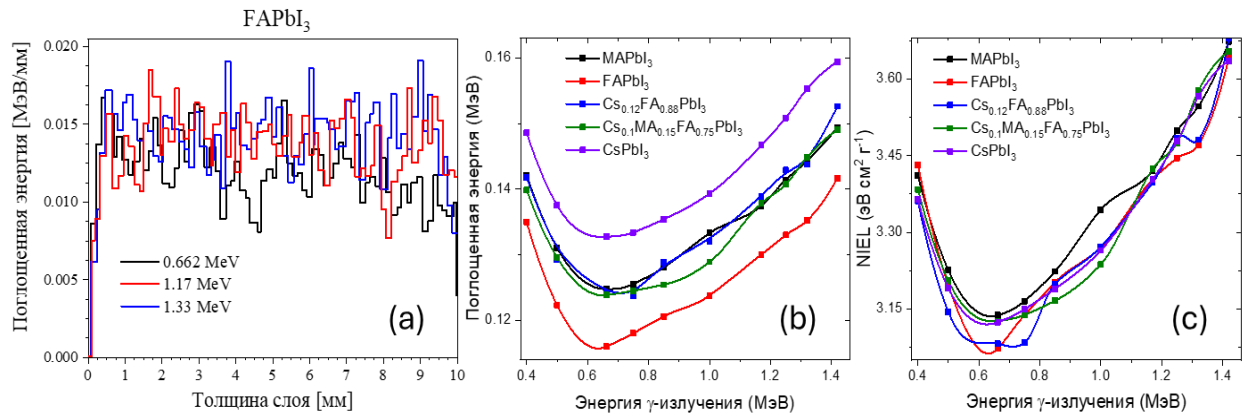


Рисунок 10 - Смоделированная энергия осаждения как функция глубины перовскитного слоя для FAPbI₃ (a) при обычных калибровочных энергиях, выделенная энергия (b) и NIEL (c) для различных галогенидных перовскитов при толщине перовскита 1 см

Данная тенденция прослеживается на рисунке 10b. Cs-содержащие перовскиты демонстрируют несколько более высокие значения поглощенной энергии, тогда как составы, обогащенные FA (и, соответственно, содержащие большую долю легких атомов), характеризуются слегка пониженными значениями. При этом примечательно, что величина энерговклада в MAPbI₃ оказывается сопоставимой с таковой для перовскитов, содержащих Cs, несмотря на более высокую плотность.

Аналогичная картина наблюдается для неионизационных потерь энергии (рисунок 10c), где значения NIEL для различных составов отличаются несущественно. Такой результат закономерен, поскольку γ-лучи взаимодействуют преимущественно через процессы, которые не вызывают значительных смещений атомов, проходя через материал с минимальным переносом импульса ядрам.

Вид кривых поглощенной энергии нетривиален. Так, для референсных материалов (Al, Pb, PET) (рисунок 11) профили отличаются от соответственных для изученных перовскитов, на которых наблюдается выраженный минимум.

Наблюдаемая особенность связана не столько с изменением числа взаимодействий, сколько с изменением средней энергии, выделяемой в одном событии. Как видно из рисунка 12, частота событий для исследованных перовскитов изменяется сравнительно слабо, тогда как энергия, приходящаяся на одно взаимодействие, демонстрирует более выраженную энергетическую зависимость.

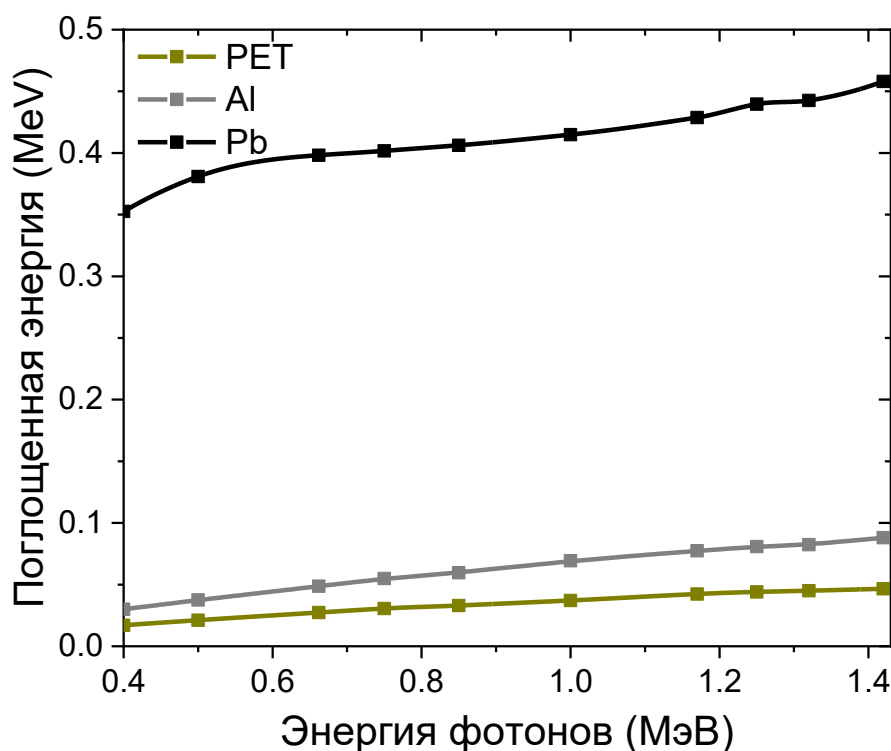


Рисунок 11 - Рассчитанная поглощенная энергия в различных референсных материалах (Al, Pb, PET) толщиной 1 см

Поэтому минимум на кривых поглощенной энергии может быть связан с областью, в которой уменьшение вероятности взаимодействия γ -квантов еще не компенсируется ростом энерговклада в отдельном событии. При дальнейшем увеличении энергии фотонов вклад одного взаимодействия возрастает, что приводит к увеличению суммарной поглощенной энергии.

Число взаимодействий, приходящихся на одну падающую частицу, а также средняя энергия, выделяемая в расчете на одно событие, практически не различаются для всех исследованных перовскитов. Подобная близость значений, по-видимому, связана с близкими эффективными атомными

номерами ($Z_{эфф}$) составов и сопоставимыми сечениями взаимодействия для Pb и I (рисунок 12f), которые вносят основной вклад в суммарную вероятность γ -взаимодействия вне зависимости от природы А-катиона.

Рассмотрим наиболее вероятные каналы взаимодействия, для которых сечения имеют сопоставимые значения и которые определяют основной энерговклад. Редкие события также происходят, но обладают незначительным статистическим весом. В связи с этим мы исключили их из рассмотрения.

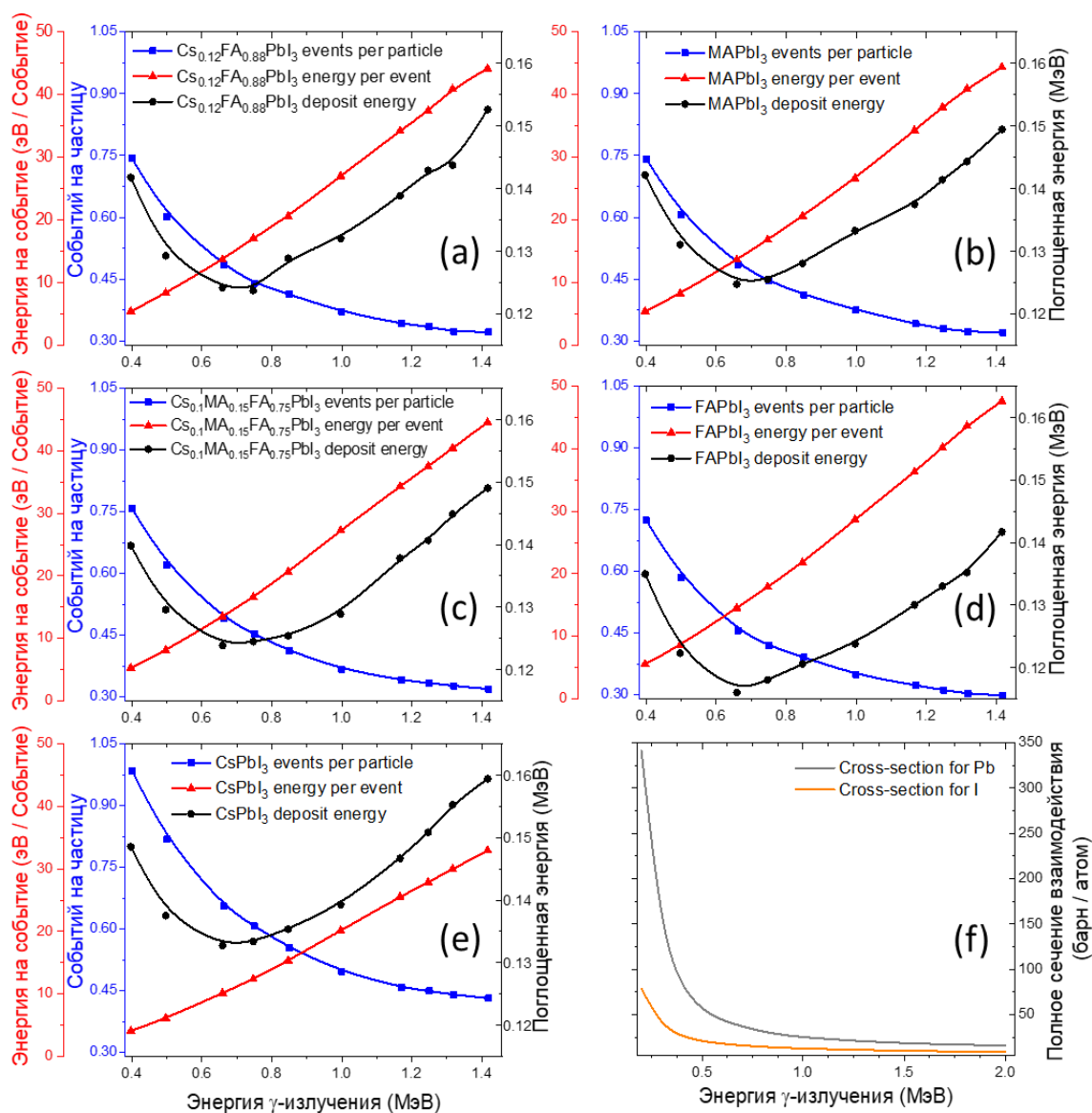


Рисунок 12 - Частоты событий, энергия на событие и поглощенная энергия для перовскитов различного состава при облучении γ -квантами (а-е), полные сечения взаимодействия для атомов Pb и I (f)

Расчетные частоты эффектов при фотонном облучении показывают близкие значения для всех исследованных перовскитов. Что указывает на основной вклад во взаимодействие Pb и I, т.к. они находятся в примерно равных количествах в представленных перовскитах (рисунок 13). Для составов с цезием наблюдаются сильные различия в статистике эффектов. Что может быть связано с большим Z_{eff} .

Фотоэффект (рисунок 13a) определяет локальное высвобождение энергии вблизи точки первичного взаимодействия при низких и средних энергиях. Энергия поглощается малой областью за счет электронных релаксаций и образования низкоэнергетических вторичных электронов.

Ионизация (рисунок 13b) отражает суммарное образование вторичных электронов по разным каналам взаимодействия, включая эффект Комптона, рождение пар при высоких энергиях и вторичную ионизацию. Поэтому она оказывается более чувствительной к малым изменениям химического состава, лучше описывает развитие протяженных треков в материале.

Эффект Комптона (рисунок 13c) для исследуемых образцов изменяется слабо. Это согласуется с близким составом их каркаса. Рэлеевское рассеяние (рисунок 13d) также остается сравнимым. Однако для составов с органическим катионом его вклад меньше вследствие увеличения содержания легких ядер. В области высоких энергий появляется вклад рождения электронов и позитронов, однако его различие между составами небольшой.

Результаты моделирования показывают, что отклик материала на излучение фотонами однокатионных и смешаннокатионных перовскитов определяется свинцово-йодной подрешеткой. Тогда как изменение A-катиона приводит только к умеренному изменению вероятностей отдельных эффектов. Для цезиевых составов характерно небольшое усиление поглощения и ионизации, для формамидиниевых перовскитов показаны более низкие значения этих метрик. Различия же в NIEL минимальны, что подтверждает слабый вклад смещений атомов при γ -облучении.

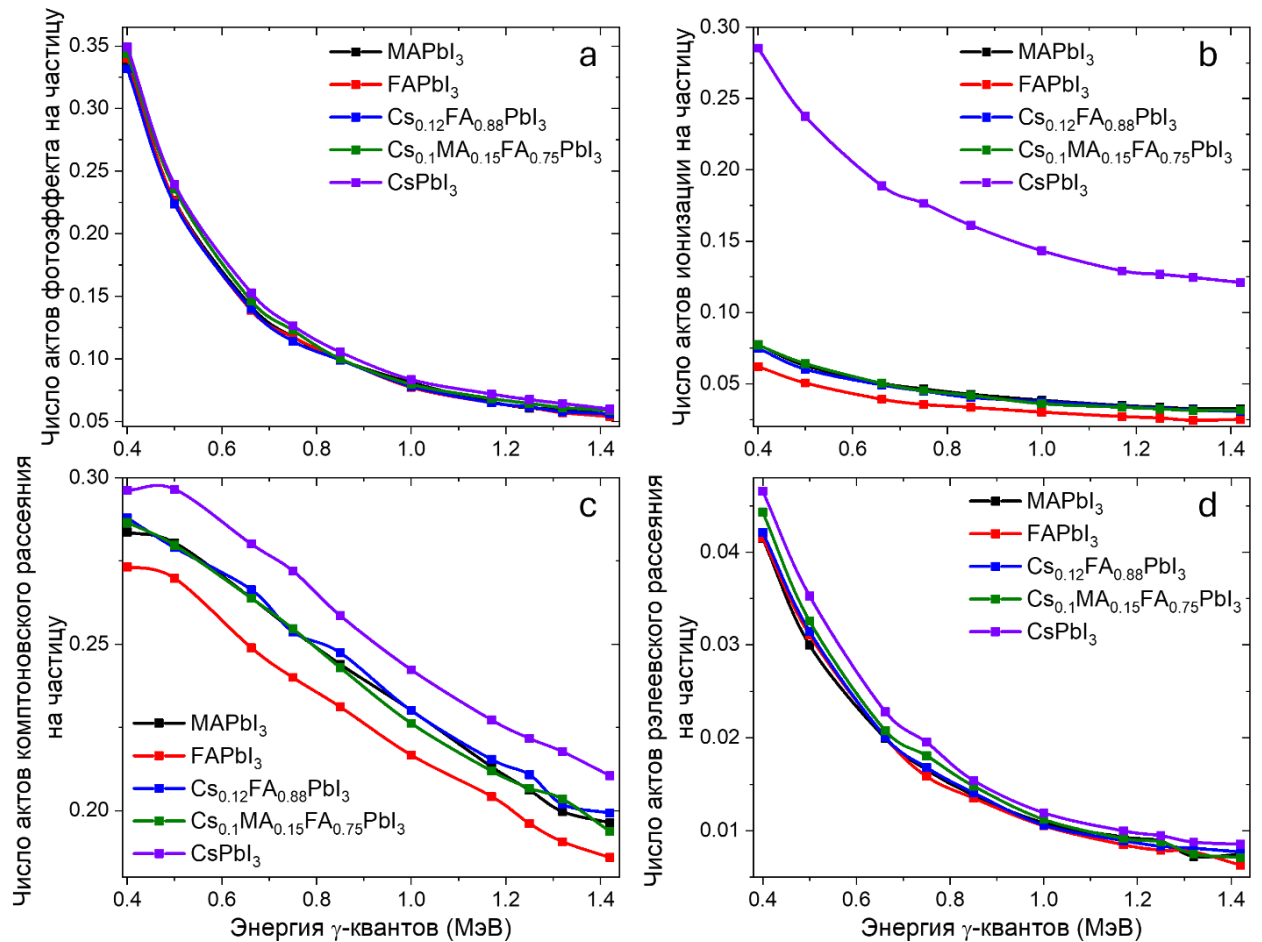


Рисунок 13 - Частоты процессов в различных перовскитах при облучении γ -квантами: (а) фотоэффект, (б) ионизация, (с) комптоновское рассеяние и (д) рэлеевское рассеяние

Полученные результаты позволяют рассматривать катионный состав как инструмент тонкой настройки радиационного отклика. Для детектирования фотонов предпочтительно увеличение доли тяжелых ядер в составе и использование больших толщин слоя. Именно это повышает вероятность поглощения γ -квантов и образования вторичных носителей. Для фотовольтаических устройств в условиях радиационного воздействия могут быть более перспективны составы с FA.

3.1.2 Влияние энергии γ -излучения на радиационные процессы

Чтобы исследовать более широкую энергетическую область (0,1-100 МэВ), MAPbI₃ был взят как репрезентативный пример для анализа

поглощенной энергии, энергии на событие, событий на частицу и относительных вкладов основных процессов взаимодействия (рисунок 14).

Доминирование фотоэффекта в низкоэнергетической области связано с тем, что энергия γ -квантов становится достаточной для ионизации внутренних оболочек атомов Pb и I. Для свинца энергии связи составляют порядка 88 кэВ для К-оболочки и 13-16 кэВ для L-оболочек, тогда как для йода соответствующие значения составляют около 33 кэВ для К-оболочки и 4-5 кэВ для L-оболочек [125]. Поэтому уже в диапазоне десятков и сотен кэВ γ -кванты способны эффективно инициировать фотоэлектрическое поглощение на тяжелых атомах перовскитной решетки с последующей релаксацией электронной подсистемы и генерацией вторичных электронов.

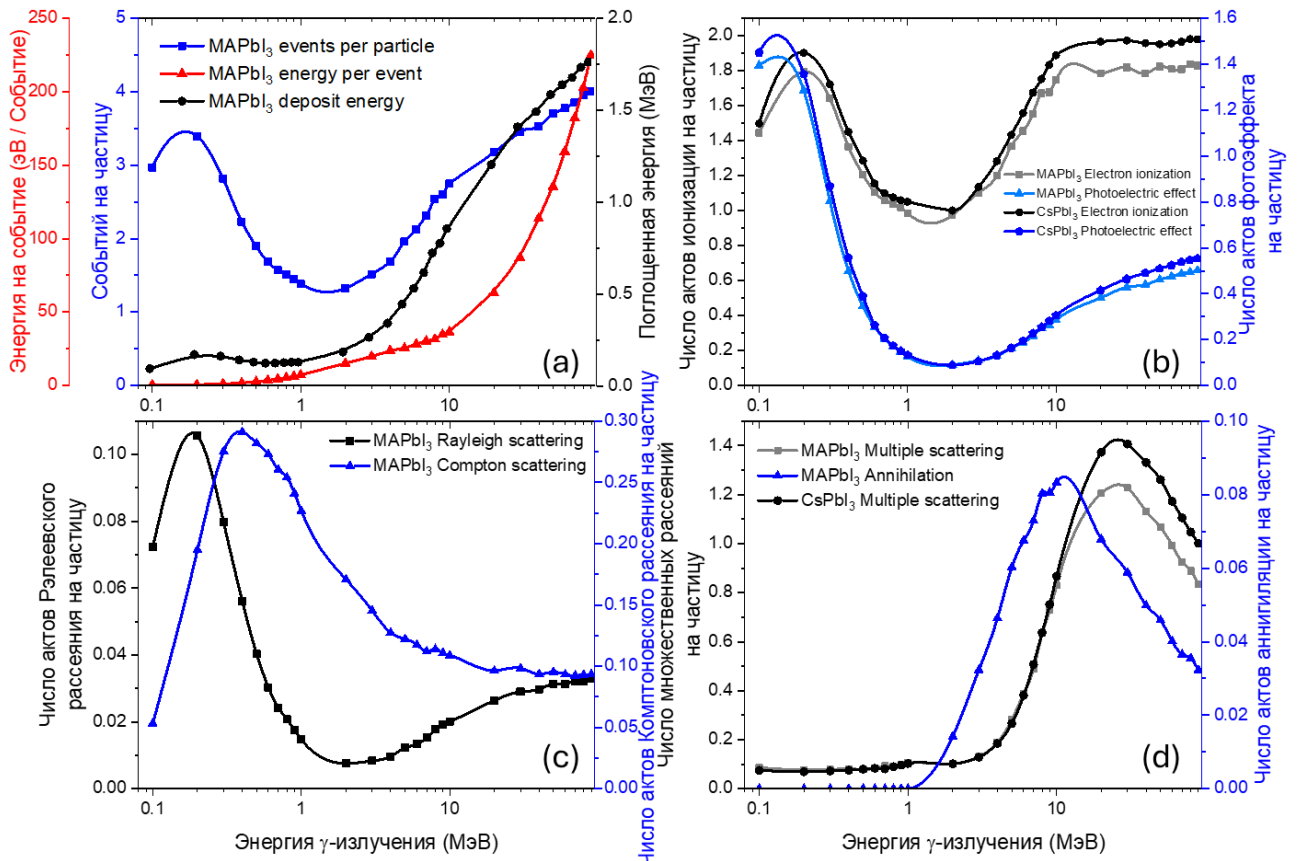


Рисунок 14 - Энергетическая зависимость характеристик взаимодействия γ -излучения (a) и доминирующих процессов (b, c, d) в MAPbI₃ (кривые CsPbI₃ показаны для сравнения)

В низкоэнергетическом диапазоне (0,1-200 кэВ) основными механизмами взаимодействия являются фотоэффект и последующая

ионизация электронами (рисунок 14b). В этом случае γ -кванты эффективно выбивают электроны из внутренних оболочек атомов тяжелых элементов (Pb и I). В результате мы получаем большое число актов взаимодействия на одну падающую частицу (рисунок 14a). Как следствие реализуется преимущественно локализованное поглощение энергии. Именно этим объясняется выраженный максимум поглощенной энергии в области низких энергий фотонов.

В промежуточном энергетическом диапазоне (0,2-1 МэВ) вклад фотоэффекта уменьшается, а доминирующими становятся комптоновское и рэлеевское рассеяние (рисунок 14c). Фотоны в этом случае, как правило, не поглощаются полностью, а передают лишь часть своей энергии электронам отдачи. В таком случае мы видим меньшее число взаимодействий на частицу, а средняя энергия, приходящаяся на одно событие, слегка возрастает. При этом распределение поглощенной энергии по глубине становится более протяжённым.

В области высоких энергий (>1 МэВ) существенен вклад электрон-позитронных пар (рисунок 14d). Минимум на кривой поглощенной энергии соответствует переходной области, где ни фотоэффект, ни комптоновское рассеяние не доминируют полностью, а вклад образования пар только растет. Образующиеся электрон и позитрон создают дополнительные каскады ионизации. Позитрон до аннигиляции теряет энергию за счет ионизационных потерь и рассеяния. В результате аннигиляции формируются два фотона с энергией 0,511 МэВ. А уже они могут испытывать рассеяния, образуя вторичные электроны и дополнительное энерговыделение. Совокупность этих процессов приводит к росту как числа событий, так и суммарной поглощенной энергии в области высоких энергий фотонов (подробнее будет рассмотрено в разделе 3.2).

При энергиях выше 10 МэВ возможны также фотоядерные реакции типа (γ, n) , (γ, p) , (γ, α) и др. Однако сечения взаимодействий этих реакций лежат в диапазоне от мкб до мб (на порядки меньше сечений электромагнитных

процессов). Поэтому их вклад в общий баланс ионизации и поглощения энергии остается небольшим. Возбужденное ядро может релаксировать с испусканием γ -кванта, который может снова провзаимодействовать с электронной подсистемой. Но этот вклад существенно меньше каскадов, которые образованы рассеянием и рождением пар.

3.2 Пространственное распределение процессов и энергии под воздействием γ -излучения

Характер пространственного распределения процессов и энергии при воздействии γ -излучения определяется тем, что сами γ -кванты взаимодействуют с веществом сравнительно слабо и на значительной части траектории распространяются практически без отклонения. На картах распределения первичных частиц можно наблюдать узкую область входа и выхода излучения из перовскита MAPbI_3 толщиной 1 мм (рисунок 15).

С ростом энергии фотонов от 0,1 МэВ до десятков МэВ выраженность рассеяния фотонов уменьшается. Их вклад в образование пространственной структуры отклика на облучение становится сильно локализованным вдоль траектории прохождения через материал. Но пространственный профиль поглощенной энергии определяется появлением каскада вторичных частиц (рисунок 16).

В диапазоне энергий 0,662-1,33 МэВ наблюдается латеральное расширение области энергосвечения из-за роста пробегов вторичных частиц и их многократными взаимодействиями в слое. При переходе энергиям 5-10 МэВ распределение событий с частицами и их энергосвечение смещается к концу образца, формируется развитая пространственная структура каскада. Наблюдается появление удаленных областей и неоднородности поглощенной энергии.

В диапазоне энергий γ -квантов 0,1-10 МэВ суммарное энергосвечение в слое MAPbI_3 толщиной 1 мм определяется преимущественно вторичными частицами, причем их вклад возрастает с увеличением энергии фотона.

Для 10000 первичных фотонов с энергией 0,1 МэВ энергосодержание от первичных и вторичных частиц составляет 133,434 и 407,035 МэВ, что соответствует 24,7 и 75,3 % соответственно. При 0,662 МэВ эти значения равны 2,114 и 102,533 МэВ, то есть 2,02 и 97,98 %, а при 10 МэВ - 0,099 и 76,410 МэВ, или 0,13 и 99,87 %.

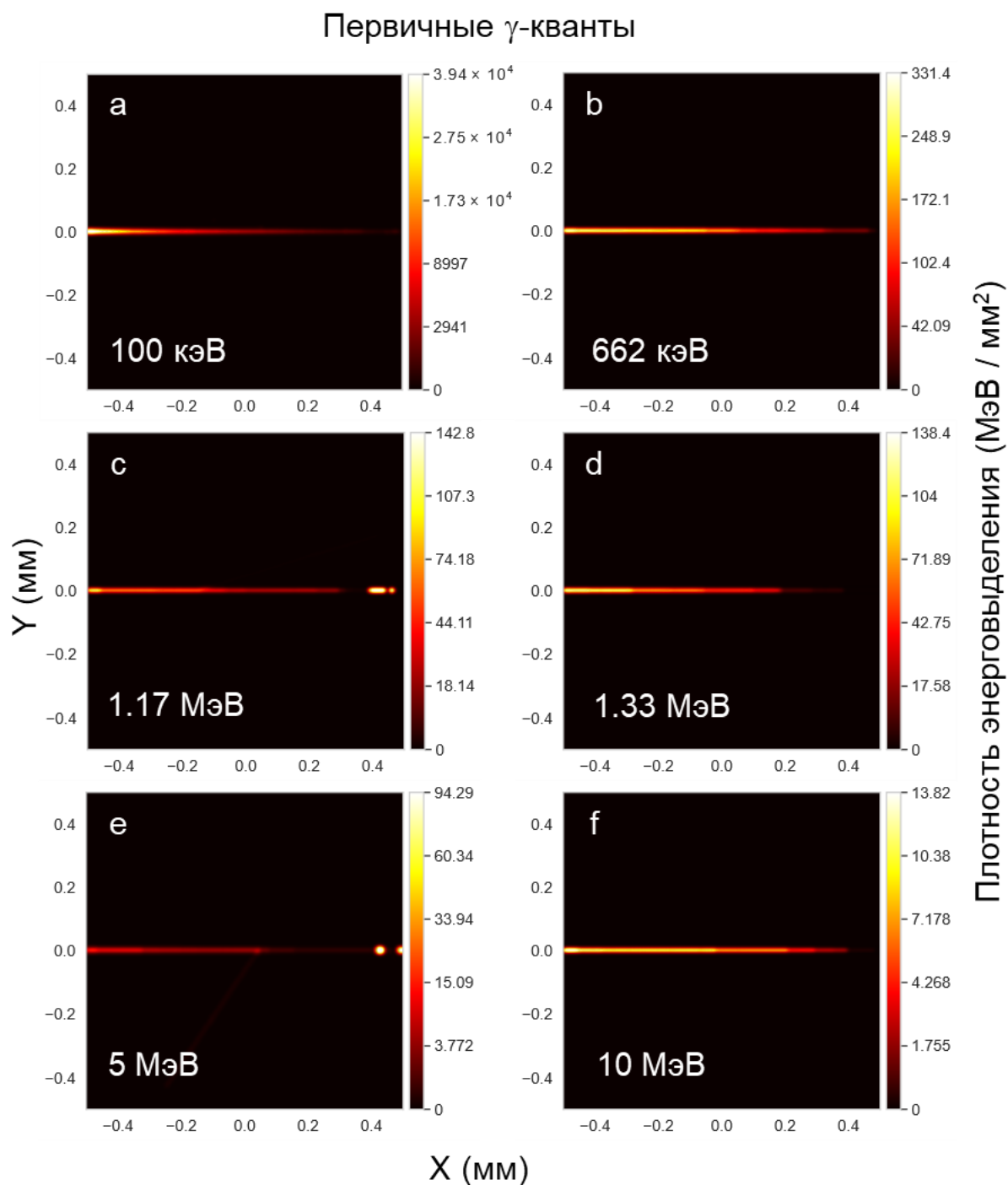


Рисунок 15 - Тепловая карта распределения энергосодержания первичными γ -квантами в MAPbI₃ толщиной 1 мм при энергиях излучения: а - 0,1 МэВ, б - 0,662 МэВ, в - 1,17 МэВ, г - 1,33 МэВ, е - 5 МэВ, ф - 10 МэВ

Таким образом, уже начиная с энергий порядка сотен кэВ суммарное энерговыделение в перовските практически полностью определяется вторичными частицами. Максимальное локальное энерговыделение в областях радиусом 0,0333 мм для тех же энергий составляет для первичных частиц 0,272, 0,0258 и 0,00149 МэВ, а для вторичных частиц - 0,237, 12,9 и 6,99 МэВ соответственно. При оценке теплоемкости по закону Дюлонга-Пти [127] локальный нагрев для первичных частиц составляет $6,23 \times 10^{-9}$, $5,92 \times 10^{-10}$ и $3,42 \times 10^{-11}$ К, а для вторичных частиц - $5,42 \times 10^{-9}$, $2,96 \times 10^{-7}$ и $1,60 \times 10^{-7}$ К. Это показывает, что в области энергий 0,662-10 МэВ локальные максимумы энерговыделения и нагрева также формируются главным образом вторичными частицами.

Приведенные оценки получены для модельного потока фотонов. В реальных условиях облучения интегральный энерговклад будет определяться не только числом частиц, но и временной структурой потока и условиями теплоотвода, что создает условия для локального нагрева и термически активируемой деградации органического катиона.

Рассмотренные пространственные карты распределения событий и поглощения энергии позволяют качественно оценить развитие каскадов вторичных частиц в перовскитных слоях. Для количественного анализа влияния состава были дополнительно исследованы интегральные характеристики передачи энергии. Проводилось отслеживание треков частиц, числа событий взаимодействия и поглощения энергии, связанного как с первичными γ -квантами, так и с вторичными частицами.

На рисунке 17 представлены зависимости энерговыделения от энергии γ -квантов для исследуемых соединений APbI_3 . Суммарная энергия представлена как изменение энергии частиц по их шагам, с разделением на первичные и вторичные.

Более детальный анализ зависимостей показывает, что вклад энерговыделения, связанный непосредственно с первичными γ -квантами, быстро уменьшается с ростом энергии излучения (рисунок 17а).

Вторичные частицы

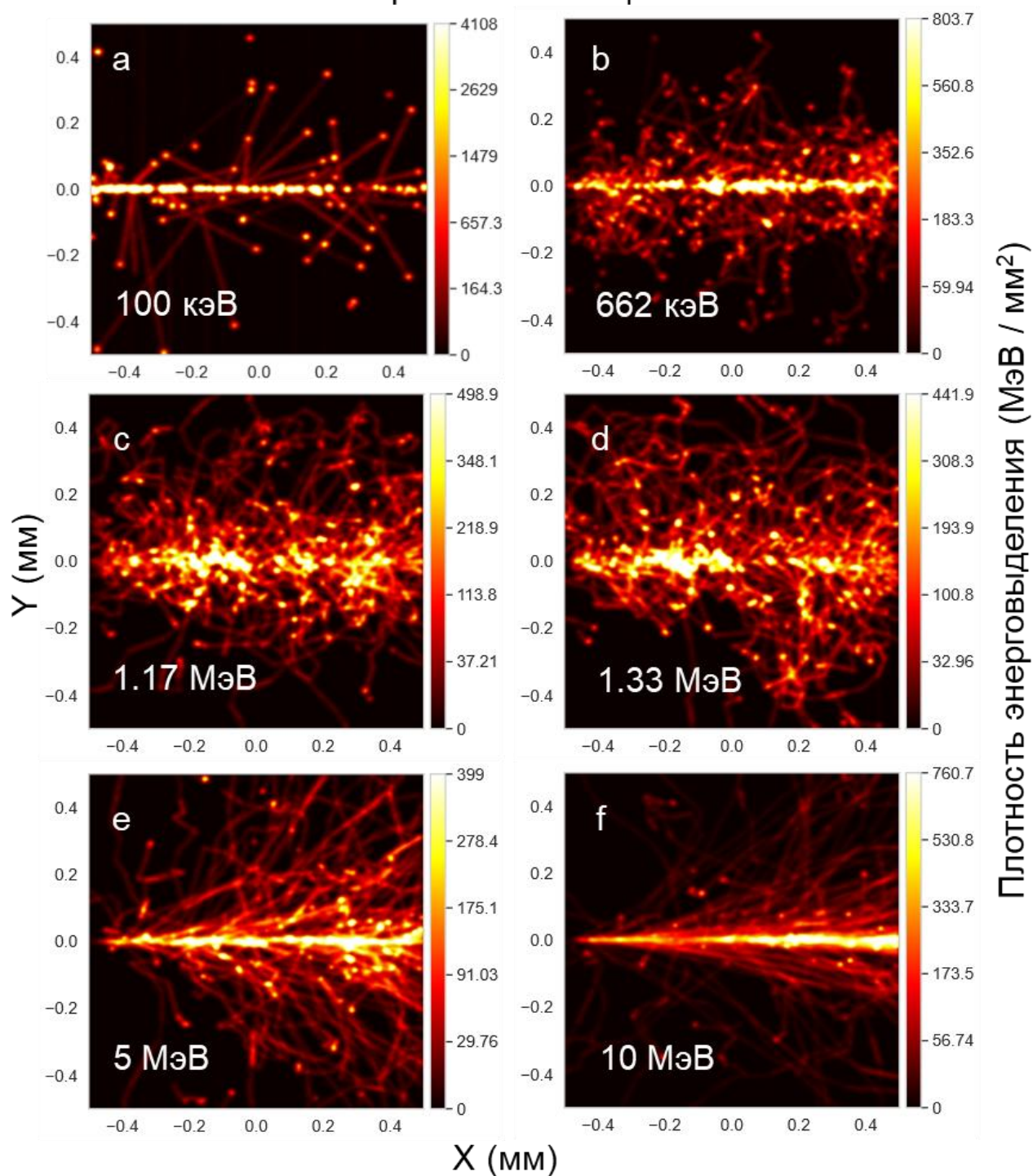


Рисунок 16 - Тепловая карта распределения энерговыведения со вторичными частицами в MAPbI₃ толщиной 1 мм при энергиях излучения: а - 0,1 МэВ, b - 0,662 МэВ, с - 1,17 МэВ, d - 1,33 МэВ, е - 5 МэВ, f - 10 МэВ

Это обусловлено увеличением длины пробега фотонов без взаимодействия и снижением вероятности взаимодействия. Поэтому энерговыведение первичных частиц более локализовано и мало по величине.

Основная часть поглощения энергии осуществляется за счет вторичных частиц (рисунок 17b) (электронов), образованных в результате фотоэффекта, комптоновского рассеяния и рождения пар. Энерговклад вторичных частиц оказывается более значительным. Именно они обладают конечными пробегами в веществе и теряют энергию за счет многократных взаимодействий.

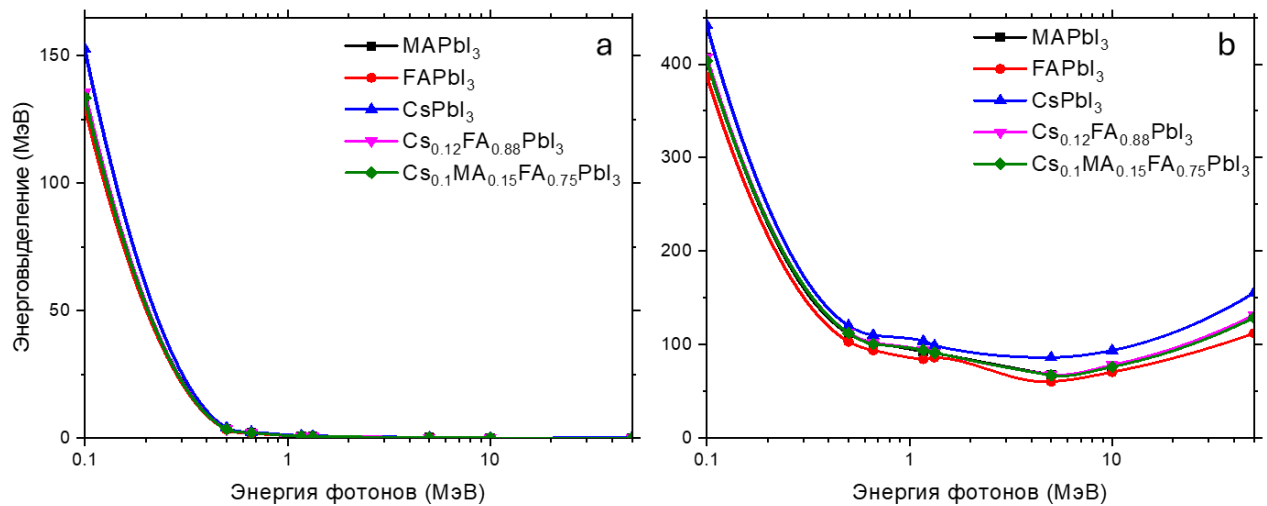


Рисунок 17 - Зависимости энергосвечения первичных (a) и вторичных (b) частиц в перовскитах $APbI_3$ при облучении фотонами различных энергий для слоя толщиной 1 мм

При низких энергиях высокая вероятность взаимодействия приводит к интенсивной локальной передаче энергии. С ростом энергии до нескольких МэВ энергосвечение снижается из-за уменьшения вероятности взаимодействия γ -квантов и роста пробегов вторичных электронов. Часть энергии переносится вне материала, а минимум наблюдается при 5 МэВ.

При дальнейшем увеличении энергии вклад вторичных частиц вновь возрастает за счет развития более протяженных каскадов, появления процессов рождения электрон-позитронных пар и вклада фотонов, появившихся в результате аннигиляции пар. Различия между перовскитами при этом остаются умеренными и связаны с изменением Z_{eff} и ρ . Цезиевые перовскиты демонстрируют несколько большее поглощение энергии. А перовскиты с

формамидинем в составе - несколько меньшими значениями из-за большей роли легких ядер и увеличения длины пробега вторичных носителей.

Развитие каскадов вторичных частиц приводит к пространственному перераспределению энергии. Поэтому радиационное воздействие может распространяться не только на активный слой, но и на соседние функциональные элементы устройства (рисунок 18). В реальных многослойных сборках вторичные частицы имеют пробеги равные по длине с толщиной транспортных слоев, контактов и др. функциональных слоев. Что создает условия для вовлечения их в возбуждения и дефектообразование.

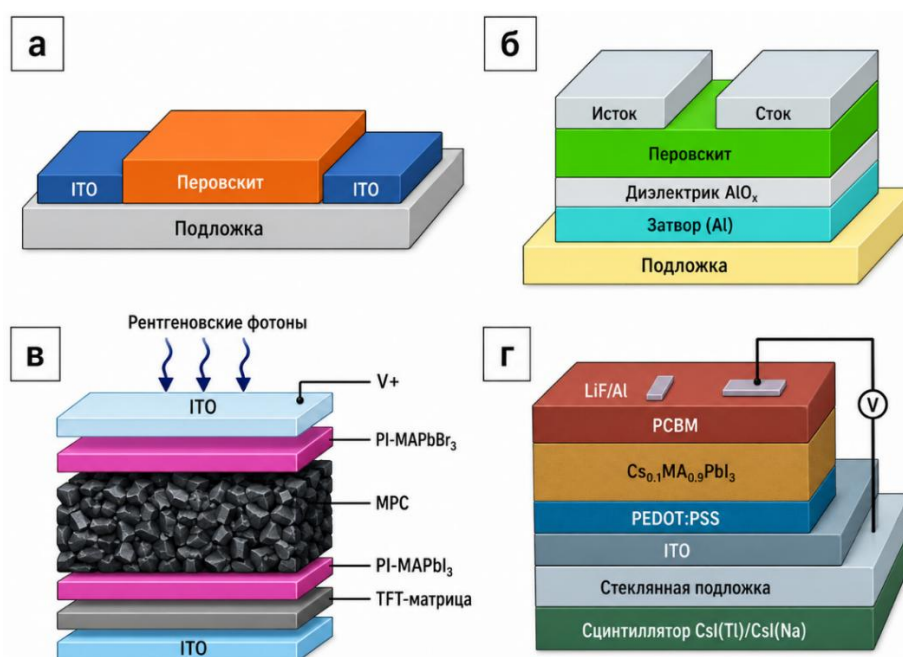


Рисунок 18 - Схематичная иллюстрация структуры электронных устройств: а - латеральный перовскитный резисторный элемент, б - перовскитный полевой транзистор, в, г - перовскитные рентгеновские детекторы [128-130]

При анализе радиационной стойкости перовскитных устройств необходимо учитывать не только величину суммарного энерговыделения, но и масштаб пространственного распределения. Энергия излучения, состав перовскита и архитектура устройства совместно определяют объем повреждений.

3.3 Механизмы деградации APbI_3 по данным РФЭС

Результаты моделирования, приведенные выше, показывают, что при γ -облучении APbI_3 основная передача энергии материалу связана не с прямым взаимодействием первичных фотонов, а с формированием каскадов вторичных частиц. Именно они определяют пространственное уширение области энерговыделения, развитие электронных возбуждений и ионизации, а также могут выступать источником последующих структурно-химических изменений в перовските.

В соответствии с этой расчетной картиной на экспериментальных РФЭС спектрах после γ -облучения наблюдаются два заметных эффекта. Первый из них связан с изменениями, происходящими в органическом катионе. Например, для перовскита MAPbI_3 наблюдается сначала заметное уменьшение интенсивности в области 287 эВ, что свидетельствует о радиационно-индуцируемом разрушении C-N связи в катионе метиламмония (рисунок 19b).

Дальнейшее облучение приводит к уширению основного C 1s пика, свидетельствующее как о некотором разупорядочении A-катионной подрешетки, так и о формировании новых C-C связей в sp^3 гибридизации. Одновременно соответствующие изменения наблюдаются и в спектрах N1s (рисунок 19е). Если при малых дозах наблюдается только рост интенсивности пика N1s (нормированного на интенсивности пика Pb 4d), который соответствует миграции аммониевой компоненты к поверхности образца при разрушении C-N связей, то дальнейшее облучение сопровождается появлением нового типа связи (в области 400 эВ), что может быть связано, например, с формированием имидных групп на поверхности образцов.

Такое поведение согласуется как с изменениями в N 1s спектрах, так и с зависимостью соотношения N к Pb от дозы облучения (рисунок 20), демонстрирующее быстрое увеличение этого соотношения при меньших дозах, а затем его стабильность, сопровождающееся последующими процессами на поверхности.

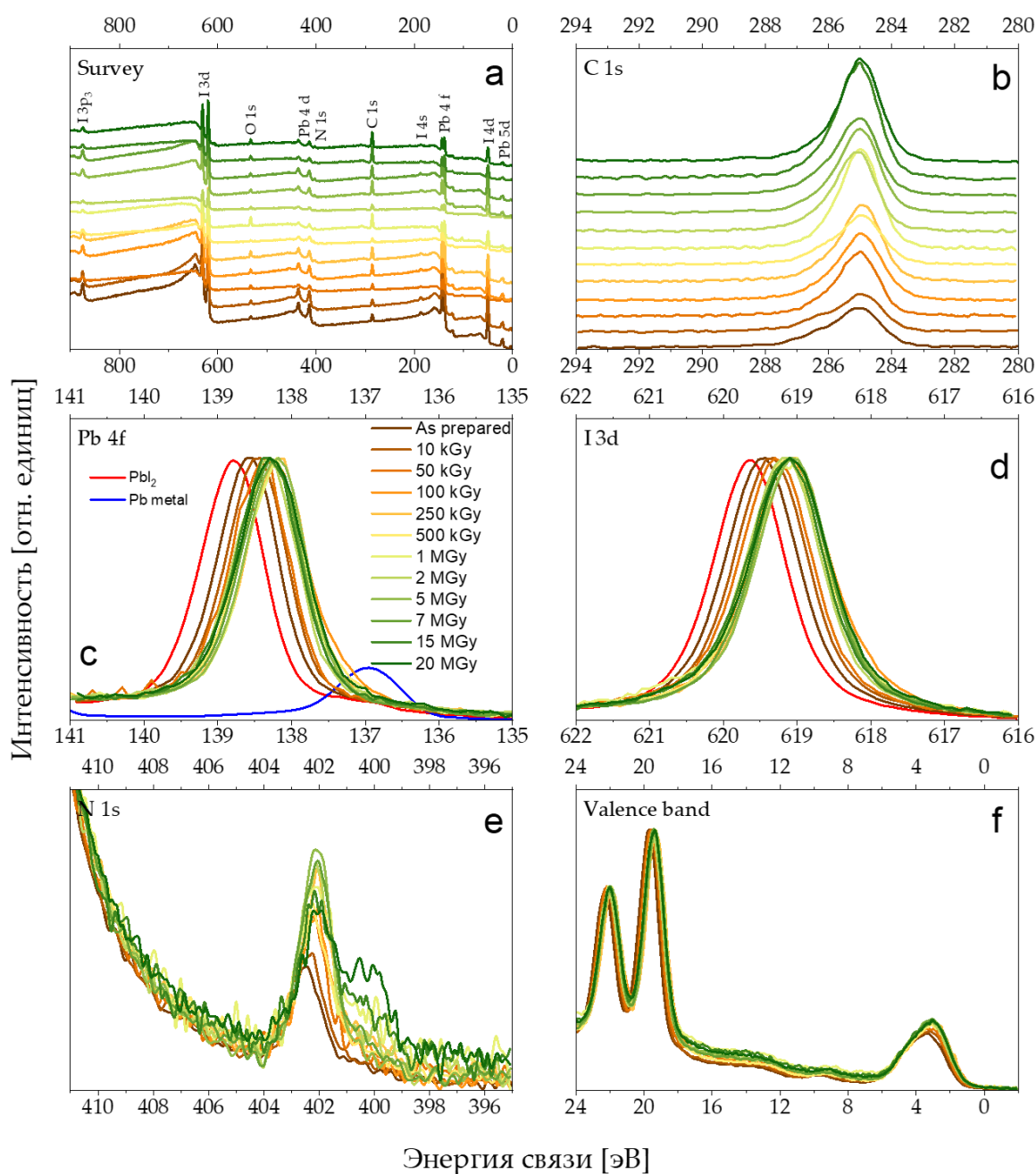


Рисунок 19 - РФЭС спектры MAPbI₃ после γ -облучения.

(a) - обзорные спектры, (b) - C 1s, (c) - Pb 4f_{7/2}, (d) - I 3d_{5/2}, (e) - N 1s, (f) - валентная

Таким образом, органический МА-катион на начальных этапах претерпевает радиационно-индуцированное разрушение, обусловленное, судя по всему, обрывом C-N связи под действием вторичных электронов. Далее наблюдается диффузия аммониевой и метильной компонент к поверхности образца, где под продолжающимся действием ионизирующего излучения

происходит радиационно-индуцированная сшивка органических катионов, чему способствуют сформированные каскады вторичных электронов.

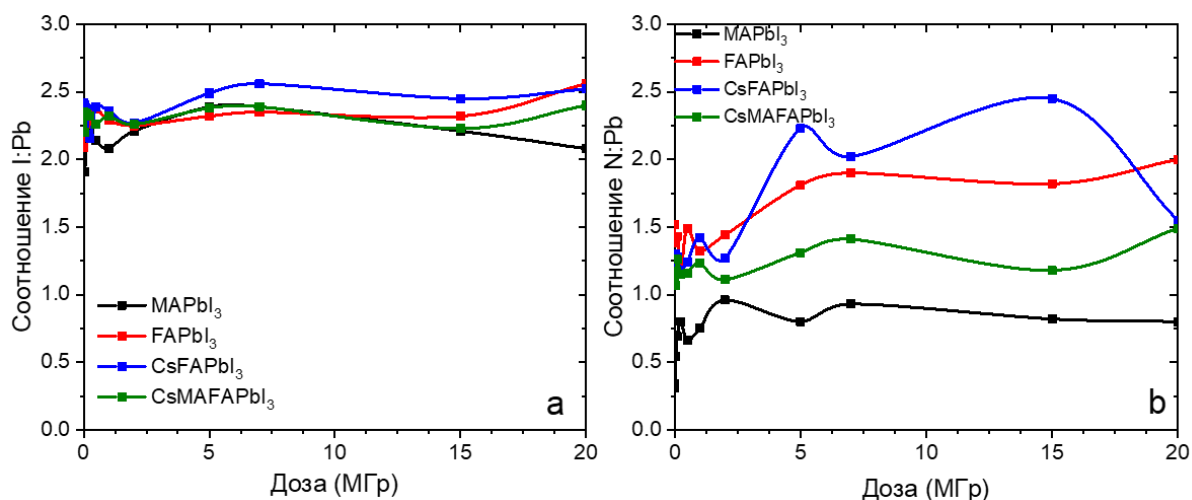


Рисунок 20 - Зависимость соотношений I:Pb (a) и N:Pb (b) от дозы γ -облучения для APbI₃ по данным РФЭС

Захват таких электронов приводит сначала к появлению реакционноспособных свободных радикалов, и далее к образованию новых групп, например имидных групп, -C-C- и -C=C- фрагментов и цепей [131]. При этом адсорбированный на поверхности остаточный кислород также вступает в реакцию с органическими компонентами с образованием C=O связей (формирование O 1s пика на обзорных спектрах, рисунок 19a). Отметим также, что разрушение органического катиона может быть обусловлено не прямыми радиационно-индуцированными процессами, а вследствие термического разрушения при образовании локально перегретых зон (см. раздел 3.2), т.к. для даже при 60 °C процессы радиолитического разложения органического катиона могут существенно ускоряться [132].

Кроме того облучение сопровождается также и изменениями в свинцово-галогенидной подрешетке, проявляющимися изменениями в спектрах Pb 4f (рисунок 19c) и I 3d (рисунок 19d). Как следует из результатов моделирования, γ -облучение приводит к формированию каскадов вторичных электронов, которые могут инициировать локальные изменения в галогенидной подсистеме. Как показано в работе [133], формирование галогенидных

вакансий приводит к появлению фрагментов $[PbI_5]$ или так называемого недокоординированного свинца, проявляющегося в формировании низкоэнергетического плеча в $Pb\ 4f$ спектрах. Мы наблюдаем заметное смещение спектров $Pb\ 4f$ в сторону малых энергий связи уже при малых дозах облучения. При дальнейшем облучении тенденция сохраняется и достигает максимального смещения при 1 МГр. Последующее облучение до 20 МГр приводит к уширению пика $Pb\ 4f$, свидетельствующему о разупорядочении локального окружения атомов свинца (искажении $Pb-I$ связей). Мы связываем такое нарастающее формирование вакансий галогенида с облегченной диффузией ионов йода в образующиеся вследствие разрушения органического катиона пустоты большого размера. При больших дозах облучения на поверхности формируется блокирующий слой, препятствующий выходу ионов йода. Таким образом часть таких вакансий может подвергаться «самозалечиванию».

Еще одним процессом, протекающим при воздействии γ -лучей может быть захват низкоэнергетических электронов ионами йода с формированием триодид ионов (I_3^-). Такой процесс является обратимым и ранее отмечался, например, для воздействия видимого и УФ излучения [134]. Этот процесс также сопровождается накоплением вакансий йода. Такой процесс находит свое отражение в спектрах $I\ 3d$ (рисунок 19d), где наблюдается увеличение электронной плотности. Кроме того, формированию больших по размерам I_3^- ионов также способствуют пустоты, образованные вследствие диффузии органических компонент к поверхности. Отметим, что существенного изменения соотношения $I:Pb$ не наблюдается, что говорит о том, что в целом свинцово-галогенидная подрешетка остается стабильной, несмотря на накопление дефектов, а летучей компоненты I_2 не формируется, в отличие от процессов прямого термического или фотохимического разрушения [135].

Наконец отметим, что структура валентной зоны (рисунок 19f) не претерпевается существенных изменений, что также свидетельствует о сохранении свинцово-галогенидной подрешетки [45].

Для FAPbI_3 (рисунок 21) наблюдаются сходные изменения РФЭС спектров, указывающие на радиационно-индуцированные преобразования органического катиона и изменения локального окружения в неорганической подрешетке. Облучение сопровождается изменениями в спектрах $\text{C } 1s$ (рисунок 21b) и $\text{N } 1s$ (рисунок 21e), что говорит о преобразовании FA-катиона. Одновременно фиксируются изменения в спектрах свинца ($\text{Pb } 4f$) (рисунок 21c) и йода ($\text{I } 3d$) (рисунок 21d), связанные с формированием дефектов типа вакансий йода. Но выраженность таких изменений ниже, чем для MAPbI_3 , что позволяет заключить о более высокой радиационной стойкости FAPbI_3 . Такое поведение согласуется с результатами, приведенными в пункте 3.1.1 и разделе 3.2, где для FAPbI_3 показан меньший энерговклад по сравнению с MAPbI_3 .

Введение цезия в состав перовскита (CsFAPbI_3 , рисунок 22) не приводит к повышению его стабильности под облучением. Несмотря на изменение катионного состава, в спектрах сохраняются признаки радиационных изменений в органической и неорганической подсистемах.

Изменения в спектрах углерода, азота, свинца и йода остаются сходными с наблюдаемыми для FAPbI_3 , что не позволяет говорить о заметном подавлении дефектообразования и химической перестройки материала. Дополнительное введение МА в смешаннокатионный состав (рисунок 23) сопровождается снижением стабильности при облучении. Изменения в спектрах органической компоненты становятся более выраженными, что указывает на повышенную чувствительность катионного окружения к облучению. Одновременно усиливаются признаки локального разупорядочения неорганической подрешетки.

Таким образом, добавление МА к составу CsFAPbI_3 не приводит к стабилизации системы, а, напротив, способствует развитию радиационно-индуцированных изменений.

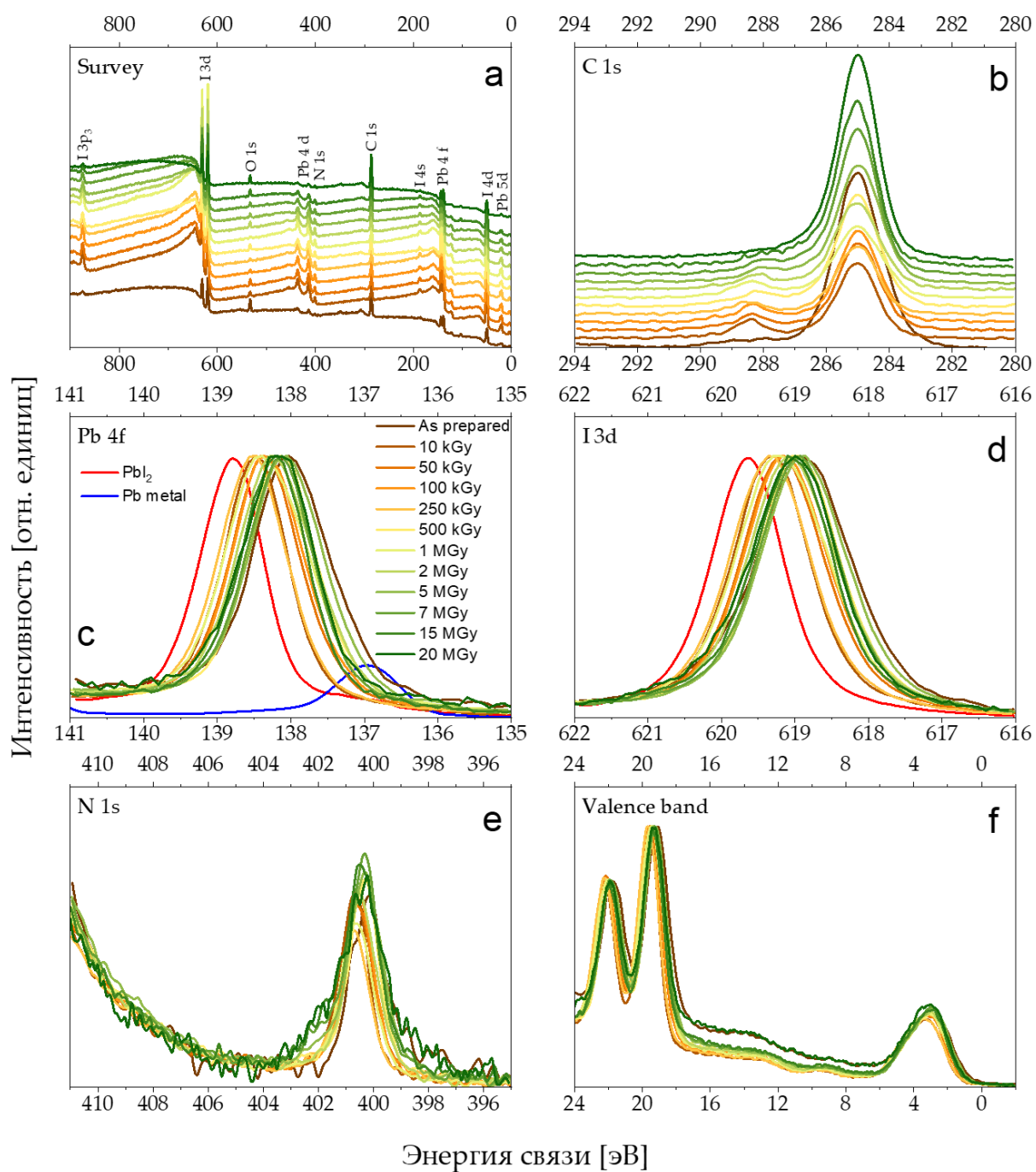


Рисунок 21 - РФЭС спектры FAPbI_3 после γ -облучения.

(a) - обзорные спектры, (b) - C 1s, (c) - Pb 4f_{7/2}, (d) - I 3d_{5/2}, (e) - N 1s, (f) - валентная полоса

При γ -облучении наиболее выраженные изменения затрагивают органический катион и сопровождаются его частичным разрушением, миграцией фрагментов к поверхности и образованием новых химических групп.

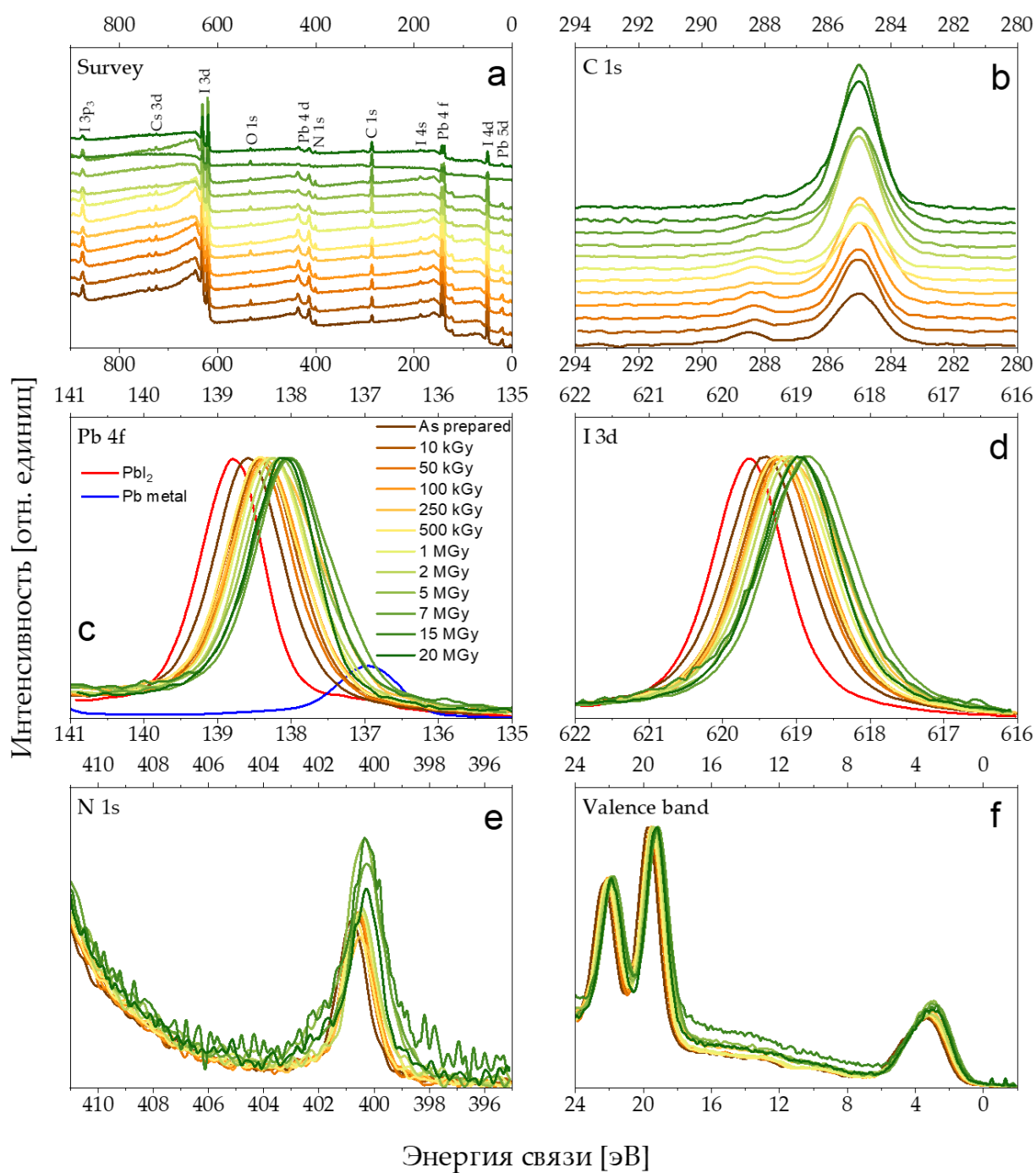


Рисунок 22 - РФЭС спектры CsFAPbI₃ после γ -облучения.
 (a) - обзорные спектры, (b) - C 1s, (c) - Pb 4f_{7/2}, (d) - I 3d_{5/2}, (e) - N 1s,
 (f) - валентная полоса

Эти изменения обусловлены воздействием вторичных низкоэнергетических электронов, формирующихся при взаимодействии γ -квантов с веществом и локально передающих энергию электронной подсистеме.

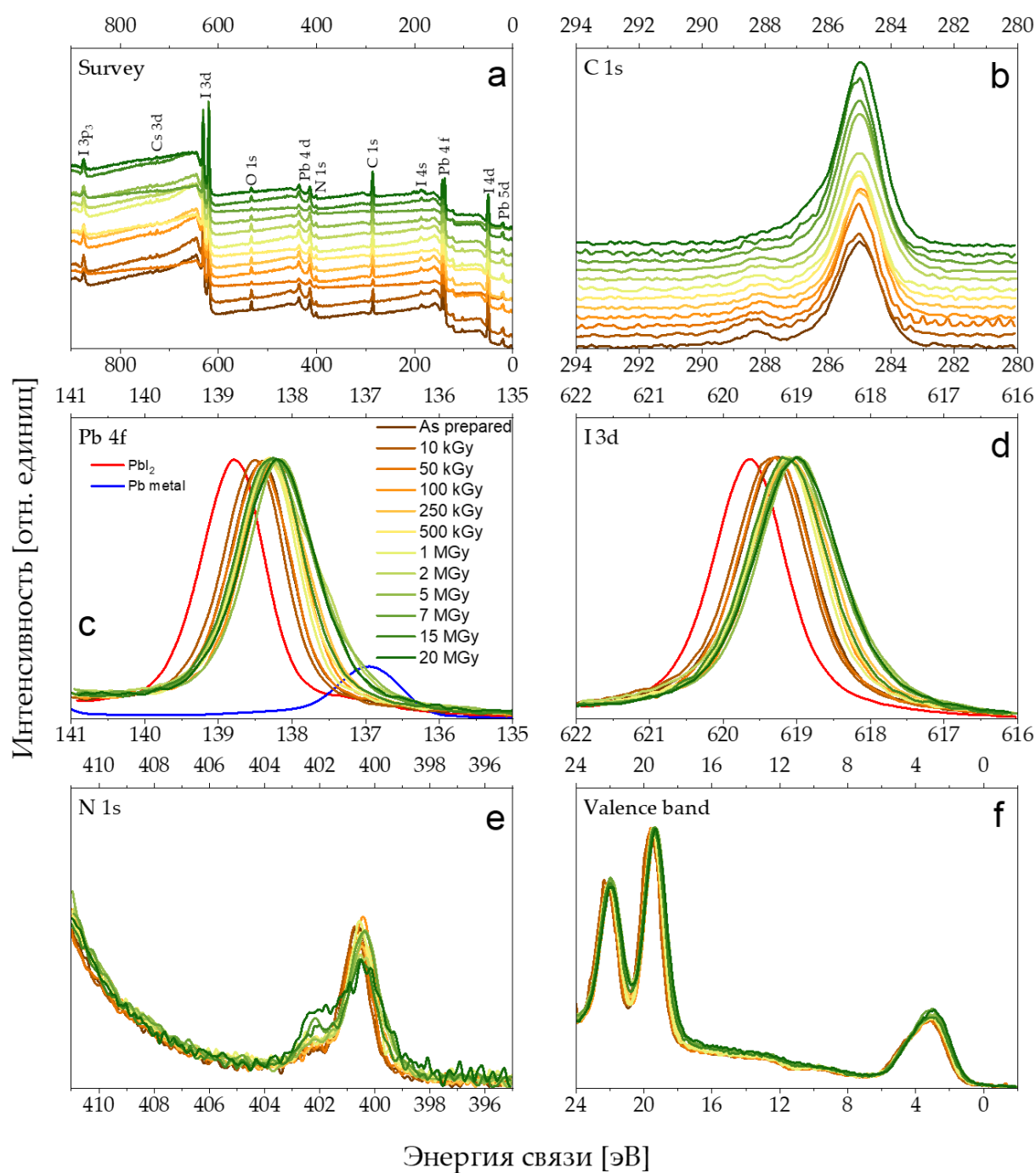


Рисунок 23 - РФЭС спектры CsMAFAPbI₃ после γ -облучения.
 (a) - обзорные спектры, (b) - C 1s, (c) - Pb 4f_{7/2}, (d) - I 3d_{5/2}, (e) - N 1s,
 (f) - валентная полоса

Одновременно в свинцово-галогенидном каркасе возникают локальные дефектные состояния, связанные с формированием вакансий йода, недокоординированного свинца и обратимых йодных комплексов, предположительно связанные с высокоэнергетическими вторичными

электронами. При этом различия между составами проявляются прежде всего в степени выраженности этих процессов.

Полученные экспериментальные данные согласуются с расчетной картиной, согласно которой основным агентом радиационного воздействия являются вторичные частицы. Для уточнения того, может ли наиболее энергичная часть рожденных вторичных электронов вызывать не только ионизацию и радиолитические процессы, но и прямые атомные смещения, проявляющиеся в формировании вакансий йода и недокоординированного свинца, далее выполнена оценка передачи энергии атомам решетки в рамках модели Кинчина-Пиза.

3.4 Образование вакансий при γ -облучении APbI_3

РФЭС анализ показал, что γ -облучение перовскитов сопровождается преобразованием органической подсистемы и локальной перестройкой свинцово-йодного каркаса. Подобные изменения могут быть связаны с электронным возбуждением, ионизацией и радиолизом органики в составе. Однако для наиболее энергичных вторичных электронов необходимо учитывать передачи энергии атомам решетки. Это позволяет определить, может ли ударный механизм вносить вклад в образование галогенидных вакансий и разупорядочение Pb-I окружения.

Несмотря на то, что основным механизмом передачи энергии при воздействии γ -излучения в перовскитных структурах является ионизация и возбуждение электронных подсистем, вторичные электроны, возникающие в результате фотоэффекта, комптоновского рассеяния и процессов рождения пар. Они могут приводить также к ударному смещению атомов из узлов решетки. Такой механизм дефектообразования реализуется при упругих столкновениях, если энергия, передаваемая атому-мишени, превышает пороговую энергию смещения E_d .

В APbI_3 наиболее вероятными кандидатами для смещения являются атомы неорганического каркаса. Для катионов MA и FA радиационное

воздействие может включать не только акты смещения, но и радиолиз, разрушение внутримолекулярных связей. Поэтому применение модели Кинчина-Пиза [136] используется ограничено для них.

Максимальная энергия $E_{\max}$, которая может быть передана ядру массы M при упругом столкновении с электроном энергии E_e и массы m_e с учетом релятивистских эффектов определяется следующим выражением:

$$E_{\max} = \frac{2E_e(E_e + 2m_e c^2)}{M c^2}. \quad (17)$$

Условием реализации механизма ударного смещения является выполнение неравенства $E_{\max} \geq E_d$.

Число первичных смещений атомов может быть приближенно оценено в рамках модели Кинчина-Пиза. В простейшей форме число смещений N_d , возникающих при передаче энергии T атому-мишени, определяется выражением [136]:

$$N_d = \begin{cases} 0, & T < E_d, \\ 1, & E_d \leq T \leq 2E_d, \\ \frac{T}{2E_d}, & T \gg E_d. \end{cases} \quad (18)$$

В качестве значений E_d в работе использованы рассчитанные методом *ab initio* молекулярной динамики [137] пороговые энергии смещения для однокатионных перовскитов MAPbI_3 , FAPbI_3 и CsPbI_3 . Для атомов неорганического каркаса получены значения E_d порядка 7-10 эВ для Pb и 9-17 эВ для I. Для А-катионов они выше и зависят от природы катиона: 11 эВ для атомов C, N, H в MAPbI_3 , 20 эВ для атомов C, N, H в FAPbI_3 и 23 эВ для Cs в CsPbI_3 , соответственно.

В случае γ -облучения прямые потери энергии первичных фотонов имеют дискретный характер, тогда как возможность передачи энергии атомам решетки определяется прежде всего энергетическим спектром вторичных электронов (рисунок 24).

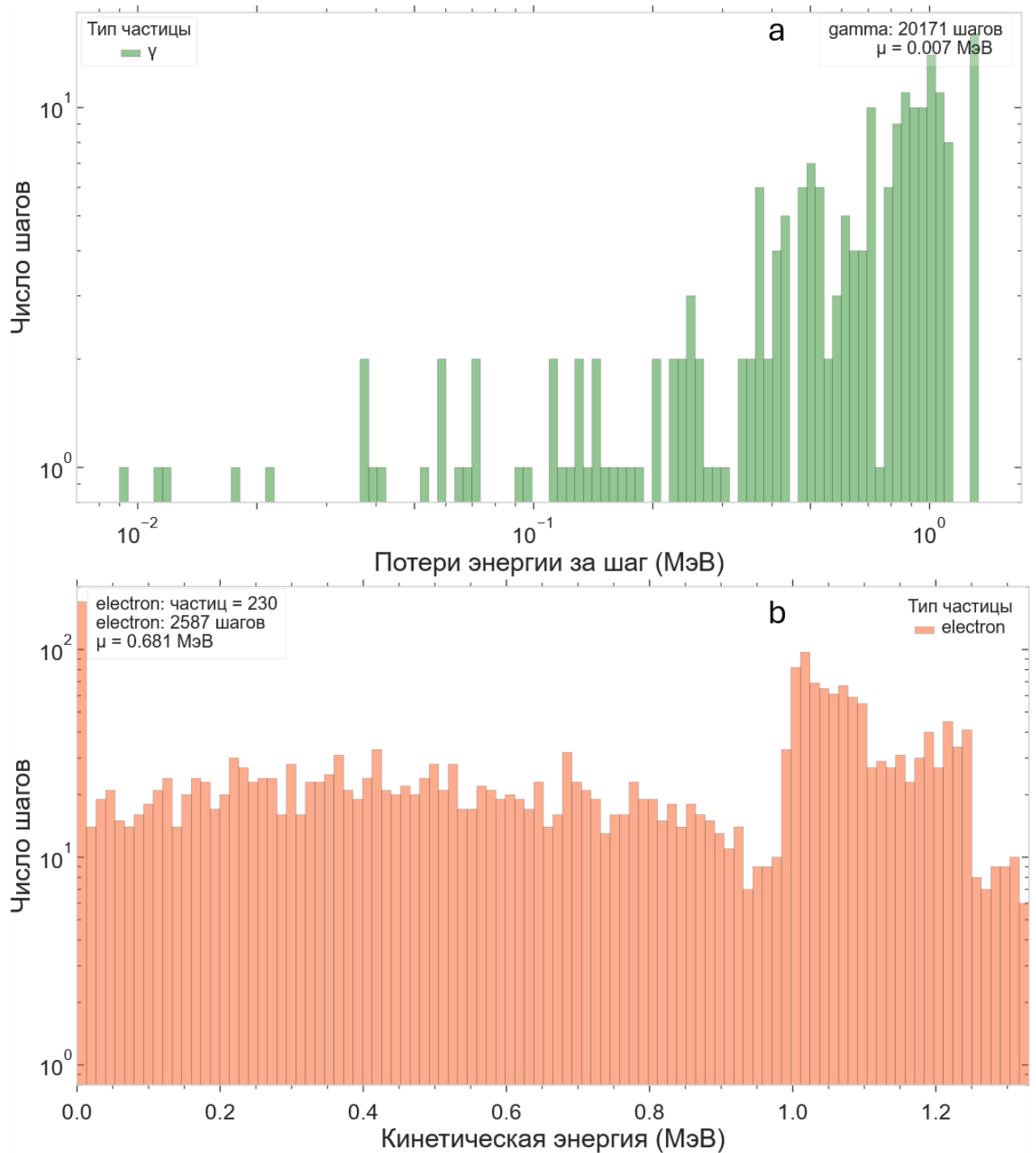


Рисунок 24 - Распределение потерь энергии первичных γ -квантов (a) и кинетической энергии вторичных электронов (b) в MAPbI₃ при энергии γ -облучения 1,33 МэВ

Наблюдаемое увеличение числа шагов для электронов с энергией выше 1 МэВ, вероятно, обусловлено увеличением их пробега в материале. Более энергичные электроны формируют протяженные треки, что приводит к

большему числу зарегистрированных шагов при моделировании, несмотря на сравнительно небольшое количество самих частиц.

Дальнейшая оценка была выполнена на основе характерных энергий вторичных электронов, полученных в моделировании. Для определения возможности ударного смещения атомов недостаточно знать только характерные энергии вторичных электронов. Можно оценить максимальную энергию, которая передается конкретному атому решетки при упругом столкновении со вторичным электроном. Эта величина зависит от энергии электрона и от массы атома-мишени, поэтому при одинаковой энергии электронов условия смещения для разных атомов различные.

В таблице 2 приведены расчетные значения максимальной энергии $E_{\max}$, передаваемой вторичными электронами атомам перовскитной решетки и атомам органических катионов. Сопоставление этих значений с пороговыми энергиями смещения E_d позволяет оценить, для каких подрешеток APbI_3 ударный механизм дефектообразования становится энергетически возможным.

Таблица 2 - Максимальная и средняя энергия, передаваемая вторичным электроном атомам APbI_3

E_γ , МэВ	E_e , МэВ	$E_{\max}(I)$, эВ	$E_{\max}(Pb)$, эВ	$E_{\max}(Cs)$, эВ	$E_{\max}(H)$, эВ	$E_{\max}(C)$, эВ	$E_{\max}(N)$, эВ
0,662	0,022	0,39	0,24	0,37	48,93	4,11	3,52
	0,629	17,57	10,76	16,78	2212,36	185,81	159,23
1,17	0,047	0,85	0,52	0,81	107,04	8,99	7,70
	1,140	41,70	25,54	39,82	5250,72	440,99	377,91
1,33	0,055	1,00	0,61	0,96	126,19	10,60	9,08
	1,300	51,08	31,28	48,77	6430,78	540,10	462,84

Из таблицы 2 следует, что для средних энергий вторичных электронов (22 кэВ, 47 кэВ и 55 кэВ, соответственно) энергия, передаваемая атомам тяжелого неорганического каркаса (I, Pb, Cs), остается ниже пороговых

энергий смещения E_d . Это указывает на то, что для основной массы вторичных электронов канал ударного смещения атомов I и Pb при γ -облучении оказывается слабо выраженным.

В то же время высокоэнергетическая часть спектра вторичных электронов обеспечивает передачу атомам I, Pb и Cs энергии, превышающей соответствующие пороговые значения E_d . Уже при γ -облучении источником ^{137}Cs ($E_\gamma = 0,662$ МэВ) для наиболее энергичных вторичных электронов становятся энергетически возможными смещения атомов I и Pb, а при энергиях γ -квантов 1,17-1,33 МэВ (источник ^{60}Co) эта возможность существенно возрастает.

Для лёгких атомов H, C и N, входящих в состав органических катионов МА и FA, рассчитанные значения E_{max} существенно превышают соответствующие значения для более тяжёлых атомов неорганического каркаса. Это обусловлено различием атомных масс. Поэтому при γ -облучении вторичные электроны могут передавать органической составляющей перовскита заметную долю своей энергии. Однако для метиламмониевых и формамидиниевых перовскитов такой процесс следует интерпретировать не только как классическое ударное смещение, но и как возможное радиолитическое разрушение внутримолекулярных связей (например, депротонирование) и последующую химическую деградацию органического катиона, например, с образованием NH_3^+ радикалов, отмечаемых в РФЭС спектрах.

Дополнительно следует учитывать различную химическую устойчивость МА- и FA-катионов. В MAPbI_3 более простая структура MA^+ и наличие одинарной C-N связи делают органическую подсистему чувствительной к радиационно-индуцированному разрыву внутримолекулярных связей с образованием летучих фрагментов, таких как CH_3NH_2 , NH_3 и HI . Поэтому изменения MAPbI_3 следует рассматривать не только как смещения легких атомов, но и как химическую деградацию МА-катиона, сопровождающуюся нарушением его взаимодействия с йодной

подрешеткой и возможным образованием PbI_2 [138], что, однако, не отмечается нами в эксперименте.

В случае FA-катиона разрушение органической подсистемы энергетически менее благоприятно. Это связано с делокализацией заряда в фрагменте N-C-N и частично двойным характером C-N связей. Для FAI показана практически симметричная планарная структура FA^+ с близкими длинами C-N связей 1,301 и 1,309 Å, что указывает на делокализацию электронной плотности в катионе [139]. Кроме того, расчетные значения энергии депротонирования для FA выше, чем для MA: 9,95 эВ для FA против 9,19 эВ для MA [140].

Данный вывод согласуется с результатами РФЭС, представленными в разделе 3.3, где после γ -облучения наблюдаются изменения химического состояния элементов, связанных как с неорганическим каркасом, так и с органической подсистемой перовскита.

Чтобы количественно оценить образование радиационных дефектов, не достаточно простого равенения переданной энергии с порогом смещения. Необходимо также определить ожидаемое число первичных атомных смещений. В первом приближении для этого можно использовать модель Кинчина-Пиза, в которой количество дефектов связывается с энергией, полученной атомом решётки при столкновении. На основании данных таблицы 2 и [136, 137] можно определить характерные значения числа первичных смещений N_d при γ -облучении (рисунок 25).

При максимальных энергиях вторичных электронов смещения атомов I и Pb становятся энергетически возможными уже при γ -облучении 0,662 МэВ. Для всех рассмотренных составов в этом случае реализуется преимущественно режим одиночного смещения с $N_d \approx 1$. Исключением являются атомы Cs для которых данный канал отсутствует.

При увеличении энергии γ -квантов значения N_d возрастают. Это означает, что переданной энергии уже может быть достаточно для образования нескольких смещений, причём наиболее вероятно такие события затрагивают

атомы I и Pb. Наиболее выраженный рост характерен для MAPbI_3 и FAPbI_3 из-за более низких пороговых энергий смещения по сравнению с CsPbI_3 .

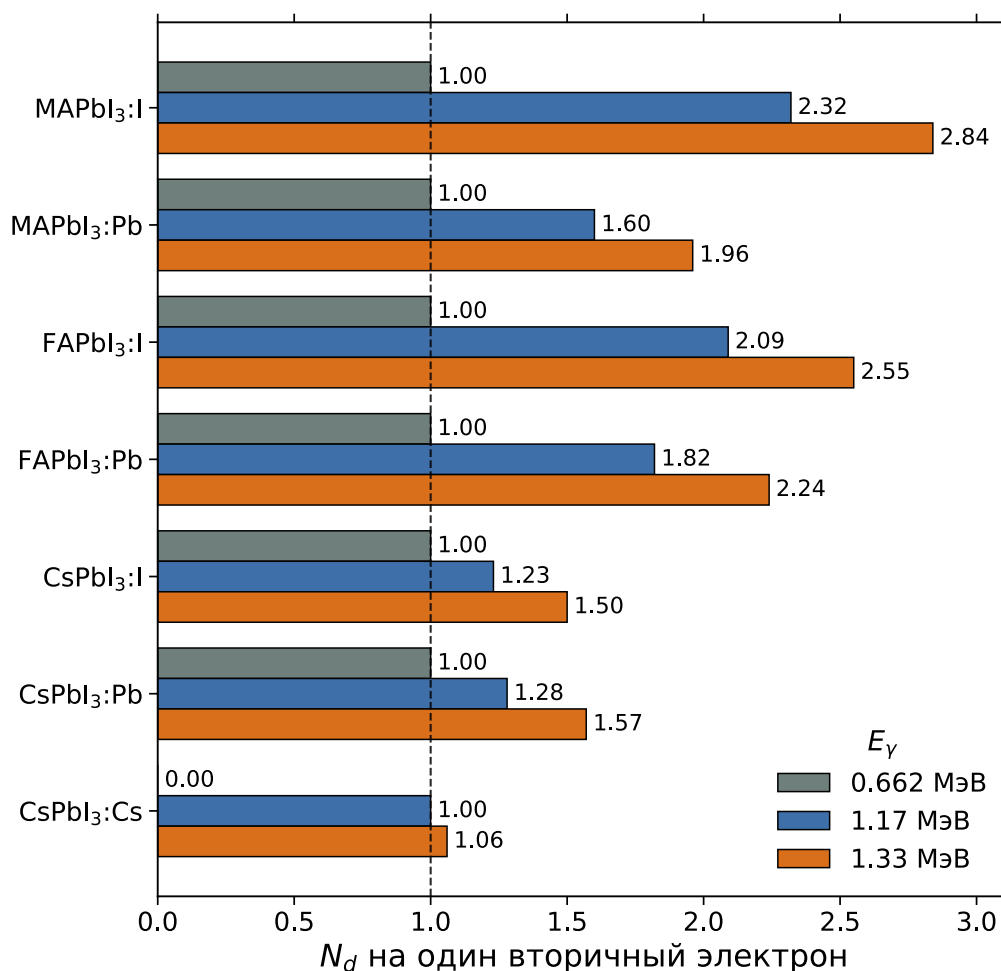


Рисунок 25 - Оценка числа первичных смещений N_d на один вторичный электрон с максимальной энергией при γ -облучении APbI_3

Следует, однако, подчеркнуть, что приведенные оценки относятся к одному вторичному электрону с максимально возможной энергией и потому характеризуют лишь энергетическую возможность смещения. Реальный вклад данного механизма определяется полным спектром вторичных электронов (рисунок 24) и их числом в каскаде [141]. Согласно результатам моделирования, при γ -облучении такие электроны образуются в достаточном количестве и обеспечивают локальный энерговклад. Среди атомов неорганического каркаса наиболее вероятным первичным радиационным дефектом является вакансия йода. Йод располагается в вершинах октаэдров

[PbI₆] и характеризуется слабой связью с решеткой, что дополнительно облегчает его выбивание.

Наиболее энергичные вторичные электроны способны создавать условия для образования вакансий йода, тогда как смещение атомов Pb требует большей переданной энергии и, по-видимому, происходит реже. Это согласуется с результатами РФЭС, где отмечаются изменения линий Pb 4f и I 3d, говорящие о локальной перестройке связей Pb-I. При этом сохранение соотношения I/Pb и общего характера валентной полосы указывает на отсутствие полного разрушения неорганического каркаса.

Следовательно, ударные повреждения формируются преимущественно избирательно и в большей степени затрагивают галогенидную подсистему. А изменения органического катиона обусловлены радиолизом и электронными возбуждениями.

3.5 Выводы к третьей главе

1) Моделирование и пространственные карты показали, что отклик перовскитов определяется свинцово-йодным каркасом и мало зависит от природы А-катиона. Различия между составами выражаются в малом изменении поглощенной энергии, потерь энергии и статистики событий. Цезиевые составы демонстрируют большее энергосодержание за счет роста Z_{eff} , а составы с FA имеют более низкие значения.

2) При увеличении энергии фотонов растет протяженность вторичных треков и меняется пространственная картина энергосодержания в слое. Для 10000 первичных γ -квантов в слое MAPbI₃ толщиной 1 мм при энергии 0,1 МэВ вклад первичных и вторичных частиц составляет 133,434 и 407,035 МэВ (24,69 и 75,31 %). При 0,662 МэВ эти значения равны 2,114 и 102,533 МэВ (2,02 и 97,98 %), а при 10 МэВ 0,099 и 76,410 МэВ (0,13 и 99,87 %). Эффект γ -облучения определяется вторичными частицами и должен рассматриваться с учетом локализации выделенной ими энергии.

3) Смещения атомов при γ -облучении ограничены. Для основной части спектра вторичных электронов передаваемая энергия остается ниже

порогов смещения атомов каркаса. Но наиболее энергичные электроны способны запускать дефектообразование (появление вакансий йода).

4) Данные РФЭС после γ -облучения говорят о химическом изменении органического катиона и слабее затрагивает свинцово-галогенидную подрешетку. Это проявляется в нарушении C-N связей, миграции органических фрагментов к поверхности. Также отмечаются изменения в спектрах Pb 4f и I 3d, связанные с накоплением дефектов. Валентная полоса и соотношение йода к свинцу изменяются слабо. Среди исследованных составов FAPbI₃ демонстрирует более высокую стабильность, введение цезия не дает выраженного улучшения, а добавление МА в состав снижает стойкость.

ГЛАВА 4. ПОГЛОЩЕНИЕ ЭНЕРГИИ И РАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПЕРОВСКИТАХ APbI_3 ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОНАМИ

В настоящей главе рассматриваются механизмы взаимодействия электронов с MAPbI_3 на основе численного моделирования методом Монте-Карло. Проведён анализ пространственного распределения поглощённой энергии, развития каскадов вторичных частиц, вклада ионизационных и неионизационных процессов, а также характера торможения электронов в материале. Такой подход позволяет рассматривать не только суммарные параметры энерговыделения, но и локальные процессы, сопровождающие формирование радиационных дефектов. Уделяется внимание связи между поглощением энергии при облучении электронами и изменением химического состояния элементов перовскита. Сравниваются расчетные и спектроскопические данные для более полного понимания механизмов радиационно-индуцированных изменений в перовскитах.

4.1 Характеристики отклика MAPbI_3 при электронном облучении

В отличие от γ -облучения, электронное облучение характеризуется непрерывными потерями энергии вдоль траектории движения заряженной частицы. Это приводит к формированию протяженных треков ионизации и явно выраженному локальному энерговыделению в материале.

Для количественной оценки транспорта энергии ускоренными электронами в слое MAPbI_3 толщиной 1 см были проанализированы пробеги частиц, распределение поглощенной энергии, число шагов и вклад в неионизационный канал. Такие характеристики позволяют проследить перераспределение энергии ускоренных электронов между подсистемами материала.

С ростом энергии существенно увеличивается длина траектории электронов и возрастает доля частиц, проходящих значительную часть объема

без полного торможения (рисунок 26а). Кроме того, при низких энергиях большинство частиц теряет почти всю энергию в материале, тогда как при десятках МэВ распределение расширяется и смещается в область частичного энерговклада (рисунок 27b).

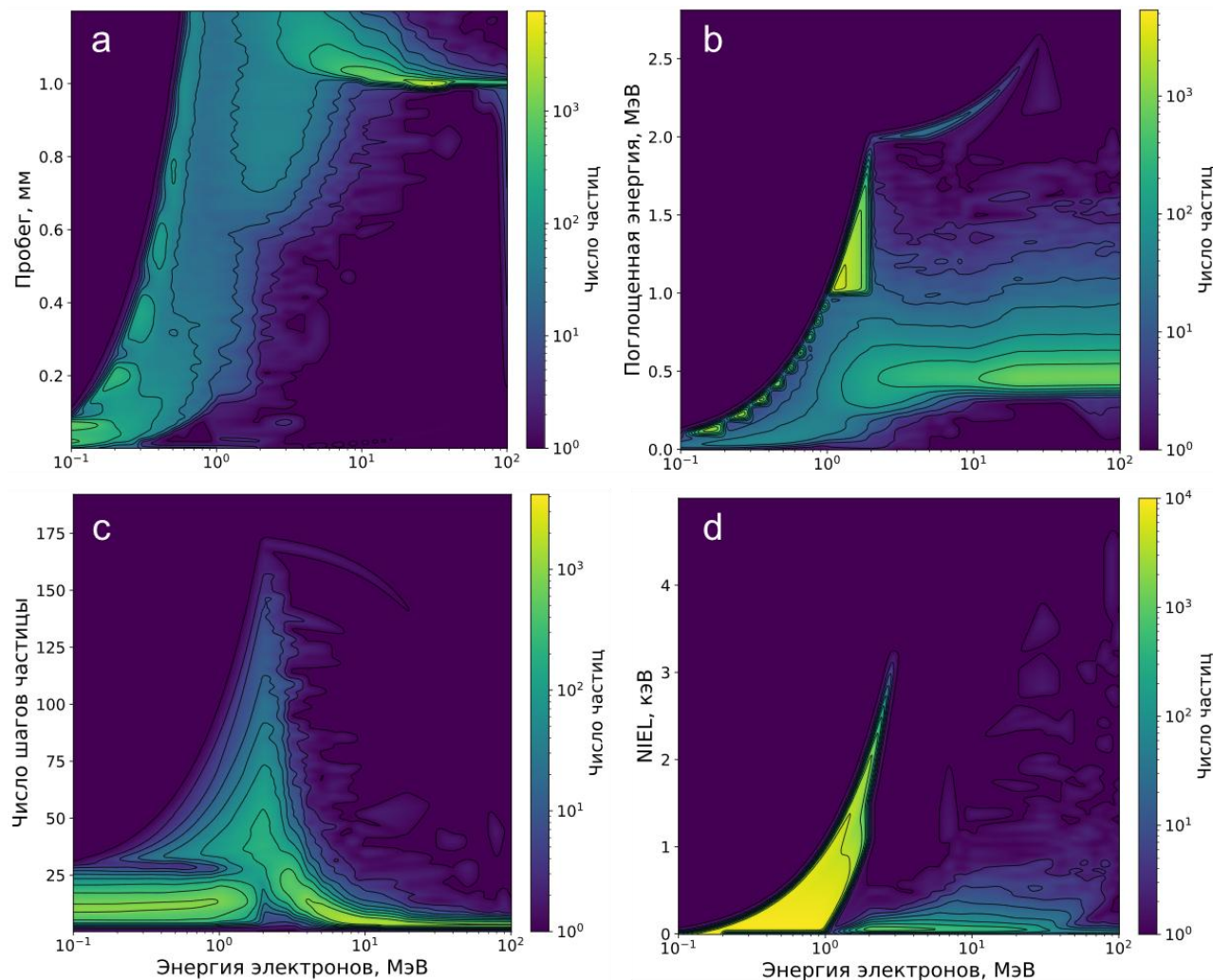


Рисунок 26 - Распределения пробегов и статистических характеристик энерговклада электронов различных энергий в слое MAPbI_3 толщиной 1 см. (а) пробеги, (b) распределение по поглощенной энергии, (с) распределение по числу шагов частицы, (d) распределение по NIEL

Распределение по числу шагов (рисунок 26с) показывает изменение характера многократного рассеяния и торможения электронов. При промежуточных энергиях замечен максимум числа взаимодействий, а для высокоэнергетических электронов возрастает доля прошедших материал частиц без взаимодействий. Распределение NIEL показывает, что неионизационные потери явно выражены при электронном облучении

нескольких МэВ. Для более высоких энергий большая часть частиц мало передает энергию атомам через упругие процессы (рисунок 26d). Особенно отметим такую зависимость для энергетического диапазона 8-10 МэВ, который соответствует энергиям электронов при облучении на линейном ускорителе УЭЛР-10-10С2.

Во всех рассмотренных случаях основной энерговклад связан с первичными электронами. Вторичные γ -кванты преимущественно покидают объем перовскита, несмотря на среднюю энергию около 450 кэВ, тогда как вторичные электроны имеют меньшую среднюю энергию около 15 кэВ и вносят ограниченный вклад в дефектообразование по сравнению с первичными электронами [141].

При облучении электронами высоких энергий возможны радиационно-индуцированные преобразования отдельных элементов, однако образования радиоактивных изотопов с последующим распадом не наблюдается [141]. Вторичные протоны и нейтроны также формируются, но их количество и энергия недостаточны для существенного структурного повреждения или активации образцов.

Полученные распределения показывают, что энерговклад и NIEL существенно зависят от энергии первичных электронов. Далее это влияние рассматривается для перовскитных слоев различной толщины.

4.2 Влияние энергии ускоренных электронов на характеристики отклика MAPbI_3 различной толщины

Перейдем теперь к детальному рассмотрению влияния электронов различных энергетических диапазонов и происходящих при этом процессов. Результаты моделирования Монте-Карло суммированы на рисунке 27, который представляет зависимости поглощенной энергии (рисунок 27a), числа событий на частицу (рисунок 27b), энергии на событие (рисунок 27c) и NIEL (рисунок 27d) в MAPbI_3 для толщин поглотителя 1 см, 1 мм, 100 мкм и 10 мкм.

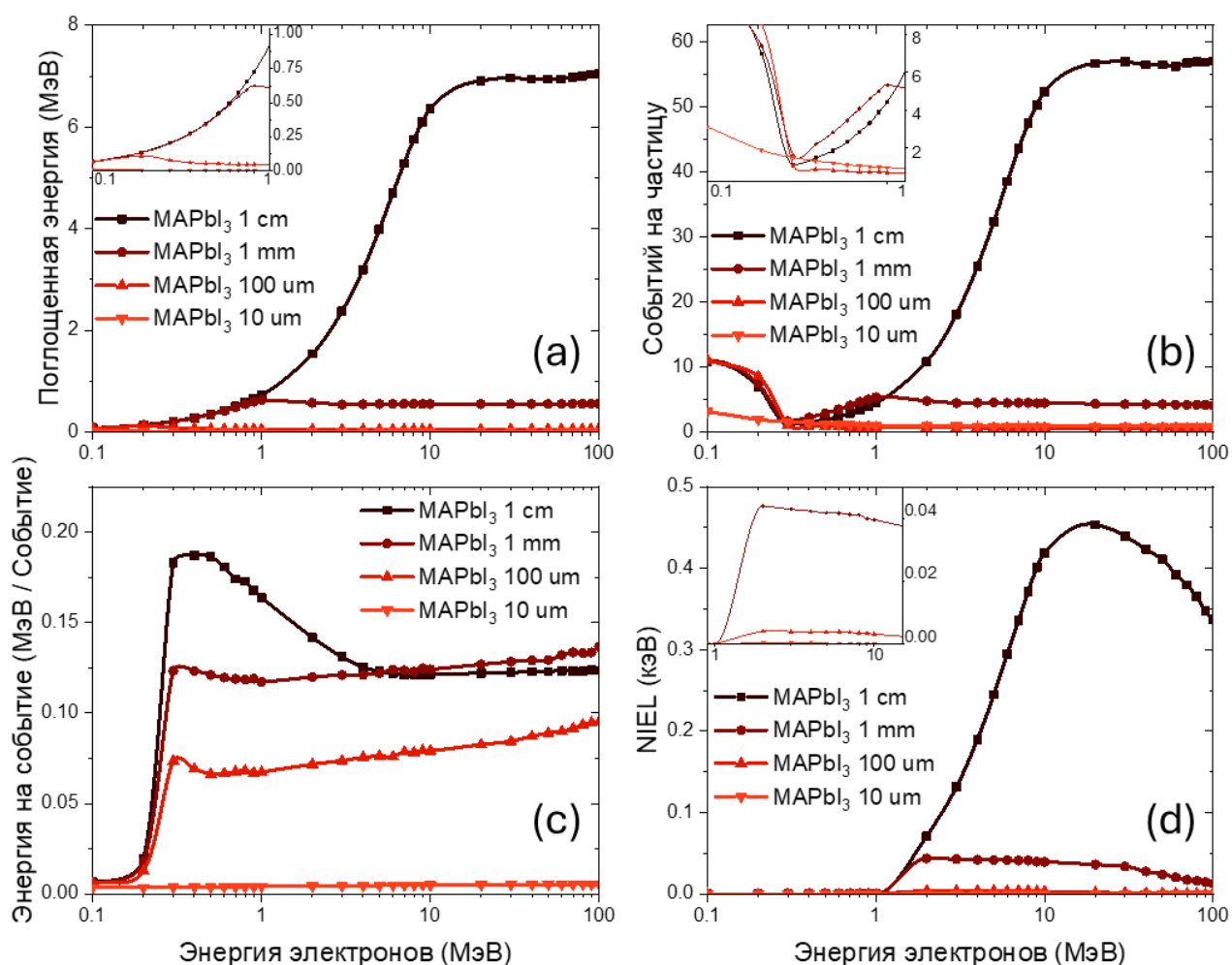


Рисунок 27 - Энергетическая зависимость характеристик взаимодействия электронов с MAPbI_3 при различных толщинах.

(a) общие потери энергии, (b) события на частицу, (c) энергия на событие, (d) NIEL

Уменьшение толщины поглотителя ведет к снижению поглощенной энергии и числа событий на частицу. Поскольку уменьшается объем взаимодействия. С увеличением толщины слоя рассматриваемые зависимости постепенно достигают области насыщения. Для тонких плёнок картина отличается: значительная доля электронов проходит через материал, теряя лишь небольшую часть исходной энергии.

В диапазоне энергий порядка нескольких сотен кэВ появляется слабо выраженный максимум, обусловленный усилением множественного кулоновского рассеяния электронов. При дальнейшем росте энергии углы

рассеяния уменьшаются, и вероятность подобных отклонений снижается [142, 143].

Энергия на одно взаимодействие изменяется немонотонно (рисунок 27с). При низких энергиях электроны испытывают много рассеяний, но теряют мало энергии в пересчете на одно событие. В диапазоне 0,2-0,7 МэВ роль отдельных взаимодействий возрастает. Но затем при дальнейшем росте энергии она уменьшается из-за увеличения числа пролетающих сквозь слой перовскита электронов без их полного замедления. Сходный характер имеет зависимость NIEL (рисунок 27d). В толстых слоях она выходит на насыщение, а в тонких остается ниже из-за малой вероятности множественных соударений.

Как следует из рисунка 28, при низких энергиях отклик определяется преимущественно множественным рассеянием (рисунок 28е) и ионизацией (рисунок 28b). С ростом энергии возрастает вклад тормозного излучения (рисунок 28f), а возникающие фотоны дополнительно перераспределяют энергию через фотоэффект (рисунок 28а), комптоновское (рисунок 28d) и рэлеевское (рисунок 28с) рассеяние.

Повышение же энергии электронов сопровождается переходом от режима множественного рассеяния к режиму, протяженного пролету частицы с усилением фотон-индуцированных вторичных явлений. Мы полагаем, что деградация связана не только с ударными смещениями атомов, но и с электронными возбуждениями, ионизациями и перераспределением ионов. Эти процессы будут приводить к образованию вакансий йода и накоплению необратимых повреждений, что согласуется с данными РФЭС (см. пункт 4.4).

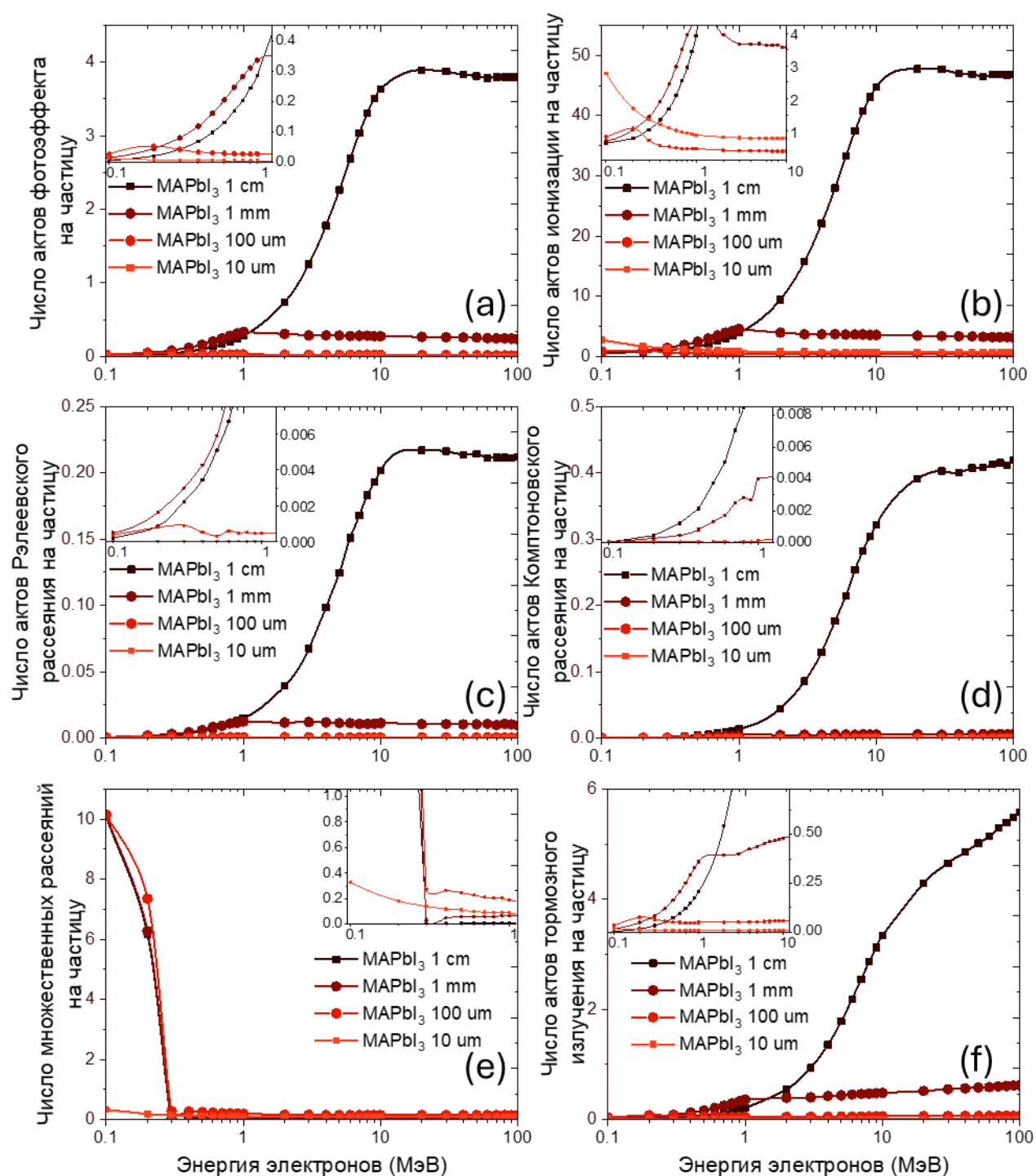


Рисунок 28 - Энергетическая зависимость доминирующих радиационно-индуцированных событий в MAPbI_3 при различных толщинах под электронным облучением. (a) события фотоэффекта на частицу, (b) события ионизации на частицу, (c) события рэлеевского рассеяния на частицу, (d) события комптоновского рассеяния на частицу, (e) события множественного рассеяния на частицу, (f) события тормозного излучения на частицу

4.3 Визуализация поглощения энергии при облучении электронами

Интегральные характеристики дают представление о соотношении поглощённой и прошедшей через материал энергии, однако для анализа дефектообразования необходимо рассматривать и пространственное распределение поглощения энергии. При электронном облучении оно определяется преимущественно торможением первичных электронов. Существенный вклад в этот процесс вносят множественным кулоновским рассеянием и возникновением вторичных частиц. В отличие от фотонов, электроны начинают терять энергию практически сразу после входа в материал. Поэтому характер энергосвечения зависит от отражения также в изменении направления их движения и величине энергетических потерь вдоль трека.

С увеличением энергии электронов режим их переноса меняется (рисунок 29). В диапазоне сотен кэВ (рисунок 29а, б) основная часть энергии выделяется вблизи входной поверхности. Небольшой пробег электронов и интенсивное множественное рассеяние приводят к их быстрому торможению и расширению области взаимодействия. При энергиях порядка нескольких МэВ (рисунок 29с, d) глубина проникновения возрастает, а максимум энергосвечения смещается в объём слоя. При этом распределение становится более протяжённым вдоль направления движения частиц.

При энергии 8,2 МэВ (рисунок 29е) распределение энергосвечения приобретает выражено неоднородный характер. Часть электронов сохраняет направленное движение, после чего возникают области повышенной плотности энергосвечения из-за рассеяния на большие углы и интенсивными потерями. При большем росте энергии до десятков МэВ (рисунок 29f) длина свободного пробега сравнивается с толщиной слоя. Поэтому большая доля электронов проходит через поглотитель с малым взаимодействием. А энергосвечение концентрируется вдоль линии пролета первичного пучка и формирует узкую протяжённую область.

Первичные электроны

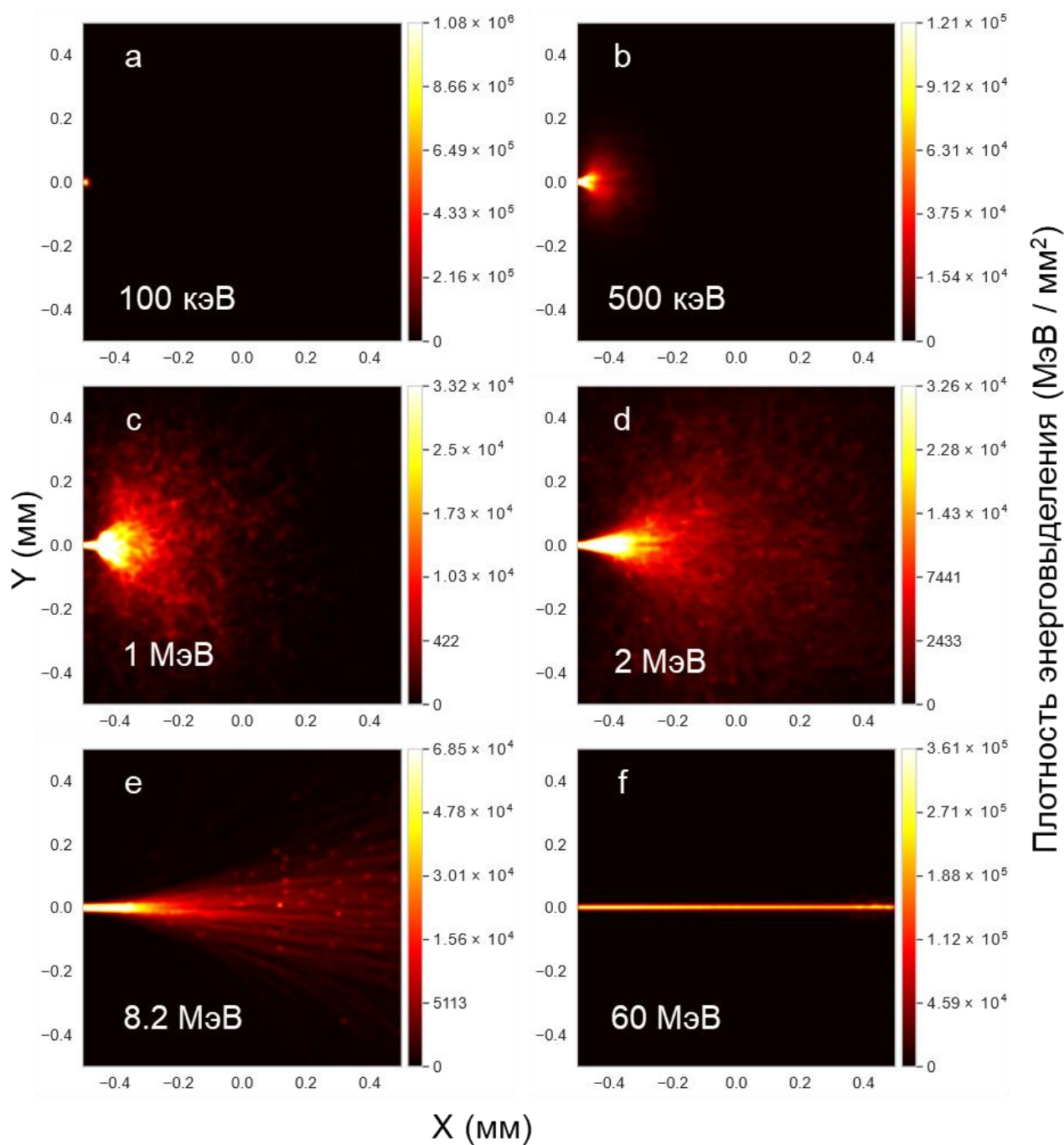


Рисунок 29 - Тепловая карта распределения энерговыведения первичными электронами в MAPbI₃ толщиной 1 мм при энергиях излучения.

a - 0,1 МэВ, b - 0,5 МэВ, c - 1 МэВ, d - 2 МэВ, e - 8,2 МэВ, f - 60 МэВ

При высоких энергиях первичных электронов прямое энерговыведение становится более узким и вытянутым вдоль направления пучка, однако полная область радиационного воздействия остается шире за счет вторичных частиц.

Их пространственное распределение при электронном облучении MAPbI_3 представлено на рисунке 30.

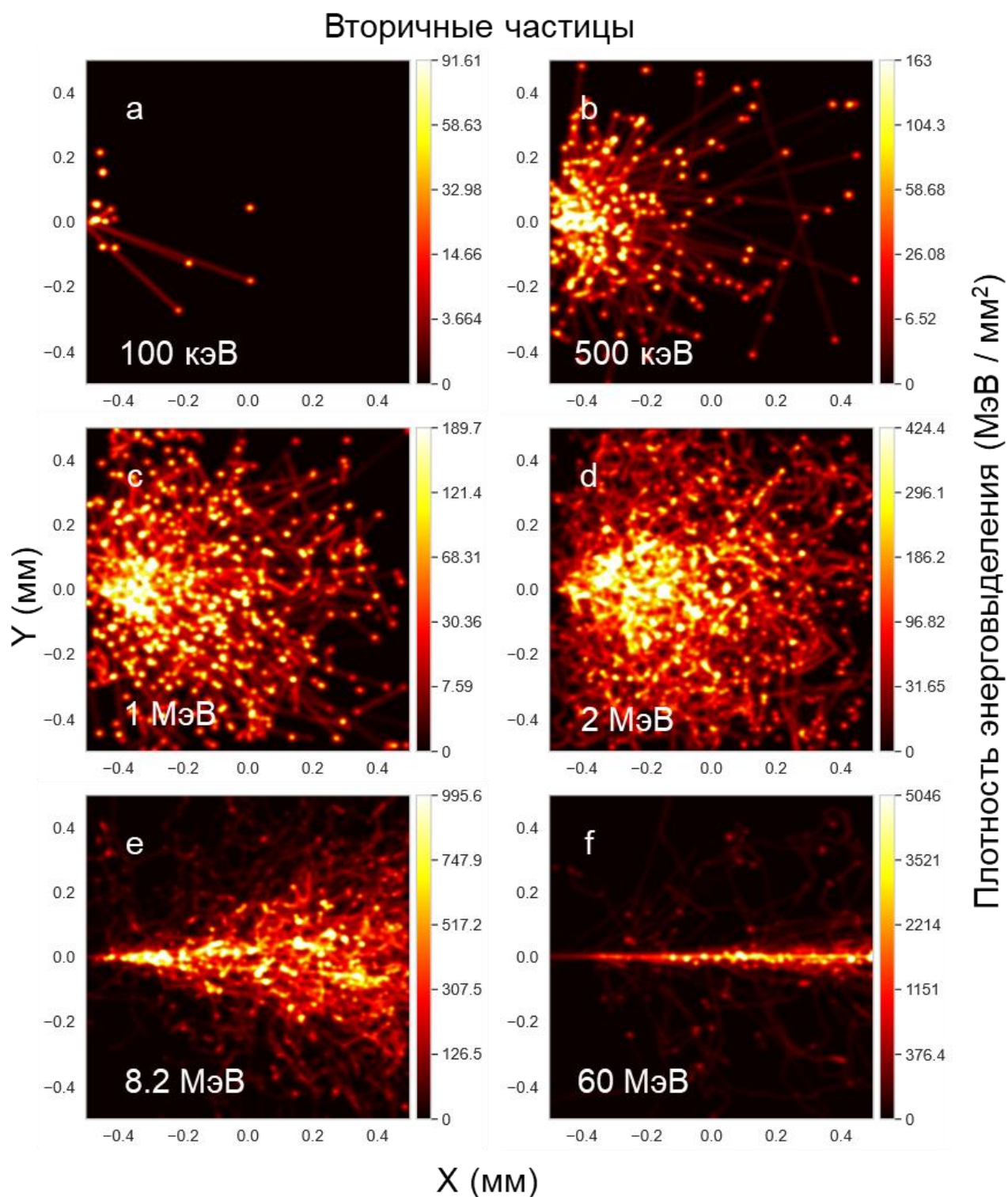


Рисунок 30 - Тепловая карта распределения энерговыведения вторичными частицами в MAPbI_3 толщиной 1 мм при энергиях изучения.

a - 0,1 МэВ, b - 0,5 МэВ, c - 1 МэВ, d - 2 МэВ, e - 8,2 МэВ, f - 60 МэВ

При низких энергиях (рисунок 30а) они формируют локальные очаги энерговыведения вблизи места входа. При 0,5 МэВ (рисунок 30б) увеличиваются латеральный разлет и глубина проникновения вторичных частиц. В диапазоне же единиц МэВ (рисунок 31с и d) появляется пространственная неоднородная структура энерговыведения, которая вовлекает значительную область слоя.

При энергии 8,2 МэВ (рисунок 30е) энерговыведение вторичных частиц распространяется глубже и приобретает конусообразный характер. Что также отражает увеличение пробегов частиц и развитие каскадов. В высокоэнергетическом режиме (рисунок 30f) вклад вторичных частиц сосредотачивается вблизи линии пролета первичных электронов. Сохраняет поперечное уширение, расширяет область возможного радиационно-индуцированного дефектообразования.

В диапазоне энергий электронов 0,1-60 МэВ суммарное энерговыведение в слое MAPbI_3 толщиной 1 мм определяется преимущественно первичными электронами. Для 10^4 первичных электронов с энергией 100 кэВ энерговыведение от первичных и вторичных частиц составляет 668,41 и 0,91 МэВ (99,86 % и 0,14 % от интегрального энерговыведения).

При 8,2 МэВ эти значения равны 5283,92 и 230,57 МэВ (95,82 % и 4,18 %), а при 60 МэВ составляют 5196,43 и 244,82 МэВ (95,50 % и 4,50 %). С ростом энергии падающих электронов относительная роль вторичных частиц возрастает. Отношение суммарного энерговыведения первичных электронов к суммарному энерговыведению вторичных частиц уменьшается от 736,95 при 100 кэВ до 22,92 при 8,2 МэВ и 21,23 при 60 МэВ.

Максимальное локальное выделение энергии также формируется налетающим пучком электронов. Для первичных электронов значения 135,02 МэВ для области радиусом 0,01 мм при энергии электронов 0,1 МэВ, 119,68 МэВ для области радиусом 0,033 мм при 8,2 МэВ, 9,42 МэВ для области

радиусом 0,01 мм при 60 МэВ. Для вторичных частиц соответствующие значения равны 0,142 МэВ, 2,461 МэВ и 2,467 МэВ.

При оценке теплоемкости по закону Дюлонга-Пти [127] локальный нагрев для областей максимального энерговыведения от первичных электронов составляет примерно $3,43 \times 10^{-5}$ К, $2,79 \times 10^{-6}$ К и $2,39 \times 10^{-6}$ К, соответственно, от вторичных частиц - $3,61 \times 10^{-8}$ К, $5,74 \times 10^{-8}$ К и $6,27 \times 10^{-7}$ К.

Приведенные оценки получены для модельного потока электронов. В реальных условиях электронного облучения режим воздействия определяется типом ускорителя. Для наносекундных ускорителей серии УРТ облучение имеет импульсно-периодический характер (флюенсы электронов порядка $10^{12} \div 10^{13}$ см⁻²) [144, 145]. В случае линейных ускорителей типа УЭЛР-10 флюенс определяется мощностью пучка, шириной сканирования, скоростью перемещения образца и временем облучения. В таких условиях он может достигать $10^{14} \div 10^{15}$ см⁻² и набираться в циклическом режиме, включая паузы для ограничения нагрева образца [101, 146].

При линейном масштабировании этих величин к реальным потокам, которые соответствуют ускорительным установкам и в предельном адиабатическом приближении (без учета теплопереноса и охлаждения) локальное приращение температуры может достигать порядка $10^3 \div 10^4$ К для импульсных ускорителей серии УРТ и $10^4 \div 10^5$ К для линейных ускорителей УЭЛР-10. Эти значения не означают температуру для всего образца, а лишь отражают оценку кратковременного перегрева отдельных областей с максимальной плотностью энерговыведения. В реальных же условиях столь высокий нагрев не реализуется из-за конечной длительности импульсов, сканирующей развертки пучка, теплоотвода через подложку и применения специальных режимов охлаждения.

В сравнении с γ -облучением, где энерговыведение в перовските определяется вторичными частицами, при электронном облучении основной вклад остается за самим бомбардирующими электронами. А вторичные частицы расширяют область этого воздействия. С ростом энергии

увеличиваются пробеги частиц и развиваются каскады вторичных электронов, распространяющиеся как вдоль направления пучка, так и в поперечном направлении.

Этот вывод важен не только для анализа локального нагрева, но и для последующего сопоставления различных составов $APbI_3$, поскольку изменение А-катиона может влиять на характер поглощения энергии в веществе.

Для количественной оценки влияния состава перовскита на процессы поглощения энергии при электронном облучении были проанализированы зависимости энерговыведения первичных и вторичных частиц в соединениях $APbI_3$ при различных энергиях падающих электронов (рисунок 31).

Характер энергетических зависимостей для всех исследованных составов оказывается близким. Влияние А-катиона на суммарное поглощение энергии носит умеренный характер. Самый высокий уровень выделенной энергии наблюдается для цезиевых перовскитов. Что связано с их более высоким Z_{eff} . Для гибридных составов с МА и FA различия менее выражены.

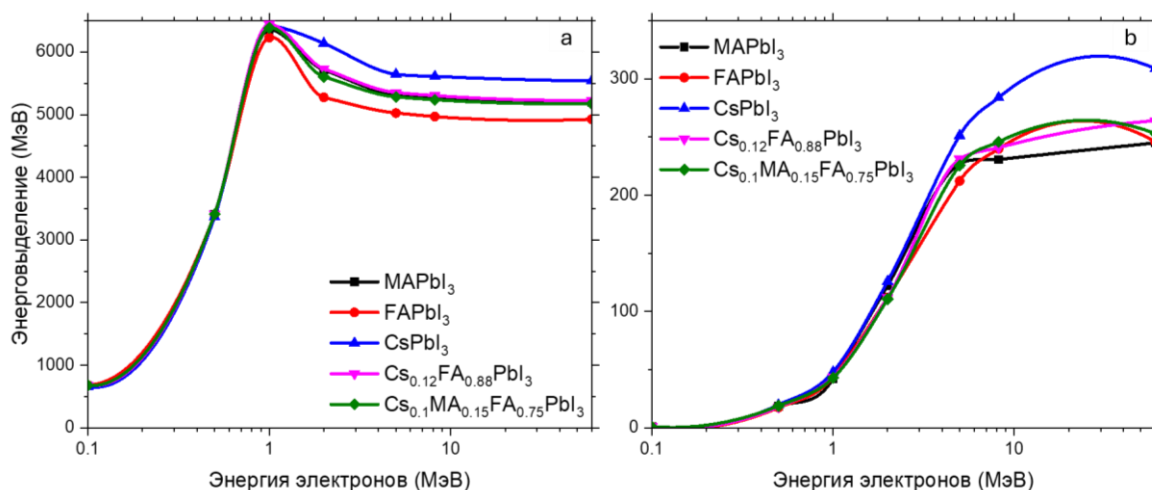


Рисунок 31 - Зависимости энерговыведения первичных (а) и вторичных (b) частиц в перовскитах при облучении электронами

При облучении электронами характер взаимодействия с определяется преимущественно энергией падающих электронов и толщиной слоя. Различия в составе влияют плотность материала, эффективный атомный номер и

особенности пространственного распределения поглощённой энергии. В структуре реального устройства (рис. 20) энерговыделение может выходить за пределы перовскитного слоя и распространяться на соседние функциональные слои. Особенно заметно это при средних и высоких энергиях электронов, когда увеличение их пробега сопровождается формированием развитых вторичных каскадов.

Полученные расчётные данные показывают, что воздействие ускоренных электронов связано не только с локальным энерговыделением, но и с изменением химического состояния материала. Поэтому можно ожидать изменений в органической и неорганической подсистемах APbI_3 . Для проверки этого были проанализированы спектры РФЭС перовскитов после облучения.

4.4 Сопоставление результатов моделирования электронного облучения APbI_3 с данными РФЭС

Изменения локальной атомной и электронной структуры перовскитов APbI_3 после электронного облучения были исследованы методом РФЭС. В отличие от γ -облучения, где энерговклад в материале формируется преимущественно вторичными электронами, при электронном воздействии существенную роль играет сам первичный пучок. Поэтому наблюдаемые изменения РФЭС спектров следует рассматривать как результат радиационно-индуцированной перестройки материала, в том числе связанной с более выраженной ударной составляющей.

Для MAPbI_3 электронное облучение вызывает изменения как органического катиона, так и свинцово-йодидного каркаса (рисунок 32). Уширение линии C 1s и рост низкоэнергетического вклада указывают на перераспределение углеродсодержащих состояний, вероятно связанное с разрушением исходных C-N связей в МА-катионе и образованием новых углеродных фрагментов. Аналогичная логика интерпретации использовалась ранее при анализе фото-, термо- и радиационно-индуцированной деградации APbX_3 по данным РФЭС [147].

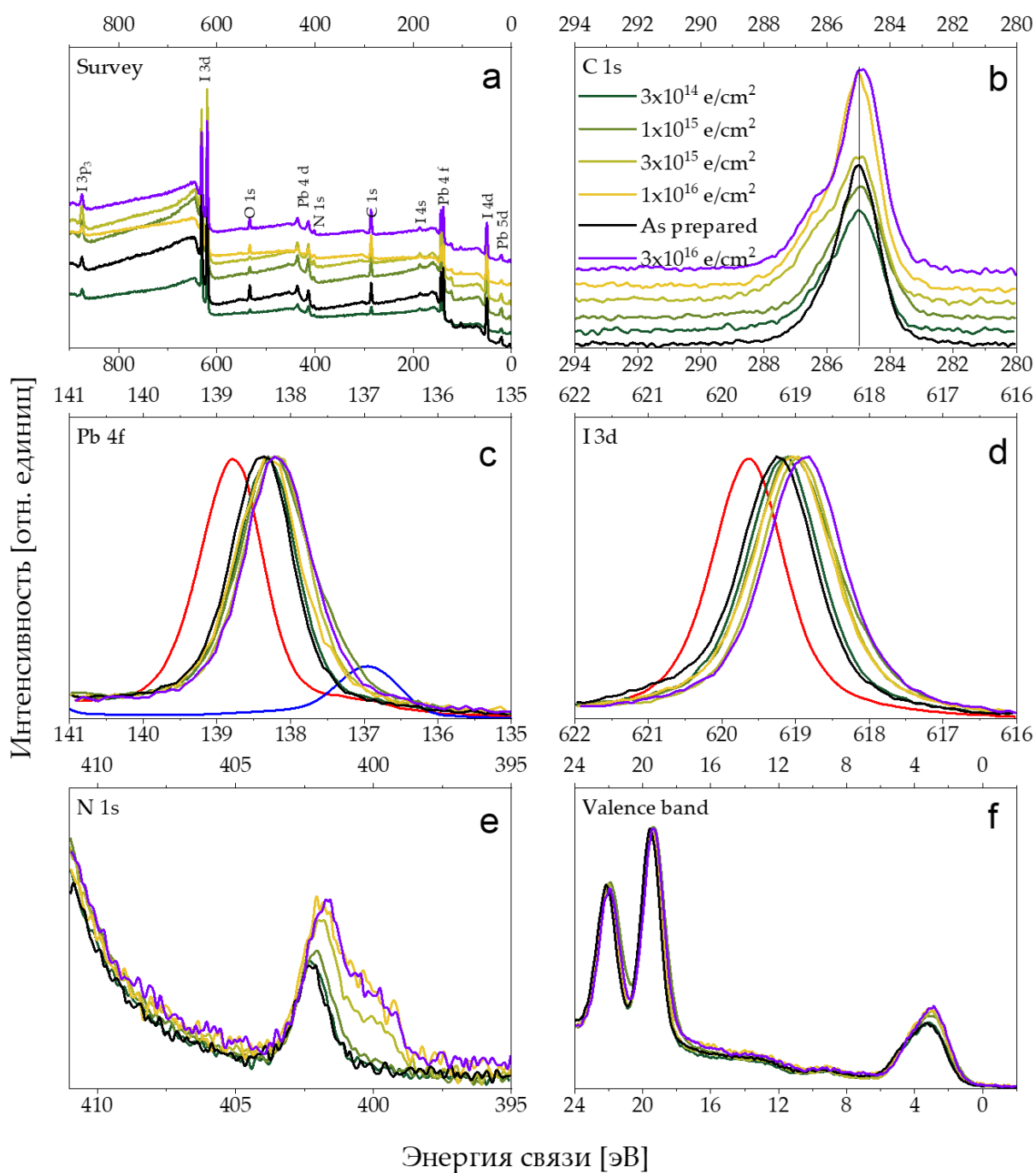


Рисунок 32 - РФЭС спектры MAPbI_3 после электронного облучения. (а) обзорные спектры, (b) $\text{C } 1s$, (c) $\text{Pb } 4f_{7/2}$, (d) $\text{I } 3d_{5/2}$, (e) $\text{N } 1s$, (f) валентная полоса

В спектре $\text{Pb } 4f$ (рисунок 32с) для MAPbI_3 заметно возрастает вклад низкоэнергетической области, расположенной вблизи положения, характерного для более восстановленных состояний свинца. Такое изменение может свидетельствовать о нарушении Pb-I окружения, появлении недокоординированного свинца $[\text{Pb}^{2+}\text{I}_5]$.

Отметим отсутствие вклада от металлического свинца. В спектре I 3d (рисунок 32d) одновременно наблюдается изменение положения в сторону меньших энергий связи, что указывает на перестройку химического окружения йода. Совместная эволюция спектров свинца и йода говорят о вовлечении неорганического каркаса в радиационно-индуцированные процессы, а не только о повреждении органического катиона.

Наиболее заметные изменения наблюдаются в области N 1s (рисунок 32e). С ростом потока частиц увеличивается интенсивность линии относительно линии Pb 4d, линия спектра уширяется и появляется дополнительный низкоэнергетический вклад. Такое поведение соответствует накоплению на поверхности азотсодержащих продуктов радиационного изменения метиламмония и появлению новых локальных состояний азота.

Валентная же зона (рисунок 32f) изменяется слабее, чем спектры остовных уровней. В исследованном диапазоне флюенсов облучение приводит к локальной и поверхностной перестройке материала без резкого разрушения общей структуры заполненных электронных состояний.

Количественные изменения состава на поверхности представлены на рисунке 33. Для MAPbI_3 соотношение I к Pb (рисунок 33a) остается стабильным во всем диапазоне, несмотря на выраженную динамику спектров свинца и йода. Одновременно соотношение N к Pb (рисунок 33b) возрастает. Это тоже согласуется с изменениями N 1s и указывает на миграцию продуктов разложения катиона к поверхности. Схожий подход к интерпретации роста концентрации N к Pb и изменений N 1s использовался для анализа деградации гибридных перовскитов в работах по РФЭС [47, 139, 147].

Таким образом при облучении MAPbI_3 электронами наблюдается формирование йодных вакансий и комплексных йодид ионов, а также радиационно-индуцированное разрушение и сшивка органических катионов.

Для FAPbI_3 зависимости I/Pb и N/Pb имеют немонотонный характер, что указывает на конкуренцию радиационно-индуцированной перестройки поверхности, миграции продуктов преобразования FA-катиона и

последующего накоплению деградационных изменений при высоких флюенсах.

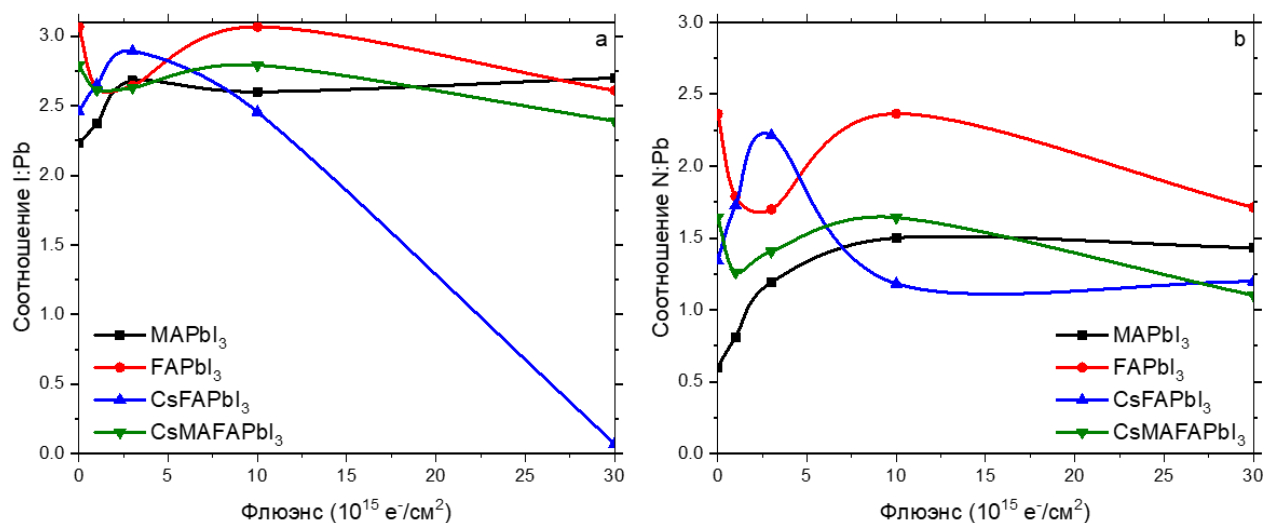


Рисунок 33 - Изменение соотношений I к Pb и N к Pb в перовскитах в зависимости от флюенса электронов

Для CsFAPbI₃ отношение йода к свинцу уменьшается, а азота к свинцу сначала растет, а затем снижается. Частичное замещение формамидиния цезием не устраняет индуцированную перестройку органической подсистемы. Но меняет характер ее проявления. Для CsMAFAPbI₃ - более сложная немонотонная эволюция соотношений. Что логично, поскольку состав содержит оба органического катиона.

Для FAPbI₃ изменения (рисунок 34) выражены слабее, чем для MAPbI₃. В области C 1s (рисунок 34b) сохраняется вклад, который связан с исходным состоянием углерода в FA, а уширение линии проявляется слабо.

Изменения Pb 4f и I 3d (рисунок 34c и d) также менее выражены. Это указывает на умеренную перестройку свинцово-йодидного каркаса, азота (рисунок 34e) заметно эволюционирует с ростом флюенса, что говорит о постепенном преобразовании катиона. Валентная зона (рисунок 34f) остается близкой к исходной и заметнее изменяется только при максимальном флюенсе.

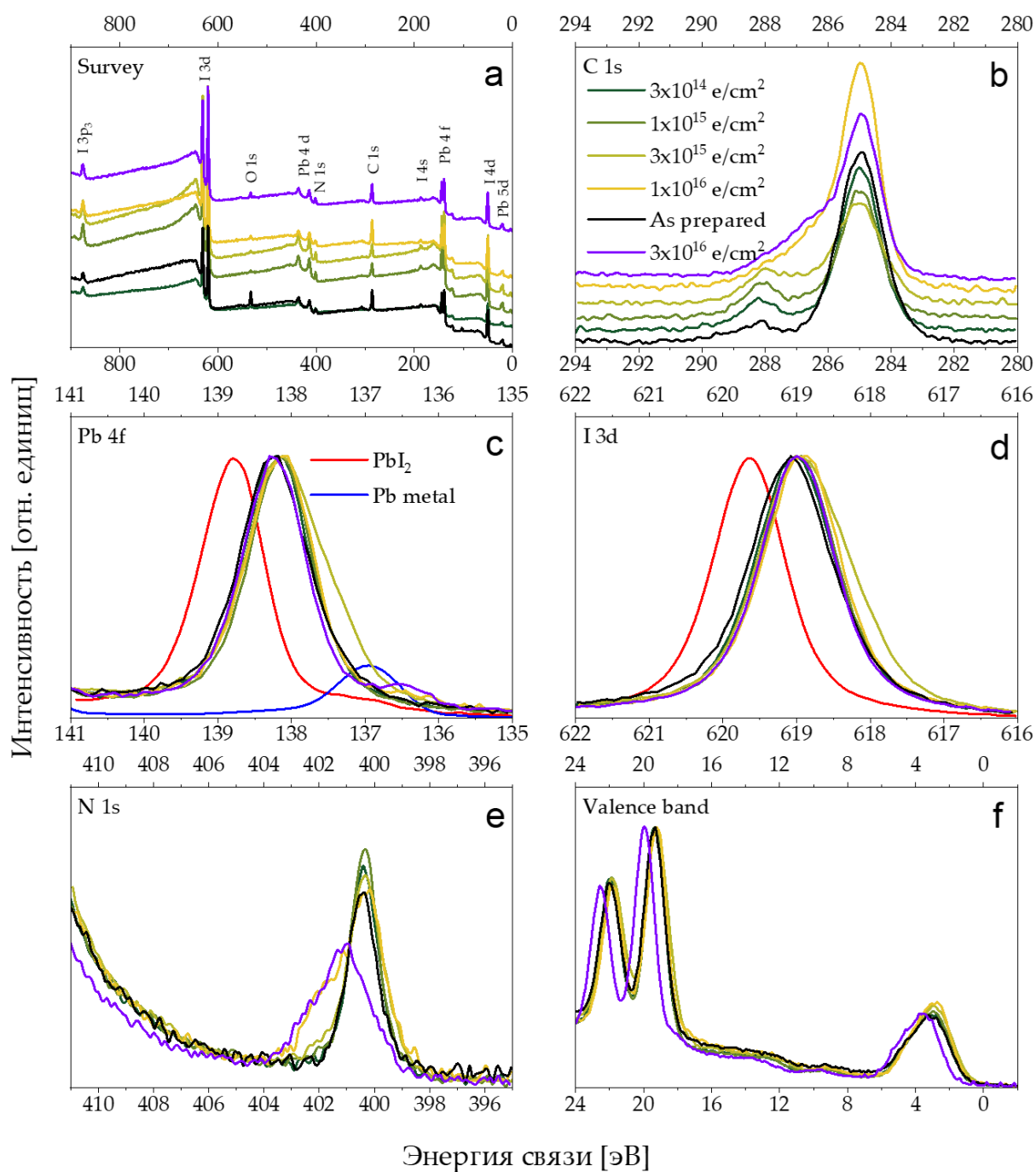


Рисунок 34 - РФЭС спектры FAPbI_3 после электронного облучения.
 (а) обзорные спектры, (b) $\text{C } 1s$, (c) $\text{Pb } 4f_{7/2}$, (d) $\text{I } 3d_{5/2}$, (e) $\text{N } 1s$, (f) валентная
 полоса

Для CsFAPbI_3 электронное облучение также приводит к изменениям органической и неорганической подсистем (рисунок 35). Отчетливо они проявляются в области азота (рисунок 35е), где интенсивность линии сначала возрастает, а затем снижается и изменяется ее форма.

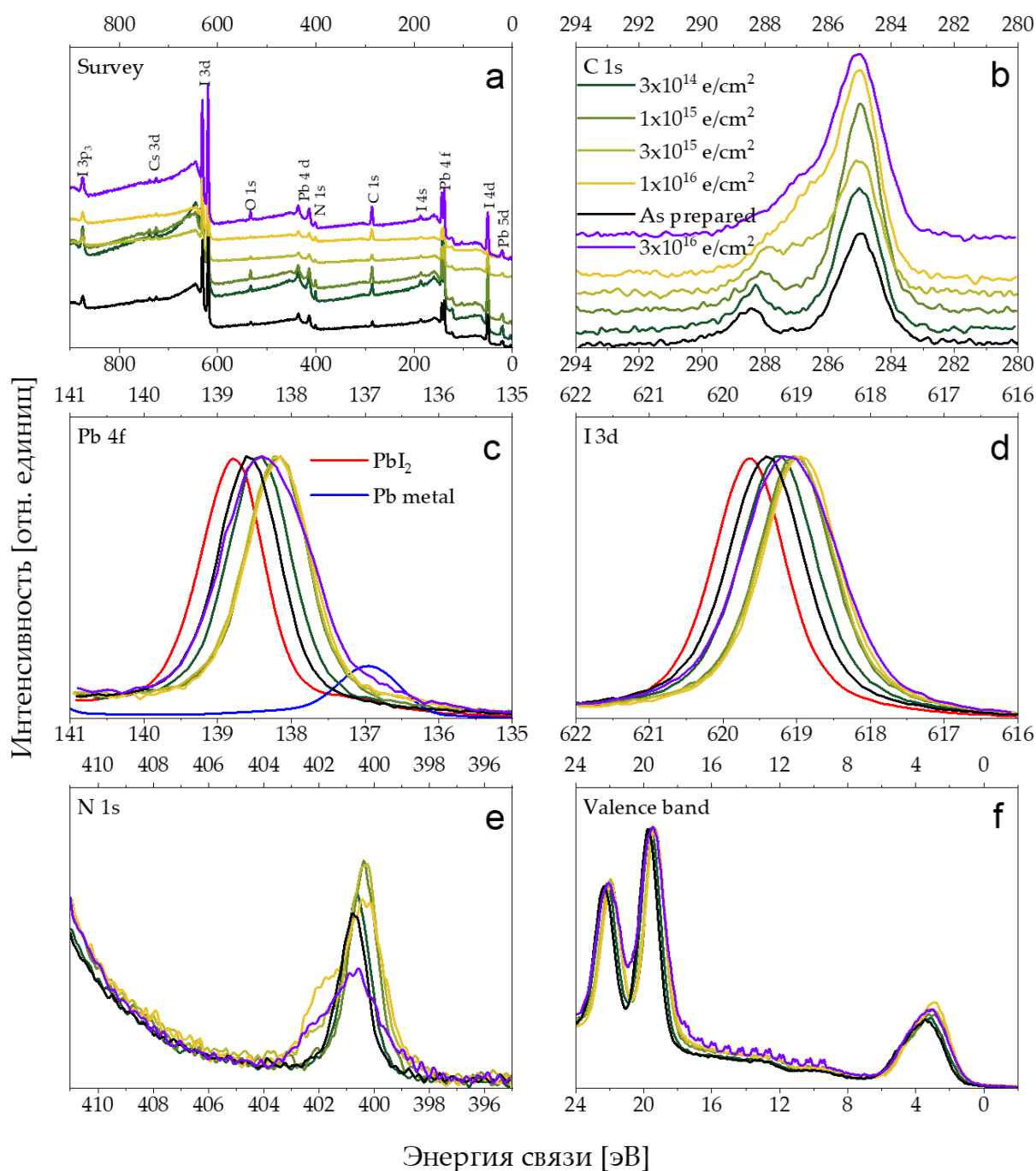


Рисунок 35 - РФЭС спектры CsFAPbI₃ после электронного облучения. (a) обзорные спектры, (b) C 1s, (c) Pb 4f_{7/2}, (d) I 3d_{5/2}, (e) N 1s, (f) валентная полоса

Это согласуется с поведением отношения азота к свинцу (рисунок 34b) и может быть связана с первоначальным накоплением продуктов разложения органики на поверхности. А затем с их дальнейшим изменением или частичным удалением из приповерхностной области. Для CsFAPbI₃ под действием электронов с энергией 8,5 МэВ ранее прямо отмечалось разложение

FA-катиона и изменение химического состава поверхностного слоя вследствие миграции продуктов распада и компонентов перовскитной решетки [22, 54, 61, 68].

Сравнение FAPbI_3 (рисунок 34) и CsFAPbI_3 (рисунок 35) показывает, что введение цезия не подавляет процессы деградации, связанные с преобразованием FA-катиона и перестройкой поверхностной области. Но по данным РФЭС наблюдается близкий тип радиационного отклика, но различается динамика поверхностных концентраций и локальных химических состояний.

Для CsMAFAPbI_3 наблюдается наиболее сложная эволюция РФЭС спектров среди рассмотренных составов (рисунок 36). Изменения углерода (рисунок 36b) отражают преобразование структурных единиц, связанных как с MA-, так и с FA-катионами. Спектр свинца (рисунок 36c) изменяется немонотонно. Что может быть связано с наложением нескольких процессов (нарушение Pb-I окружения, перераспределение локальных состояний свинца, миграцию продуктов деградации и частичное заживление дефектов из-за радиационно-индуцированной ионной подвижности). Изменения в области йода (рисунок 36d) усиливаются при высоких флюенсах (выраженная перестройка галогенидной подрешетки).

Поведение CsMAFAPbI_3 указывает на более неоднородную поверхностную динамику, которая связана с одновременным присутствием двух органических катионов и реализацией нескольких параллельных каналов химической перестройки.

При воздействии ускоренных электронов выраженной становится ударная составляющая, способствующая формированию множественных йодных вакансий и нарушению локального окружения.

Вместе с тем отсутствие резкого уменьшения отношения I к Pb при заметной перестройке спектра йода указывает, что перераспределение йода может сопровождаться не только возникновением вакансий, но и образованием комплексных йодидных форм в структуре.

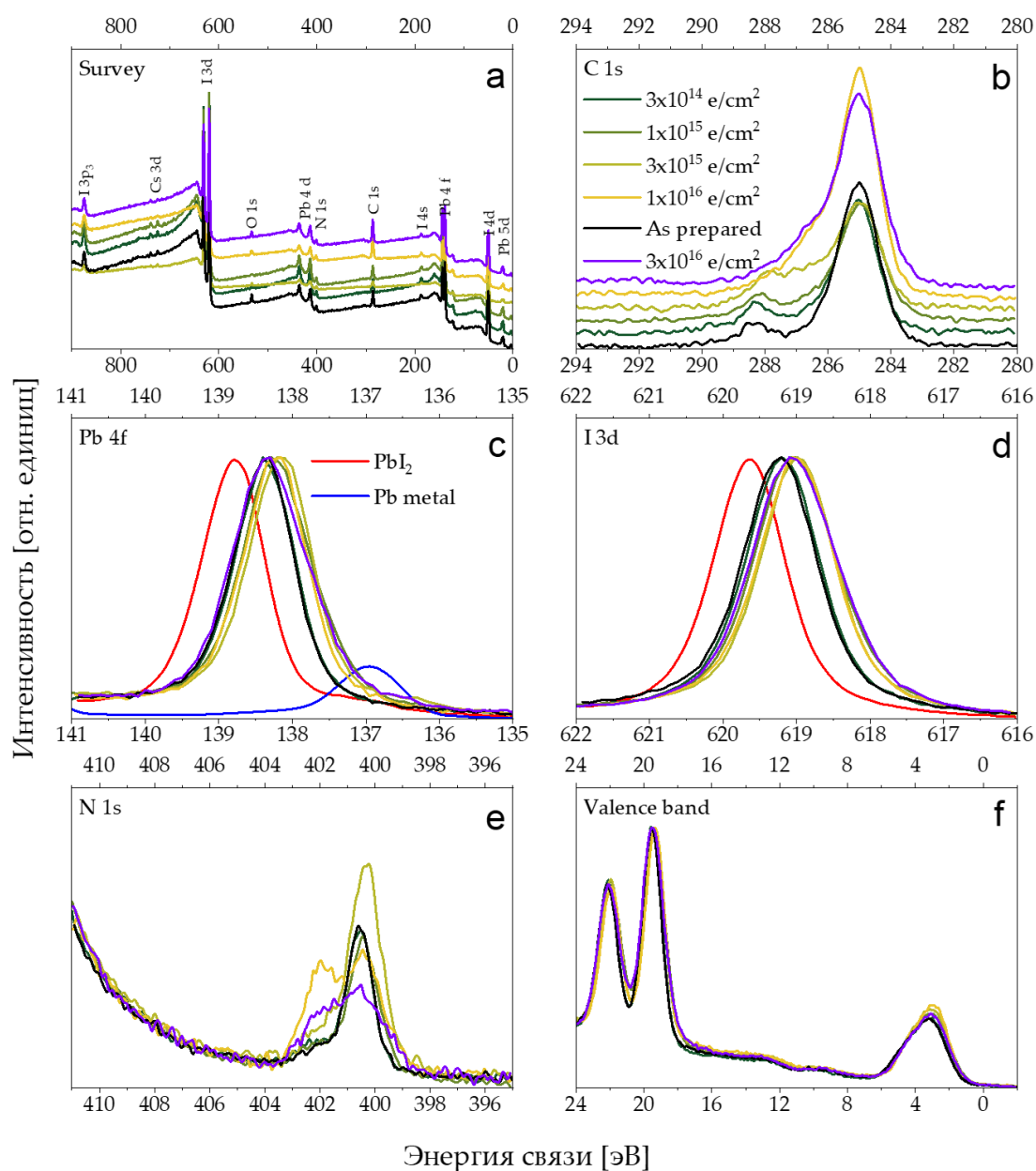


Рисунок 36 - РФЭС спектры CsMAFAPbI₃ после электронного облучения. (a) обзорные спектры, (b) C 1s, (c) Pb 4f_{7/2}, (d) I 3d_{5/2}, (e) N 1s, (f) валентная полоса

Органический катион при этом разрушается по электронно опосредованному механизму, который схож с наблюдаемым при γ -облучении, с преобразованием C-N связей, появлением новых состояний углерода и накоплением продуктов азота у поверхности. Поэтому электронное и γ -воздействия вызывают сходные изменения органической и неорганической подсистем. Но при электронном - эти явления протекают на фоне более

сильной ударной составляющей, обусловленной налетающими электронами (согласуется с моделированием).

Такой вывод согласуется с исследованиями [54, 61, 68] облучения CsFAPbI_3 и модифицированных составов, где основными признаками воздействия выступают разрушение органического катиона, миграция компонентов и перестройка поверхностного слоя.

Совместно с результатами РФЭС конечное химическое состояние приповерхностной области материала не позволяет напрямую отделить вклад химической перестройки от ударного соударения атомов. Поэтому для дополнительной оценки роли ударной составляющей электронного облучения далее рассмотрена энергетическая возможность образования подобных смещений в рамках модели Кинчина-Пиза.

4.5 Дефектообразование в перовскитах APbI_3 при облучении электронами

РФЭС показал, что облучение электронами сопровождается изменением органической подсистемы, нарушением локального Pb-I окружения и перестройкой анионной подрешетки. Эти явления могут быть связаны с ионизацией, радиолизом и передачей энергии атомам решетки при упругих столкновениях.

В отличие от фотонов, где возможность смещений описывается высокоэнергетическими рожденными электронами, при электронном воздействии необходим учет также и первичных частиц. Это позволяет определить энергии ударного механизма, которые могут участвовать в формировании вакансий и локальном разупорядочении окружения, наблюдаемом по РФЭС.

Пространственные распределения событий и энергосвечения показывают, что энергия поглощается атомами перовскитной решетки как от первичных электронов, так и от вторичных частиц. В упругих соударениях

электроны способны передавать атомам решетки энергию, сравнимую с пороговыми энергиями смещений.

Для дальнейших расчетов были использованы характерные энергии первичных электронов 0,5, 2, 10 и 60 МэВ (ускорители частиц), а также энергетический спектр вторичных заряженных частиц из моделирования. Для энергий 0,5 и 2 МэВ учитывались вторичные электроны, тогда как для 10 и 60 МэВ дополнительно рассматривались позитроны. В качестве примера на рисунке 39 представлены распределения потерь энергии за шаг и кинетической энергии вторичных электронов при облучении MAPbI_3 первичными электронами с энергией 10 МэВ.

Как показывают расчеты, при электронном облучении характерные энергии вторичных заряженных частиц достигают сотен кэВ, единиц МэВ, а в высокоэнергетическом режиме и десятков МэВ (рисунок 37b). Это указывает на возможность передачи атомам перовскитной решетки энергии, превышающей пороговые значения смещения.

Для количественной оценки этой возможности далее рассчитывалась максимальная энергия E_{max} , передаваемая электронами атомам I, Pb и Cs при упругих столкновениях. Используя максимальные значения их энергий, далее была выполнена оценка максимальной энергии, передаваемой атомам перовскитов (рисунок 38).

При электронном облучении энергетическая возможность смещения атомов I и Pb возникает уже для первичных электронов с энергией порядка 0,5 МэВ. С увеличением энергии падающих частиц максимально передаваемая энергия быстро возрастает, что создает условия для множественных смещений в неорганическом каркасе перовскита. Для атомов H, C и N передаваемая энергия также превышает характерные пороговые значения, однако в данном случае такие оценки следует рассматривать как указание на возможность разрушения органических катионов, а не как прямой расчет устойчивых дефектов.

Наиболее энергичные вторичные электроны также могут вносить вклад в ударное дефектообразование. Уже при энергии первичного пучка 0,5 МэВ в MAPbI_3 и FAPbI_3 они способны передавать атомам йода энергию, близкую к порогу смещения или превышающую его.

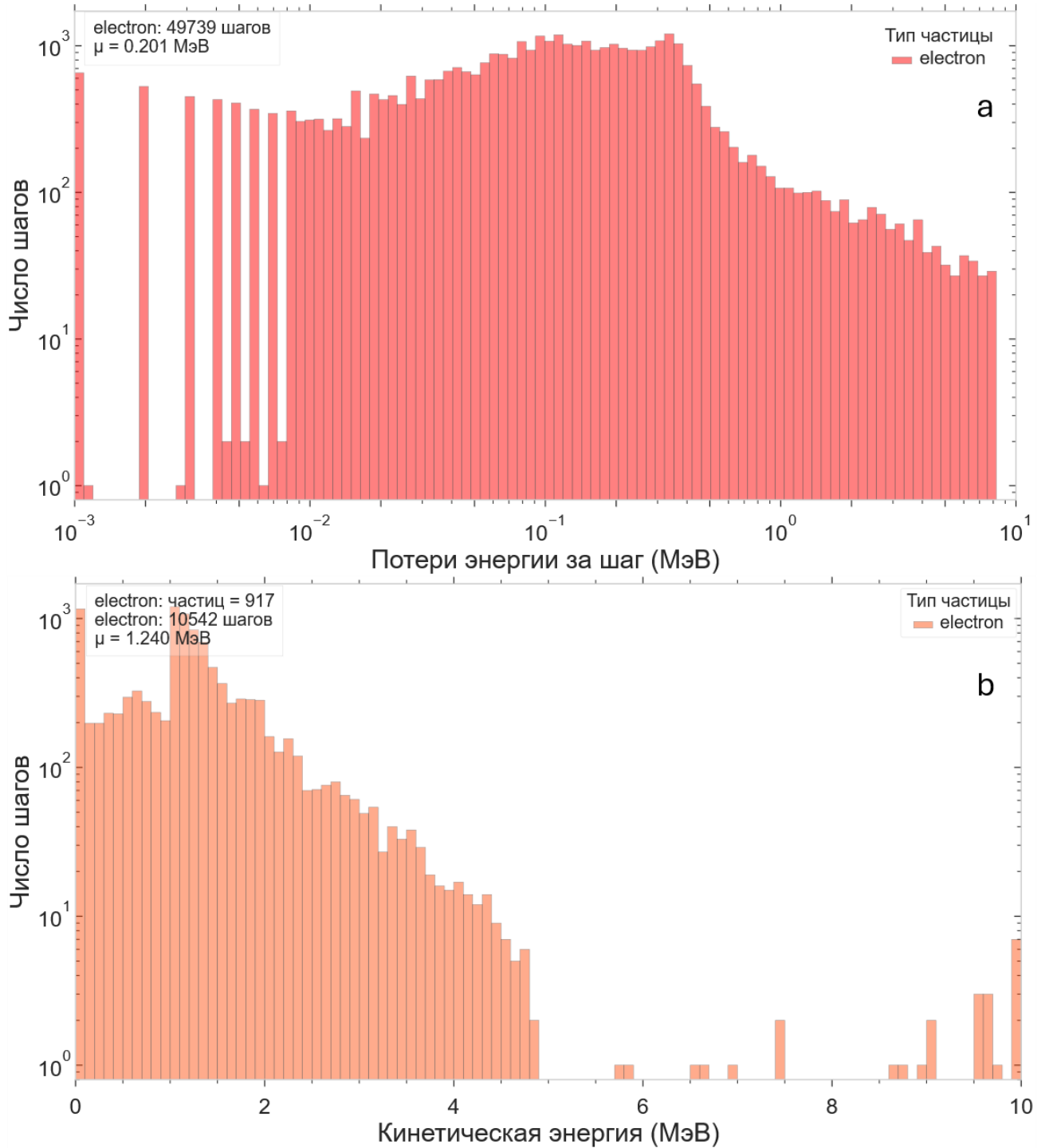


Рисунок 37 - Распределение потерь энергии первичных электронов (a) и кинетической энергии вторичных электронов (b) в MAPbI_3 при энергии электронного облучения 10 МэВ

При 2 МэВ и выше этот вклад становится более выраженным, а в диапазоне 10-60 МэВ высокоэнергетические вторичные электроны могут инициировать смещения атомов I, Pb и Cs.

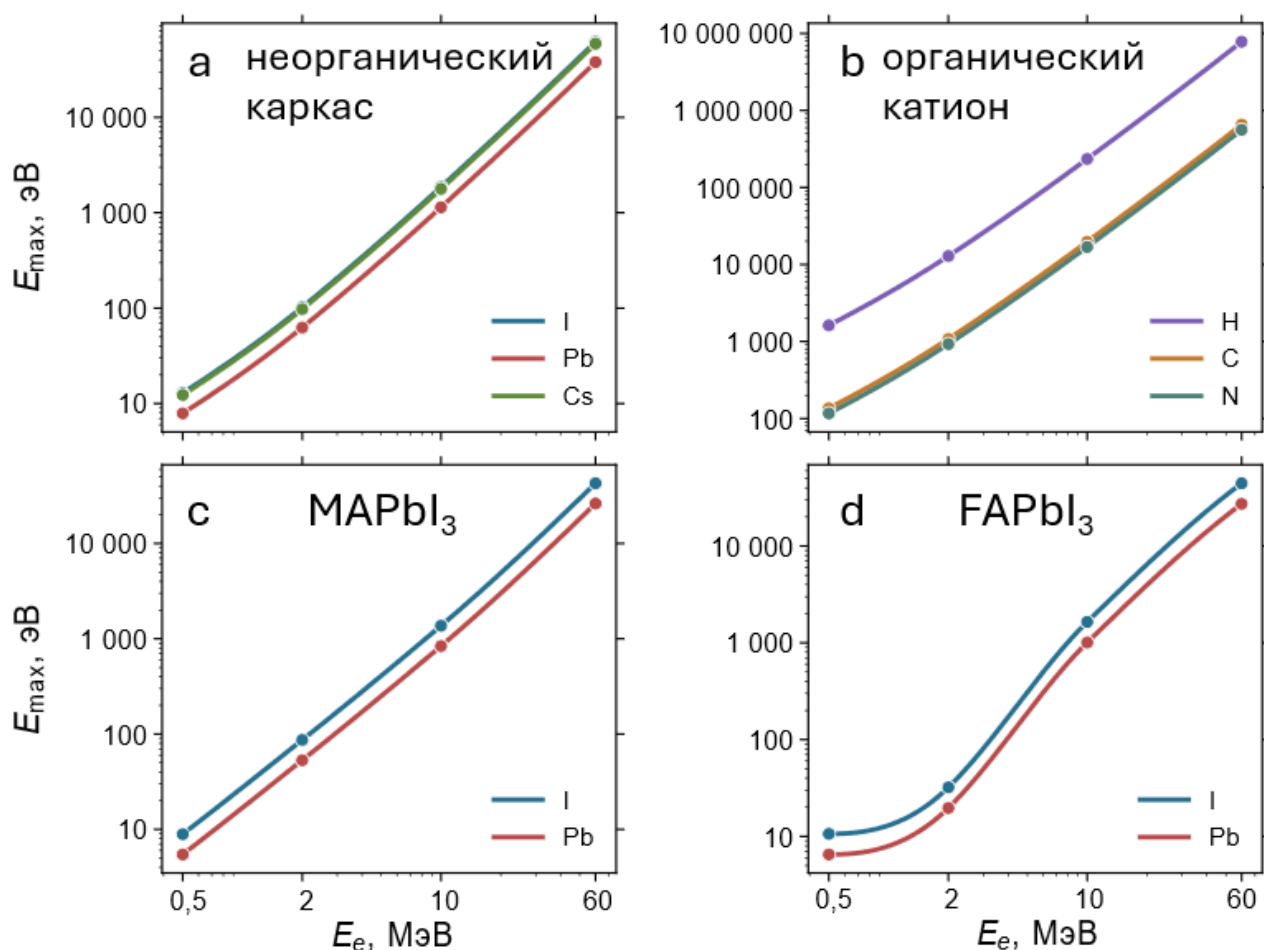


Рисунок 38 - Максимальная энергия, передаваемая атомам перовскитов первичными (a, b) и вторичными (c, d) электронами

Для сопоставления различных составов и энергий электронов далее была использована модель Кинчина-Пиза, позволяющая оценить не реальное число устойчивых дефектов, а относительную способность первичных и вторичных заряженных частиц инициировать атомные смещения (рисунок 39).

При энергии первичных электронов 0,5 МэВ становится энергетически возможным образование йодных вакансий в MAPbI_3 и FAPbI_3 , а для FAPbI_3 также смещение атомов Pb. При 2 МэВ и выше значения N_d быстро возрастают, что соответствует переходу к режиму множественного ударного дефектообразования.

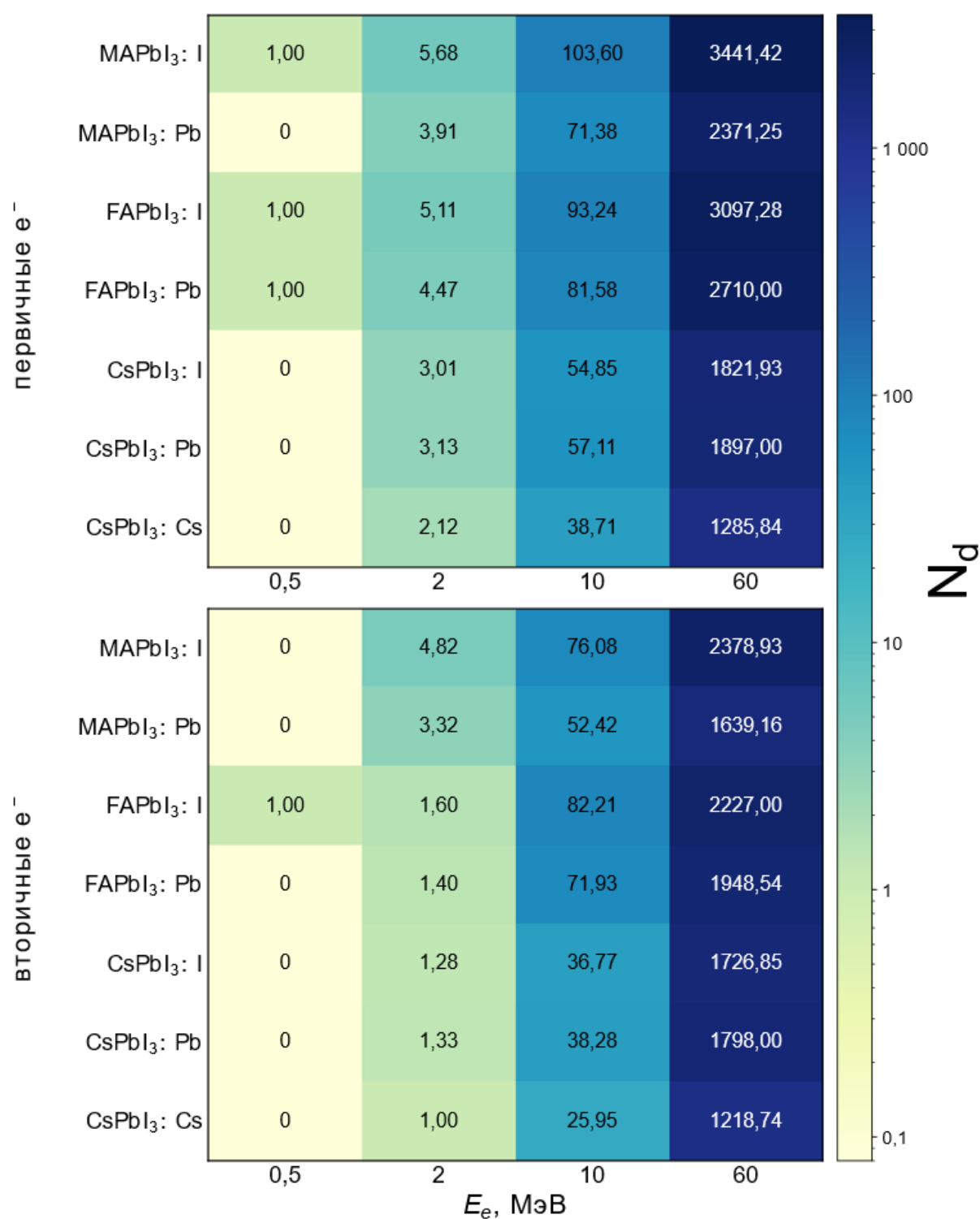


Рисунок 39 - Оценка числа первичных смещений по модели Кинчина-Пиза для одного первичного и вторичного электрона при максимальной передаче энергии атому

Для CsPbI₃ вследствие более высоких пороговых энергий смещения значения N_d несколько ниже, однако уже при 2 МэВ канал образования дефектов I, Pb и Cs становится открытым.

Приведенные значения показывают не полное число дефектов в образце, а лишь энергетическую возможность смещения для одной частицы. Реальное количество дефектов определяется флюенсом электронов, числом вторичных частиц, их энергетическим спектром, пространственной картиной поглощения энергии, а также последующей рекомбинацией и релаксацией структуры.

Поэтому при облучении ускоренными электронами первичный пучок может выступать основным источником ударного дефектообразования уже при сотнях кэВ. А наиболее энергичные вторичные заряженные частицы дополнительно расширяют область такого воздействия и увеличивают вероятность смещений при энергиях единиц-десятков МэВ.

Самым чувствительным элементом жесткого каркаса остается (возможность смещения возникает раньше, чем для более тяжелых ядер). Что согласуется с РФЭС, где изменения спектров йода и свинца указывают на перестройку галогенидной подрешетки и нарушение локального Рb-I окружения.

4.6 Выводы к четвертой главе

1. Моделирование показывает, что при облучении электронами APbI_3 основная часть выделенной энергии формируется за счет первичного пучка. Тогда как вторичные частицы усиливают неоднородность и пространственное уширение воздействия. В отличие от облучения фотонами, где повреждения связаны со вторичным каскадом, при электронном сами первичные частицы становятся источником локального энерговыделения.

2. С увеличением энергии электронов поглощение энергии становится более объемным и неоднородным. Для 10^4 первичных электронов в MAPbI_3 1 мм при энергиях 0,1, 8,2 и 60 МэВ он составляет 0,91, 230,57 и 244,82 МэВ (0,14, 4,18 и 4,50 % суммарного поглощения энергии). Они также сохраняют основной вклад (668,41, 5283,92 и 5196,43 МэВ). А перераспределение энергии сопровождается появлением локальных

максимумов в слое и расширением области совместного проявления ионизационных и неионизационных каналов повреждения.

3. По модели Кинчина-Пиза ударное смещение атомов становится энергетически возможным для первичного пучка электронов с энергией сотен кэВ, а при единицах-десятках МэВ реализуется режим множественного дефектообразования. Наиболее вероятным представляется появление вакансий йода. Высокоэнергетическая часть рожденных электронов увеличивают число смещений атомов и пространственный масштаб повреждений. Наличие выраженной ударной составляющей получает подтверждение по РФЭС. При этом признаки перестройки Рb-I окружения и формирования йодных дефектов проявляются отчетливее, чем при γ -облучении.

4. Сравнение результатов моделирования с данными РФЭС показывает, что облучение электронами вызывает сочетание двух типов изменений. Ионизационные процессы способствуют преобразованию катионов МА и FA и миграции продуктов к поверхности. Одновременно с этим возможность ударных смещений согласуется с изменениями Рb 4f и I 3d, которые указывают на нарушение локального Рb-I окружения, образование вакансий йода и выраженную перестройку неорганического каркаса нежелеза под γ -облучением.

5 РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ И МЕХАНИЗМЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭНЕРГИИ В ПЕРОВСКИТАХ APbI_3 ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПРОТОНАМИ

Процессы, возникающие в материалах при протонном облучении, существенно отличаются от процессов при воздействии γ -квантов и электронов. Поэтому их моделировали с помощью расчетов в SRIM и Geant4. В SRIM моделировали процессы, где протоны считались ионами водорода. После этого Geant4 применялся для более полного анализа процессов в электронной и ядерной подсистемах. Анализ включал эффекты, которые не учитываются в SRIM. Для проверки моделирования данные РФЭС выявили изменения химического состояния элементов перовскита после облучения протонами.

5.1 Закономерности отклика перовскитов APbI_3 при облучении протонами

Протонное облучение перовскитов сочетает ионизационные потери, ядерные взаимодействия и образование атомов отдачи. Протоны эффективно передают импульс атомам решетки, поэтому наряду с возбуждением электронной подсистемы могут вызывать ударные смещения атомов, локальные каскады повреждений и области повышенной ионизации.

При низких энергиях роль играют ионизация и упругое рассеяние [26], с ростом энергии возрастает вероятность ядерных процессов (p,n) , (p,p) , (p,γ) , (p,α) , (p,d) и др. Реакции (p,n) , как правило, имеют пороги выше 0,8-3 МэВ, а при превышении кулоновского барьера заметнее проявляются упругие и неупругие ядерные процессы [26, 61, 140, 148]. Часть энергии протонов расходуется на нагрев материала. В области низких энергий локализованное энерговыделение может запускать термостимулированные процессы. А с ростом энергии возрастает вклад атомов отдачи, а потери на нагрев снижаются. Для протонов с энергией 18 МэВ и выше тепловой эффект становится пренебрежимо малым, несмотря на генерацию сопоставимого числа точечных дефектов [26].

Сравнение суммарных потерь энергии, ионизационных потерь и NIEL приведено на рисунке 40.

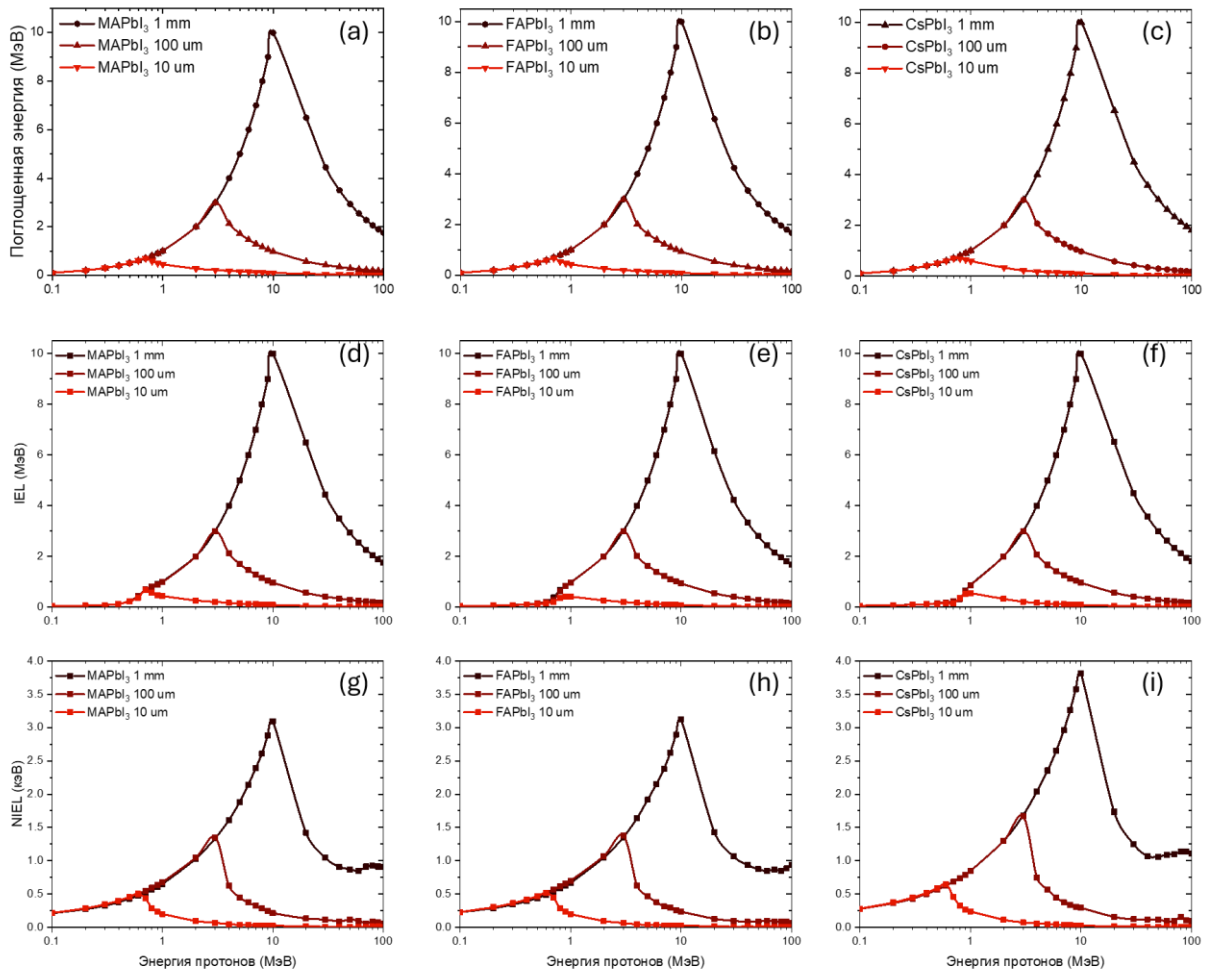


Рисунок 40 - Затрачиваемая энергия (a, b, c), потеря на ионизацию (d, e, f), и NIEL (g, h, i) для MAPbI₃ (a, d, g), FAPbI₃ (b, e, h) и CsPbI₃ (c, f, i)

Для трех составов наблюдается похожий характер взаимодействия. В широком диапазоне энергий доминируют ионизационные потери, а NIEL остается ниже. Различия между составами имеют некоторый количественный характер. Цезиевый перовскит характеризуется более высокими значениями потерь, что может быть связано с более высоким Z_{eff} .

Так как качественный характер процессов близок, подробный анализ отдельных каналов (рисунок 41) приведен для MAPbI₃ как модельного представителя перовскитов APbI₃.

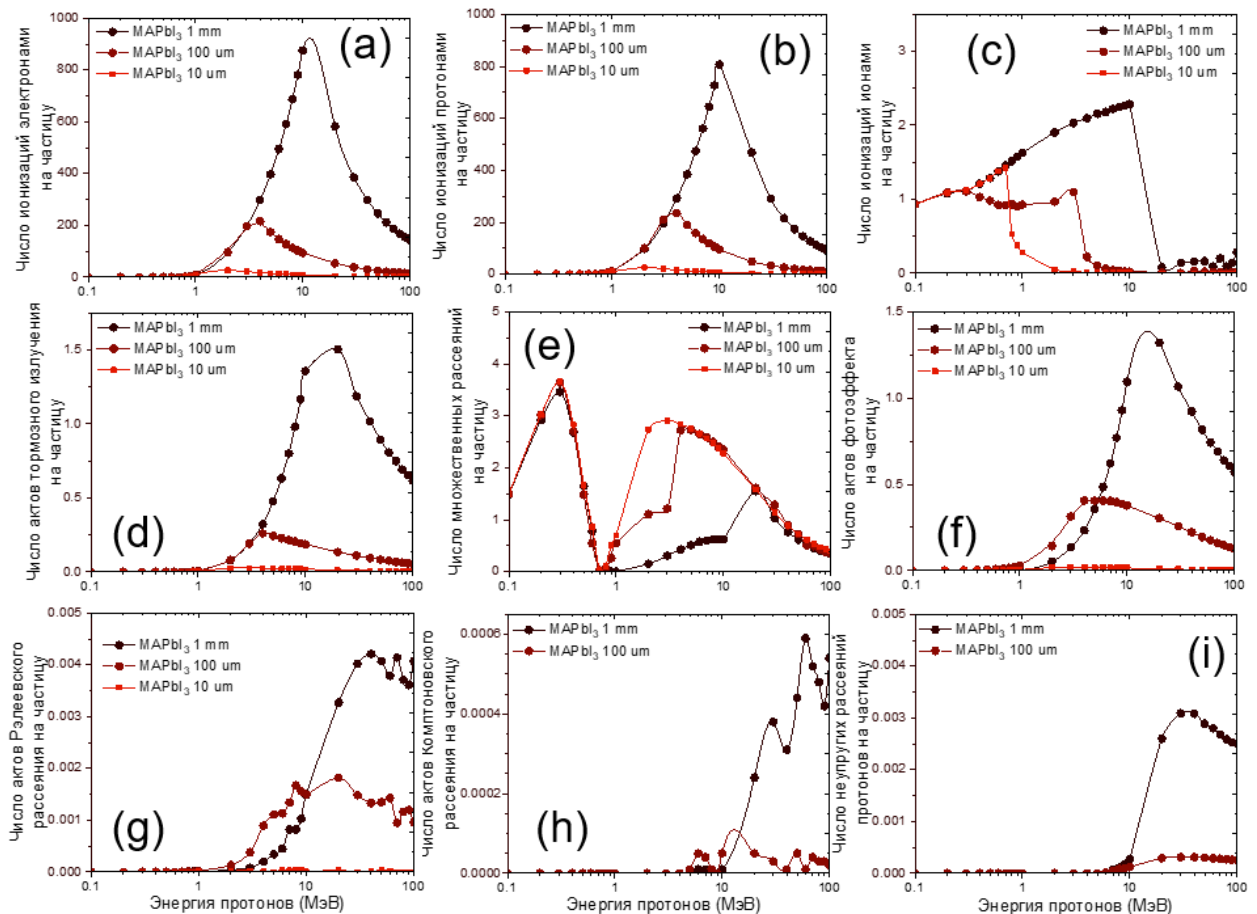


Рисунок 41 - Зависимость радиационно-индуцированных процессов в MAPbI_3 при протонном облучении для различных толщин слоя.

(a) ионизация электронами, (b) ионизация протонами, (c) ионизация атомами отдачи, (d) тормозное излучение, (e) множественное рассеяние, (f) фотоэффект, (g) Рэлеевское рассеяние, (h) Комптоновское рассеяние, (i) неупругое рассеяние протонов

Это позволяет нам рассмотреть механизмы радиационного воздействия без повтора типовых зависимостей для всех составов.

Для MAPbI_3 ионизация остается основным каналом потерь энергии. При этом ионизация атомами отдачи наблюдается практически во всем диапазоне. Что указывает на вклад ядерной подсистемы в перераспределение энергии. Движущиеся атомы отдачи могут дополнительно ионизовать окружающую среду и запускать локальные каскады повреждений.

При низких энергиях заметную роль играет множественное рассеяние, связанное с сильным отклонением траекторий при торможении протонов. С

ростом энергии растет неупругое рассеяние первичного пучка с возбуждением ядер и образованием вторичных частиц. При энергиях выше десятка МэВ формируется более сложный режим выделения энергии с ядерными взаимодействиями, рождением вторичных фотонов, а также фотоэффектом, эффектами Комптона и Рэлея.

Редкие, но энергетически значимые процессы (распады короткоживущих частиц, γ -конверсия и захват нейтронов) из-за малой статистики не представлены на рисунке 41. Но при анализе радиационной стойкости их следует учитывать. Они могут сопровождаться локальным высвобождением энергии и образованием высокоэнергетических вторичных частиц, способных формировать каскады смещений.

Дальнейший анализ был сосредоточен на пространственных картах событий выделения энергии. Они позволяют проследить, где именно в объеме материала происходит поглощение энергии, как разделяются области процессов и в каких зонах вероятно возникновение атомов отдачи и повреждений.

5.2 Трековая структура и пространственная локализация потерь энергии при облучении протонами

Пространственная структура воздействия при протонном облучении формируется за счет ионизационных и неионизационных потерь, ядерных реакций, создании вторичных электронов и атомов отдачи. В отличие от γ -квантов и электронов, протоны обладают большей массой и способны передавать импульс атомам решетки. А это может определять локализацию энерговыделения и возможность каскадного повреждения.

Распределение энерговыделения первичными протонами в слое MgPbI_3 толщиной 1 мм представлено на рисунке 42. При энергиях единиц-десятка МэВ (рисунок 42а и б) протоны полностью тормозятся в материале. Поэтому основной энерговклад находится вблизи конца пробега (пик Брэгга).

Повышенная плотность энерговыведения сопровождается уширением трека за счет кулоновского рассеяния и образования вторичных частиц.

Первичные протоны

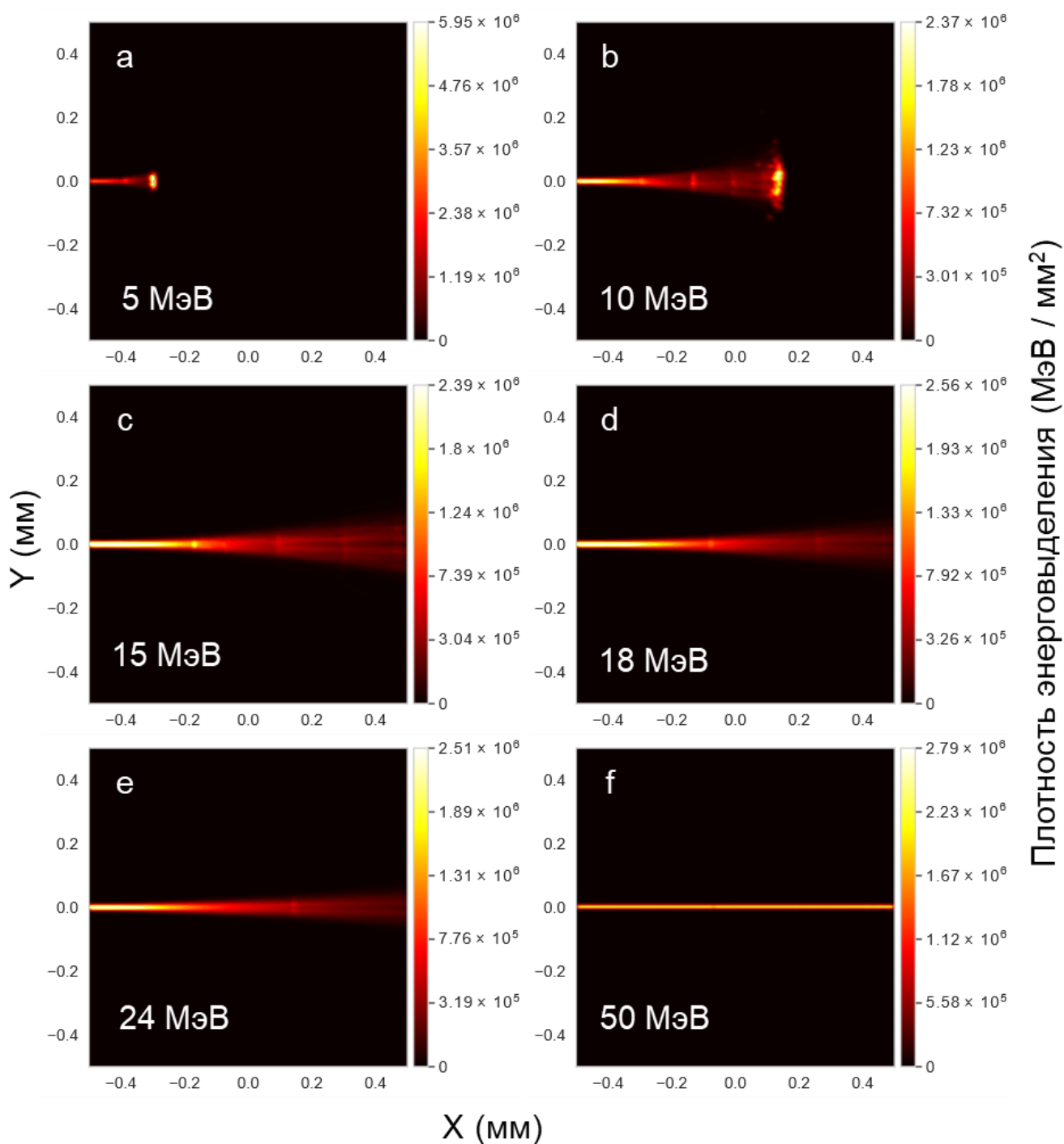


Рисунок 42 - Тепловая карта распределения энерговыведения первичными протонами в MAPbI₃ толщиной 1 мм при энергиях излучения.

a - 5 МэВ, b - 10 МэВ, c - 15 МэВ, d - 18 МэВ, e - 24 МэВ, f - 50 МэВ

При 15-18 МэВ (рисунок 42с и d) протоны проходят слой насквозь, и пик Брэгга смещается за границы перовскита. А энерговыведение внутри материала становится менее локализованным и распределяется по большей глубине. При энергиях нескольких десятков МэВ (рисунок 42е и f) траектории протонов становятся более прямолинейными, а потери энергии уменьшаются. Таким образом, с ростом энергии происходит переход от локализованного энерговыведения в области торможения протонов к более равномерному прохождению слоя. Распределение энерговыведения вторичными частицами представлено на рисунке 43.

При энергии протонов 5 МэВ (рисунок 43а) их вклад локализуется преимущественно у конца трека. При 10 МэВ (рисунок 43b) область вторичного энерговыведения вытягивается вдоль траектории первичной частицы и умеренно расширяется поперек пучка.

В диапазоне 15-18 МэВ (рисунок 43 с и d) вторичные каскады становятся заметнее, а электроны и атомы отдачи формируют локальные неоднородности энерговклада в объеме слоя.

При 24-50 МэВ (рисунок 43 е и f) вторичные частицы расширяют область радиационного воздействия за счет переноса энергии на расстояния от направления пучка.

Для количественной оценки вклада первичных и вторичных частиц было рассчитано суммарное энерговыведение в MAPbI_3 при протонном облучении.

При энергии 5 МэВ энерговыведение первичных протонов составляет 49991,36 МэВ, тогда как вклад вторичных частиц равен 7,10 МэВ. При 18 МэВ соответствующие значения равны 72664,18 и 84,64 МэВ. При 50 МэВ вклад первичных протонов снижается до 29231,484 МэВ, а вклад вторичных частиц возрастает до 201,26 МэВ.

Для первичных протонов максимальное локальное энерговыведение составляет 65,8 МэВ при 5 МэВ и радиусе области 0,01 мм, 543 МэВ при 10 МэВ и радиусе 0,02 мм, 1270 МэВ при 18 МэВ и радиусе 0,015 мм, 814 МэВ при 24 МэВ и радиусе 0,015 мм и 238 МэВ при 50 МэВ и радиусе 0,012 мм.

Соответствующий локальный нагрев в данных областях по закону Дюлонга-Пти составляет $1,67 \times 10^{-5}$ К, $3,45 \times 10^{-5}$ К, $1,43 \times 10^{-4}$ К, $9,19 \times 10^{-5}$ К и $4,20 \times 10^{-5}$ К.

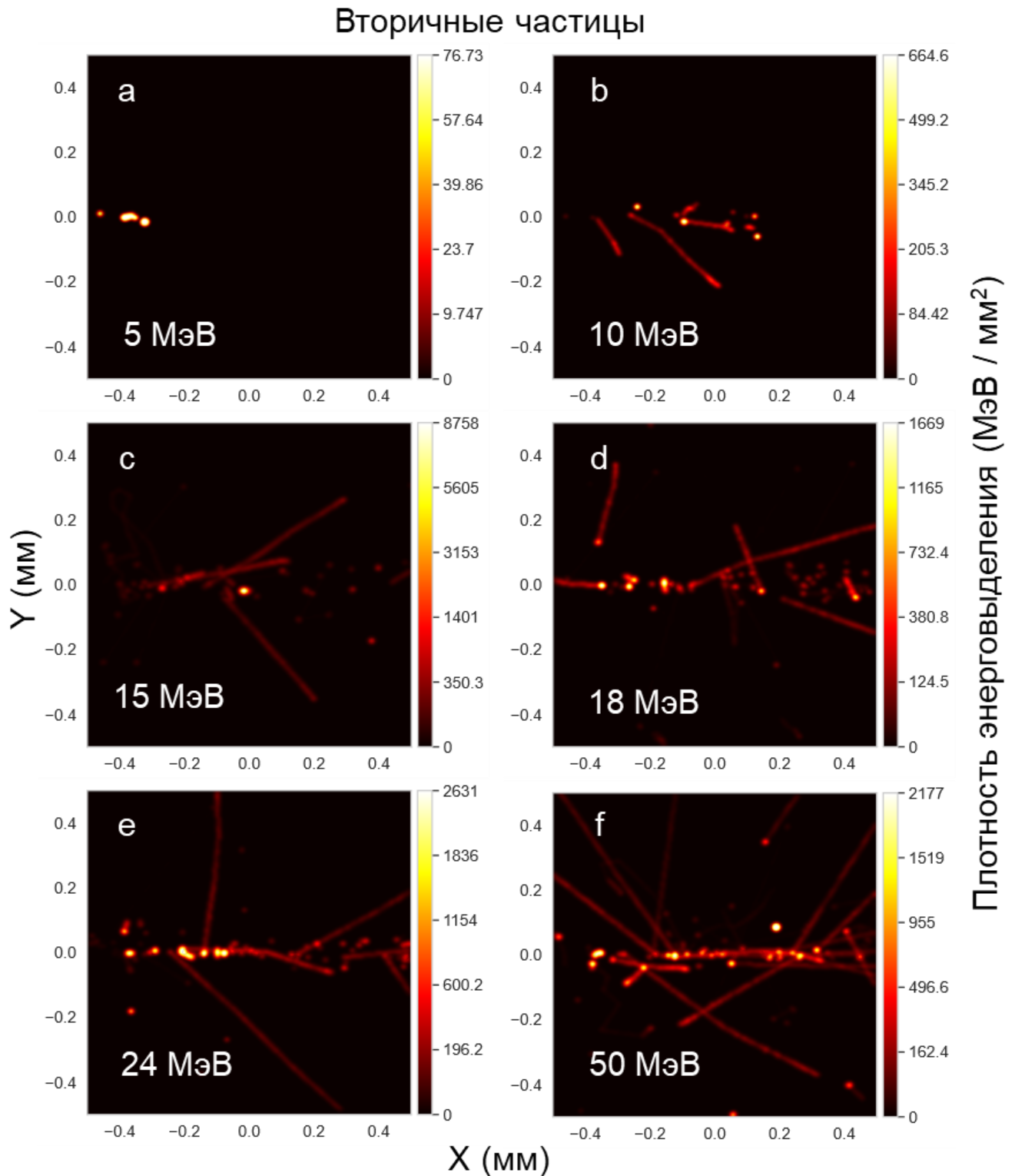


Рисунок 43 - Тепловая карта распределения энерговыделения вторичными частицами в MAPbI₃ толщиной 1 мм при энергиях излучения.

а - 5 МэВ, b - 10 МэВ, с - 15 МэВ, d - 18 МэВ, е - 24 МэВ, f - 50 МэВ

Для вторичных частиц максимальное локальное энерговыделение существенно ниже (2,10 МэВ при 5 МэВ и радиусе области 0,01 мм, 1,22 МэВ при 10 МэВ и радиусе 0,01 мм, 1,18 МэВ при 18 МэВ и радиусе 0,01 мм, 2,44 МэВ при 24 МэВ и радиусе 0,01 мм и 11,1 МэВ при 50 МэВ и радиусе 0,012 мм). Соответствующий локальный нагрев в данных областях составляет $5,33 \times 10^{-7}$ К, $3,10 \times 10^{-7}$ К, $3,00 \times 10^{-7}$ К, $6,20 \times 10^{-7}$ К и $1,96 \times 10^{-6}$ К.

Приведенные оценки локального перегрева относятся к модельному пучку из 10^4 протонов. В реальных условиях интегральное поглощение энергии определяется флюенсом, током пучка, геометрией облучения и временем экспозиции. Для циклотрона TR-24 характерные энергии протонов 18 до 24 МэВ и токи до сотен мкА, что при накопительном облучении позволяет получать флюенсы порядка $10^{14} \div 10^{15}$ см⁻² и выше [26, 102, 149].

При формальном линейном масштабировании полученных оценок к флюенсу около 10^{14} см⁻², реализованному в работе [149] для протонов с энергией 18 МэВ, локальное повышение температуры в областях максимального энерговыделения может достигать порядка 10^6 К для первичных протонов и 10^3 К для вторичных частиц по данным моделирования. В указанной работе облучение проводилось порционно. Сами образцы находились в пучке около 4 с и получали 4,3 кГр за цикл, после чего следовала пауза около 30 мин. Для одного такого цикла соответствующая формальная оценка локального перегрева составляет порядка 10^4 К для первичных протонов и десятков кельвин для вторичных частиц. Полученные значения соответствуют адиабатическому нагреву локальных областей. Они не учитывают последующий теплоотвод. В экспериментальных условиях общий нагрев образца может быть значительно меньше благодаря порционному облучению и паузам между отдельными циклами.

По этой причине при оценке радиационного повреждения перовскитных структур необходимо принимать во внимание не только поглощённую энергию, но и конкретный режим облучения, включая сканирование или импульсную подачу пучка, эффективность теплоотвода, продолжительность

воздействия и интервалы между циклами. При таких условиях деградация материала может быть связана одновременно с локальным нагревом, накоплением ионизационных повреждений, атомными смещениями и радиационно-химическими изменениями органического катиона.

Для йодоплюмбата метиламмония основная доля поглощённой энергии при протонном облучении приходится на первичные протоны, а наибольшее локальное энерговыделение возникает в области их замедления. Вторичные частицы в меньшей степени влияют на суммарный энергетический баланс, однако с ростом энергии протонов их роль в формировании локально неоднородных областей возрастает. Это связано с генерацией вторичных электронов, появлением атомов отдачи и развитием каскадов взаимодействий.

В отличие от γ -воздействия и облучения электронами, пространственная структура протонного воздействия определяется направленным треком тяжелой заряженной частицы. Такая картина предполагает выраженное вовлечение не только электронной подсистемы, но и атомной структуры материала (галогенидную подрешетку и локальное Pb-I окружение). Поэтому следующим этапом является сопоставление расчетов энерговыделения с изменениями химического состояния перовскитов на РФЭС.

5.3 Интерпретация РФЭС-спектров облученного протонами MAPbI_3 на основе моделирования

Облучение протонами MAPbI_3 приводит к локальной химической перестройке приповерхностной области. Изменения в спектрах C 1s (рисунок 44b) и N 1s (рисунок 44e) указывают на преобразование химического состояния метиламмониевого катиона и появление дополнительных углеродных и азотных состояний. Рост же интенсивности говорит о диффузии органики и ее производных к поверхности.

Одновременно в спектрах свинца (рисунок 44c) и йода (рисунок 44d) наблюдается уширение (дополнительные вклады) при сохранении близкого положения линий. Такая картина указывает не на полное разложение

перовскитной фазы, а на формирование состояний Pb и I с измененным локальным химическим окружением вследствие перестройки Pb-I каркаса.

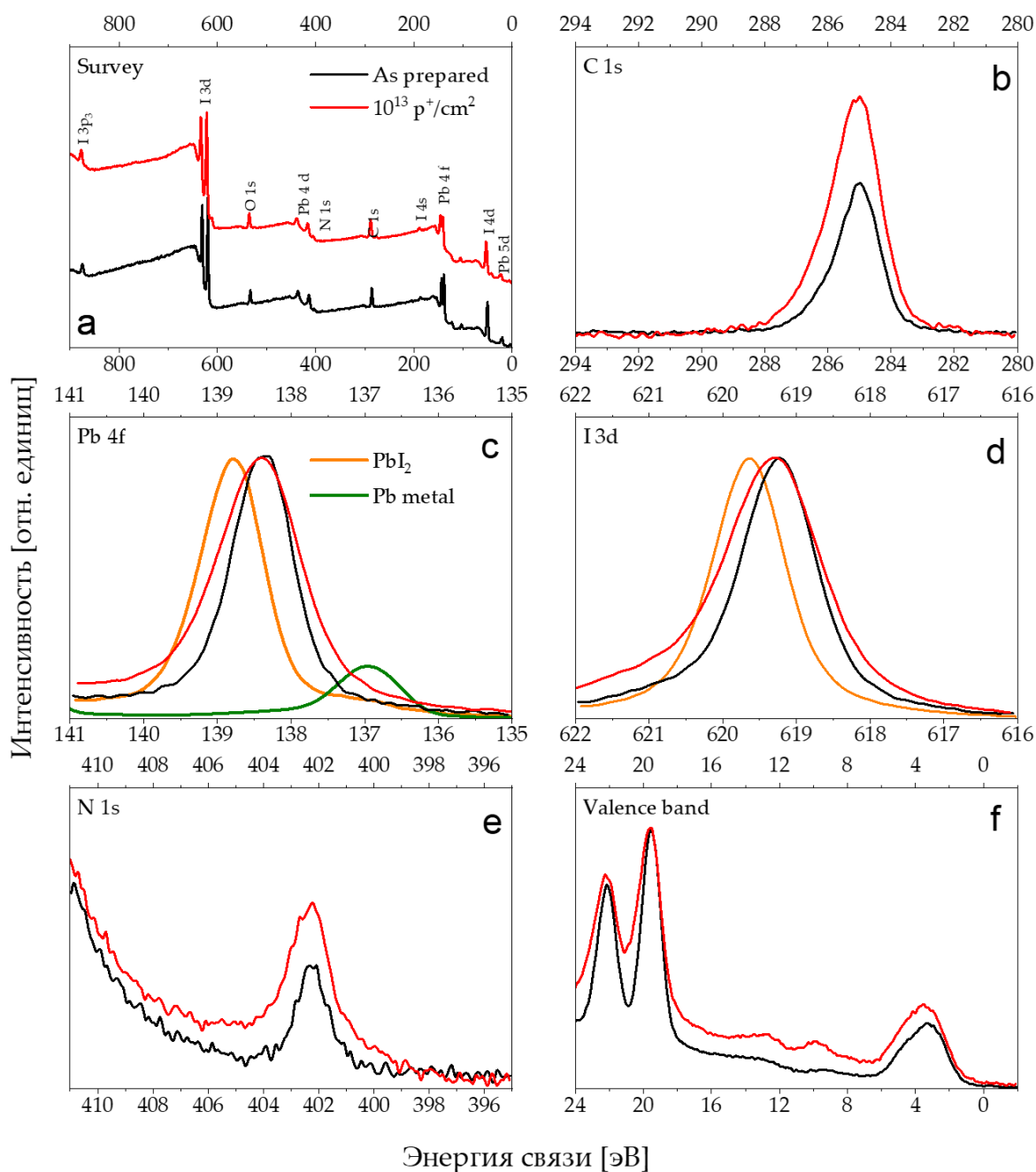


Рисунок 44 - РФЭС спектры MAPbI_3 после протонного облучения. (а) обзорные спектры, (b) C 1s, (c) Pb 4f_{7/2}, (d) I 3d_{5/2}, (e) N 1s, (f) валентная полоса

Так, однородное уширение пиков свидетельствует о структурном разупорядочении. В нашем случае, помимо такого уширения мы наблюдаем явный рост интенсивности линий Pb 4f_{7/2} и I 3d_{5/2} в области, характерной для

PbI_2 . Такое поведение может быть обусловлено локальным перегревом под действием протонов, как обсуждалось ранее. Таким образом под действием протонного облучения в первую очередь наблюдается эффект прямой упругой передачи энергии первичными протонами атомам решетки, приводящей к разупорядочению вследствие возникновения локальных нарушений галогенидной подрешетки, а также образованию фазы PbI_2 вследствие перегрева. Вторичные частицы при этом могут вносить дополнительный вклад через ионизацию, электронные возбуждения и последующей локальной каскадных процессов, однако их роль является опосредованной по отношению к прямому воздействию первичного протона.

Изменения валентной полосы (рисунок. 44f) выражены слабее, чем в спектрах остовных уровней, и свидетельствуют о перераспределении вклада заполненных состояний в приповерхностной области без существенного изменения общего характера электронной структуры. В совокупности данные РФЭС показывают, что протонное облучение MAPbI_3 сопровождается перестройки свинцово-йодидного каркаса вследствие ударного воздействия и диффузии продуктов распада органического катиона (преимущественно в результате воздействия локального нагрева) к поверхности. При этом наблюдаемые изменения носят локальный характер и не свидетельствуют о полном разрушении исходной химической структуры материала.

Однако РФЭС фиксирует конечное химическое состояние приповерхностной области и не позволяет напрямую оценить энергетическую возможность первичных атомных смещений. Поэтому для уточнения роли ударной составляющей протонного облучения далее выполнена оценка передачи энергии атомам решетки в рамках модели Кинчина-Пиза.

5.4 Оценка вклада ударного механизма в дефектообразование при облучении протонами

При протонном облучении энергия передается атомам перовскитной решетки главным образом непосредственно при взаимодействии первичного

протона с ядрами мишени. В отличие от γ -облучения, где ударное дефектообразование связано преимущественно с высокоэнергетическими вторичными электронами, для протонов определяющую роль играет сама первичная частица. Для оценки энергетической возможности ударного смещения атомов была рассчитана максимальная энергия, передаваемая атомам перовскита при упругих столкновениях, а затем выполнена оценка числа первичных смещений в рамках модели Кинчина-Пиза.

Из результатов моделирования были получены характерные энергии наиболее вероятных вторичных частиц при облучении перовскитов протонами с энергией 18 МэВ (рисунок 45). Вторичные протоны имеют средние энергии (μ) порядка нескольких МэВ и максимальные значения до 13-16 МэВ. Атомы отдачи йода характеризуются энергиями десятков кэВ, при этом их максимальные энергии достигают 145-322 кэВ. Вторичные электроны обладают существенно меньшими средними энергиями, однако наиболее энергичные из них могут достигать единиц МэВ. Вторичные нейтроны также формируются в МэВ диапазоне. Таким образом, при протонном облучении возникает широкий спектр вторичных частиц (рисунок 45b), способных вносить вклад в локальное перераспределение энергии.

При энергии первичных протонов 18 МэВ передача энергии атомам неорганического каркаса I, Pb и Cs при упругих столкновениях энергетически достаточна для реализации ударных смещений. Для легких атомов органических катионов MA и FA передача энергии также возможна, однако ее последствия связаны не только с ударным смещением, но и с разрушением внутримолекулярных связей и радиационно-химической перестройкой органической подсистемы. Поэтому дальнейшая оценка числа первичных дефектов в рамках модели Кинчина-Пиза выполнена для атомов неорганического каркаса.

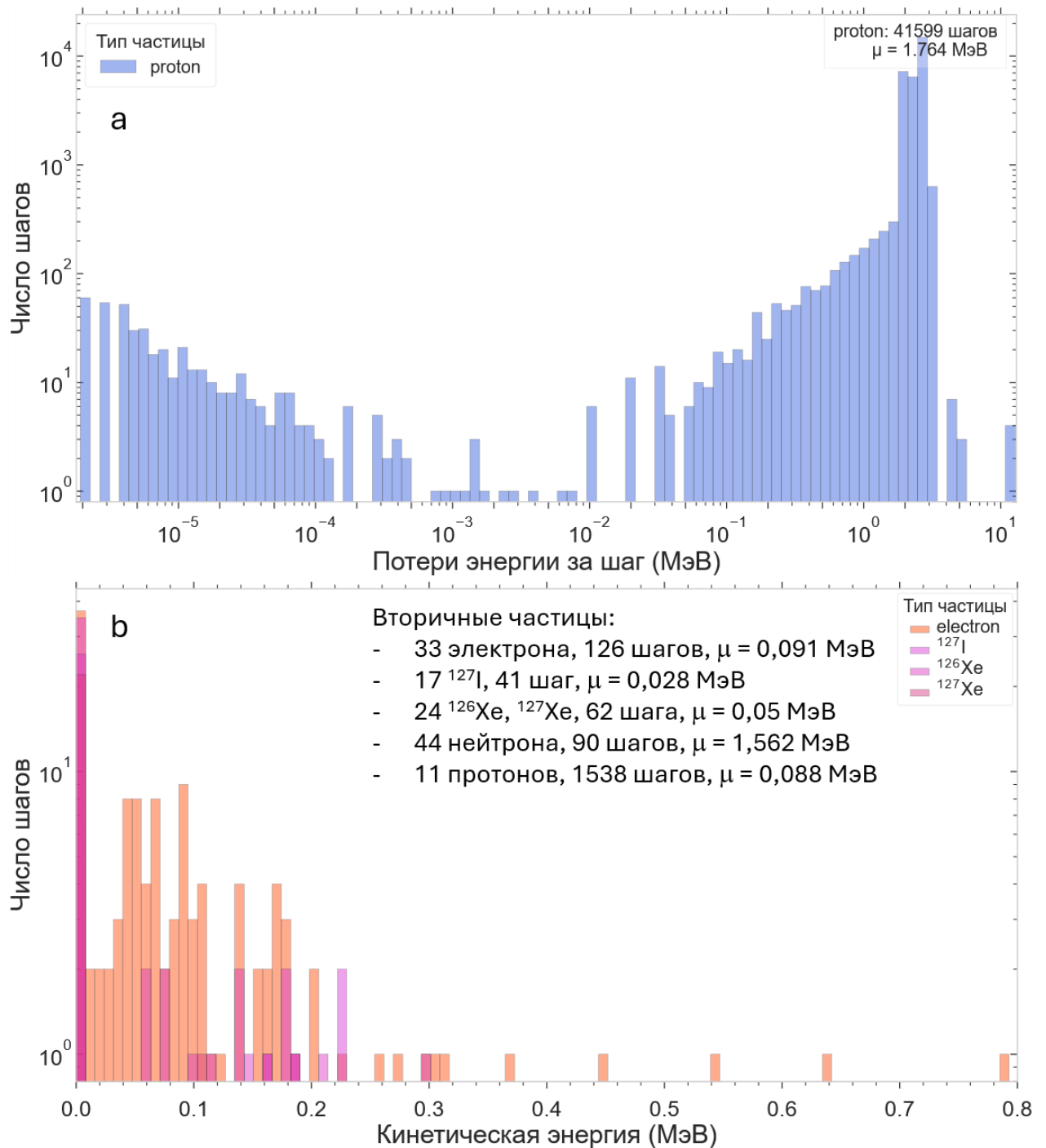


Рисунок 45 - Характерные энергии наиболее вероятных вторичных частиц при облучении перовскитов протонами 18 МэВ

Помимо прямого взаимодействия первичного протона с атомами решетки, существенную роль в передаче энергии могут играть наиболее энергичные вторичные частицы, образующиеся в результате развития протон-ядерных взаимодействий.

Для количественной оценки числа первичных смещений использовалась модель Кинчина-Пиза. Она позволяет сопоставить вклад первичных протонов и наиболее энергичных вторичных частиц в дефектообразование при протонном облучении (рисунок 46).

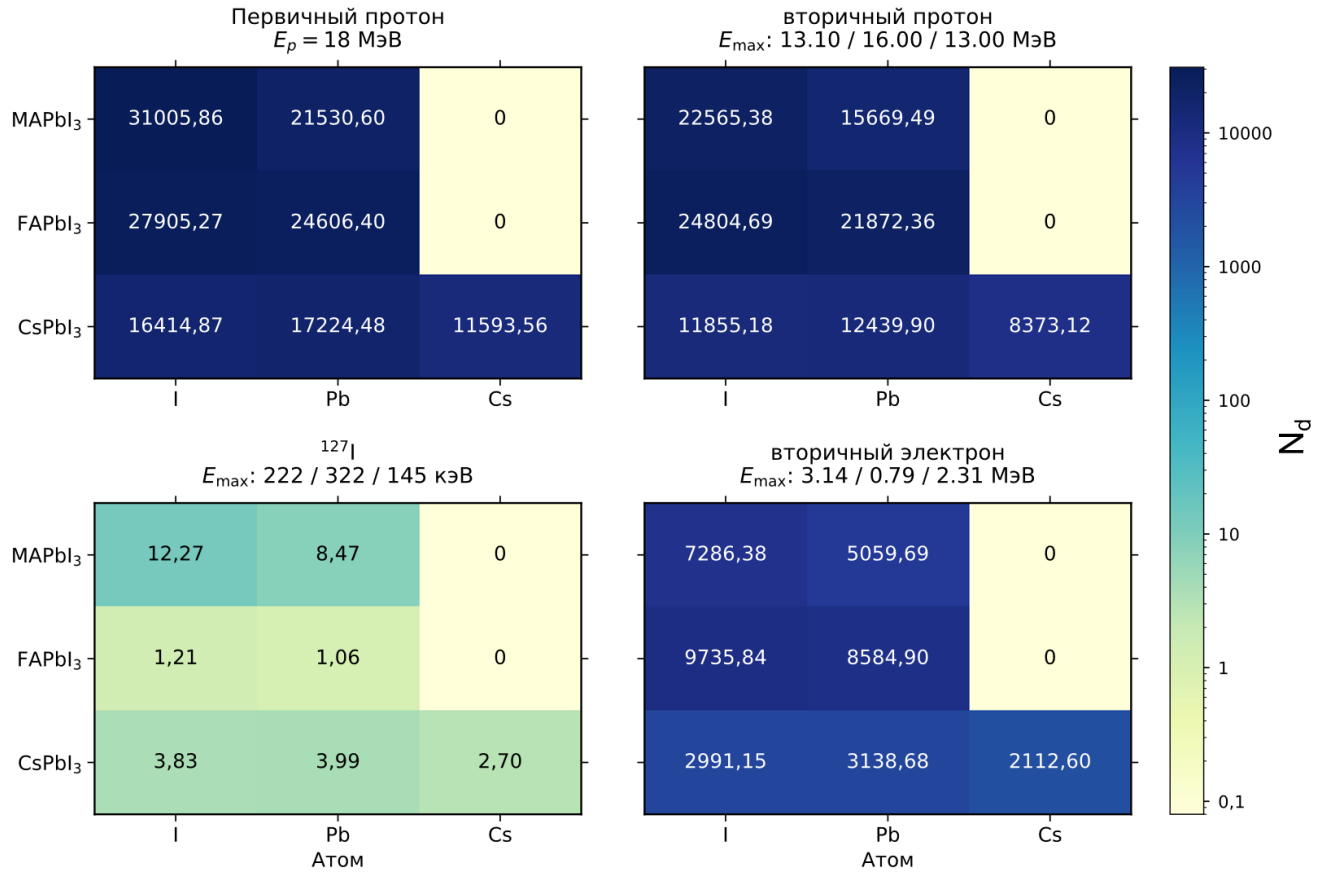


Рисунок 46 - Оценка числа первичных смещений по модели Кинчина-Пиза для одного первичного протона и вторичных частиц при максимальной передаче энергии атому при протонном облучении

Для одного первичного протона с энергией 18 МэВ при максимальной передаче энергии атому расчетные значения N_d для неорганического каркаса значительно превышают единицу. Это указывает на возможность множественного ударного дефектообразования в одном акте передачи энергии. Для MAPbI₃ и FAPbI₃ значения N_d в целом выше, чем для CsPbI₃, что связано с более низкими пороговыми энергиями смещения атомов I и Pb в гибридных составах.

Для одной наиболее энергичной вторичной частицы значения N_d также могут превышать единицу, особенно для атомов I и Pb. Вторичные частицы

способны также рождать новые каскады смещений. Но приведенные оценки характеризуют не полное число дефектов в образце, а лишь энергетическую возможность смещения для одной частицы. Реальное дефектообразование определяется флюенсом частиц, числом рожденных вторичных частиц, их энергетическим спектром и пространственным распределением энерговклада.

При облучении протонами ударное дефектообразование в перовските имеет выборочный характер. Самый вероятный дефект неорганического каркаса - вакансия йода V_I . Смещение свинца и цезия требует большей энергии и чаще связано с развитием каскадов столкновений. Поэтому ударное повреждение $APbI_3$ при протонном облучении сначала затрагивает галогенидную подрешетку.

Этот вывод согласуется с данными РФЭС, где изменения спектров $I\ 3d$ и $Pb\ 4f$ указывают на перестройку галогенидного окружения и нарушение локальных связей $Pb-I$.

5.5 Выводы к пятой главе

1. При протонном облучении радиационное воздействие на перовскиты обусловлено преимущественно потерей энергии первичной частицы. Для 10000 первичных протонов в слое $MAPbI_3$ толщиной 1 мм при энергиях 5, 18 и 50 МэВ вклад первичных протонов составляет 49991,36, 72664,18 и 29231,48 МэВ (99,99, 99,88 и 99,32 % от суммарного выделения энергии). Вклад рожденных вторичных частиц равен 7,10, 84,64 и 201,26 МэВ (0,01, 0,12 и 0,68 %). Тепловые карты показывают, что вторичные каскады ответственны за неоднородность распределения дефектов и усиливают локальные повреждения неорганической подсистемы.

2. Установлено, что все составы перовскитов демонстрируют похожий радиационный отклик при облучении, а различия носят количественный характер. Для органических и смешанных составов вклад вторичных процессов оказывается выше. А в йодоплюмбате цезия он менее

выражен из-за более высоких порогов смещения и особенностей ядерной кинематики.

3. Оценка по Кинчину-Пизу показывает, что при энергиях протонов порядка десятков МэВ реализуется режим множественного ударного дефектообразования за счет передачи атомам решетки энергий сотен кэВ. Наиболее вероятный радиационный дефект - вакансии йода, поскольку подрешетка галогена получает наибольшую энергию в ядерных столкновениях и каскадах взаимодействий.

4. Сравнение результатов моделирования и данных РФЭС показало, что при облучении APbI_3 возникают взаимосвязанные изменения неорганической и органической подрешеток. Ударная передача энергии атомам при упругих столкновениях протонов сопровождается перестройкой Pb-I окружения. Также наблюдается частичное термостимулированное разложение органического катиона с образованием фазы PbI_2 . Далее может происходить диффузия продуктов распада метиламмония к поверхности, где ионизационные процессы способствуют их радиационному преобразованию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В среде Geant4 реализована модель взаимодействия γ -квантов, электронов и протонов с перовскитами APbI_3 различного состава и толщины. Создан комплекс программ для анализа поглощенной энергии, построения тепловых карт и сравнения отклика материала при разных типах облучения. Модель верифицирована по результатам моделирования в SRIM/TRIM и CASINO.

2. Отклик APbI_3 определяется смещениями атомов, поглощением энергии в электронной подсистеме, образованием вторичных частиц и локальной неоднородностью выделения энергии. Для описания деградации перовскитов необходим учет неионизирующих потерь, ионизации, пространственной неоднородности выделения энергии и радиационно-химического повреждения органического катиона.

3. При γ -облучении энерговыделение в перовскитном слое определяется преимущественно вторичными частицами. Смещение атомов неорганического каркаса возможно для наиболее энергичных вторичных электронов. Наиболее вероятный первичный дефект - вакансия йода. Для гибридных составов деградация наступает из-за радиолиза органического катиона с разрушением C-N связей, миграцией продуктов распада и перестройкой приповерхностной области. Также наблюдаются локальные нарушения Pb-I окружения, образование вакансий йода, недокоординированного свинца и комплексов йода, что видно по РФЭС.

4. При облучении электронами суммарное выделение энергии определяется первичными частицами. При этом вклад вторичных возрастает с увеличением энергии пучка. Смещение атомов становится возможным уже при энергиях порядка нескольких сотен кэВ. При энергии первичных электронов в несколько МэВ возрастает вероятность множественных нарушений в йодной подрешетке. Механизм деградации близок к γ -

облучению, но при облучении электронами заметнее вклад упругих соударений с атомами решетки, что согласуется с РФЭС.

5. При облучении протонами радиационный отклик перовскитов определяется сочетанием ионизационных потерь, ядерных взаимодействий и ударного дефектообразования. В отличие от γ - и облучения электронами, воздействие первичных протонов способствует деградации и вызывает множественные смещения атомов в йодной подрешетке. Рожденные частицы усиливают локальную неоднородность энерговыведения из-за дополнительной ионизации и каскадных процессов. РФЭС подтверждает перестройку Pb-I каркаса и термостимулированный распад органического катиона с диффузией компонент, и их перешивку.

6. Состав и геометрия слоя влияют на поглощение энергии, пробеги частиц, вклад вторичных каскадов и локализацию повреждений. Формамидиниевые составы демонстрируют более высокую стойкость. А введение метиламмония повышает чувствительность органической подсистемы к деградации. При облучении электронами и протонами необходим учет суммарного флюенса, плотности выделения энергии, плотности потока частиц и условий теплоотвода и охлаждения.

Перспективы дальнейшей разработки

В дальнейшем планируется перейти от отдельных перовскитов к моделированию полных многослойных устройств. Что позволит оценить перераспределение выделенной энергии между функциональными слоями солнечных ячеек и детекторов.

Перспективным направлением является объединение МК моделирования транспорта частиц с методами МД и DFT для перехода от поглощенной энергии к описанию конкретных дефектов, разрыва связей в органических катионах, миграции ионов и перестройки структуры.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- BCA - binary collision approximation, приближение бинарных столкновений,
CsFAPbI₃ - смешаннокатионный перовскит Cs_{0.12}FA_{0.88}PbI₃,
CsMAFAPbI₃ - смешаннокатионный перовскит Cs_{0.1}MA_{0.15}FA_{0.75}PbI₃,
DBSCAN - density-based spatial clustering of applications with noise, алгоритм
плотностной кластеризации,
DDD - displacement damage dose, доза смещающих повреждений,
DFT - density functional theory, теория функционала плотности,
FA - формамидиний, CH(NH₂)₂⁺,
FAI - йодид формамидиния,
FAPbI₃ - йодоплюмбат формамидиния,
HDBSCAN - hierarchical density-based spatial clustering of applications with noise,
иерархический алгоритм плотностной кластеризации,
IEL - ionizing energy loss, ионизационные потери энергии,
MA - метиламмоний, CH₃NH₃⁺,
MAI - йодид метиламмония,
MAPbI₃ - йодоплюмбат метиламмония,
NIEL - non-ionizing energy loss, неионизирующие потери энергии,
МД - молекулярная динамика,
МК - метод Монте-Карло,
РФЭС - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия,
УФ - ультрафиолетовое излучение,
ЭВМ - электронная вычислительная машина.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях:

1. Rasmetyeva A. V. Proton Irradiation on Halide Perovskites: Numerical Calculations / A. V. Rasmetyeva, S. S. Zyryanov, **I. E. Novoselov**, A. I. Kukhareenko, E. V. Makarov, S. O. Cholakh, E. Z. Kurmaev, I. S. Zhidkov // *Nanomaterials*. - 2024. - Vol. 14. - No. 1. - Art. 1, (0,88 п.л. / 0,11 п.л.) (Scopus, Web of Science).
2. **Novoselov I. E.** Electronic and Nuclear Subsystem Response in Hybrid Halide Perovskites Under γ -Irradiation / **I. E. Novoselov**, I. S. Zhidkov // *Nanomaterials*. - 2025. - Vol. 15. - No. 19. - Art. 1474, (1,06 п.л. / 0,53 п.л.) (Scopus, Web of Science).
3. **Novoselov I. E.** Unveiling the Hidden Cascade: Secondary Particle Generation in Hybrid Halide Perovskites Under Space-Relevant Ionizing Radiation / **I. E. Novoselov**, S. O. Cholakh, I. S. Zhidkov // *Aerospace*. - 2025. - Vol. 12. - No. 11. - Art. 1015, (1,88 п.л. / 0,63 п.л.) (Scopus, Web of Science).
4. **Novoselov I. E.** Unraveling Electron-Matter Dynamics in Halide Perovskites Through Monte Carlo Insights into Energy Deposition and Radiation Effects in MAPbI₃ / **I. E. Novoselov**, I. S. Zhidkov // *Journal of Nuclear Engineering*. - 2025. - Vol. 6. - No. 4. - Art. 55, (0,88 п.л. / 0,44 п.л.) (Scopus, Web of Science).
5. **Novoselov I. E.** From Tracks to Hotspots: Particle-Dependent Radiation Energy Deposition in MAPbI₃ Perovskite / **I. E. Novoselov**, Z. Xing, H. Sun, I. S. Zhidkov // *Nanomaterials*. - 2026. - Vol. 16. - No. 13. - Art. 803, (2,72 п.л. / 0,68 п.л.) (Scopus, Web of Science).
6. **Novoselov I. E.** Proton-Induced Energy Deposition and Displacement Damage in Hybrid Halide Perovskites / **I. E. Novoselov**, I. S. Zhidkov // 2026 IEEE Ural-Siberian Conference on Biomedical Engineering, Radioelectronics and Information Technology (USBREIT). - 2026. - P. 1-4, (0,25 п.л. / 0,13 п.л.) (Scopus).

7. Петровский Д. А. Исследование радиационных процессов в гибридных галидных перовскитах под облучением электронами / Д. А. Петровский, **И. Э. Новоселов**, И. С. Жидков // Международный научно-исследовательский журнал. - 2025. - № 10(160) S. - С. 1-6., (0,38 п.л. / 0,13 п.л.).
8. **Новоселов И. Э.** Монте-Карло моделирование транспорта высокоэнергетических частиц в гибридных перовскитах, допированных европием / **И. Э. Новоселов**, И. С. Жидков // Международный научно-исследовательский журнал. - 2025. - № 12(162). - С. 1-7., (0,44 п.л. / 0,22 п.л.).

Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ:

1. Кухаренко А. И. Программа для работы с файлами РФЭС SpeReader : свид. № 2025680360 Рос. Федерация / А. И. Кухаренко, **И. Э. Новоселов**, И. С. Жидков , правообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина». - № 2025669456 , заявл. 01.07.2025 , опубл. 05.08.2025.
2. Кухаренко А. И. Просмотрщик и конвертер ROOT-гистограмм : свид. № 2025680846 Рос. Федерация / А. И. Кухаренко, **И. Э. Новоселов**, И. С. Жидков , правообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина». - № 2025669592 , заявл. 01.07.2025 , опубл. 08.08.2025.
3. Петровский Д. А. Программа для расчета IEL и NIEL по результатам симуляций SRIM : свид. № 2025695950 Рос. Федерация / Д. А. Петровский, **И. Э. Новоселов**, И. С. Жидков , правообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени

первого Президента России Б. Н. Ельцина». - № 02025694965 , заявл. 03.12.2025 , опубл. 16.12.2025.

4. **Новоселов И. Э.** Программа для анализа результатов моделирования взаимодействия излучения с веществом и визуализации траекторий частиц : свид. № 2026611948 Рос. Федерация / **И. Э. Новоселов**, И. С. Жидков , правообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина». - № 2026610304 , заявл. 15.01.2026 , опубл. 22.01.2026.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Perovskite Solar Cells: A Review of the Recent Advances / P. Roy, A. Ghosh, F. Barclay et al. // *Coatings*. - 2022. - Vol. 12. - No. 8. - P. 1089.
2. Omprakash P. Review: A Review of 2D Perovskites and Carbon-Based Nanomaterials for Applications in Solar Cells and Photodetectors / P. Omprakash, P. Viswesh, P. D. Bhat // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. - 2021. - Vol. 10. - No. 3. - P. 031009.
3. Recent Advances in Wide-Bandgap Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells and Tandem Application / T. Nie, Z. Fang, X. Ren et al. // *Nano-Micro Letters*. - 2023. - Vol. 15. - No. 1. - P. 70.
4. Tunable Photovoltaics: Adapting Solar Cell Technologies to Versatile Applications / H. Meddeb, M. Götz-Köhler, N. Neugebohrn et al. // *Advanced Energy Materials*. - 2022. - Vol. 12. - No. 28. - P. 2200713.
5. Relevance of Long Diffusion Lengths for Efficient Halide Perovskite Solar Cells / S. Akel, A. Kulkarni, U. Rau, T. Kirchartz // *PRX Energy*. - 2023. - Vol. 2. - No. 1. - P. 013004.
6. Kirmani A. R. Are metal-halide perovskite solar cells really radiation tolerant? / A. R. Kirmani, I. R. Sellers // *Joule*. - 2025. - Vol. 9. - No. 3. - P. 101852.
7. Best Research-Cell Efficiency Chart [Электронный ресурс]. - URL: <https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency.html> (дата обращения: 10.02.2026).
8. Ion-Defect Dual Management for Achieving Efficient Air-Processed Perovskite Solar Cells With Certified Efficiency 27.1% / H. Lu, X. Zhuang, J. Ding et al. // *Advanced Materials*. - 2026. - Vol. 38. - No. 11. - P. e17596.
9. Long-term operating stability in perovskite photovoltaics / H. Zhu, S. Teale, M. N. Lintangpradipto et al. // *Nature Reviews Materials*. - 2023. - Vol. 8. - No. 9. - P. 569-586.

10. Impact of proton radiation on the performance of single-junction perovskite solar cells for space applications / H. S. Rao, W.-H. Chiu, S.-H. Chen et al. // Solar Energy Materials and Solar Cells. - 2026. - Vol. 295. - P. 114015.
11. Advancements in radiation resistance and reinforcement strategies of perovskite solar cells in space applications / Z. Huan, Y. Zheng, K. Wang et al. // Journal of Materials Chemistry A. - 2024. - Vol. 12. - No. 4. - P. 1910-1922.
12. Radiation Environment and Their Effects on Electronics / Y. Q. de Aguiar, F. Wrobel, J.-L. Autran, R. G. Alía // Single-Event Effects, from Space to Accelerator Environments: Analysis, Prediction and Hardening by Design / edited by Y. Q. de Aguiar, F. Wrobel, J.-L. Autran, R. G. Alía - Cham : Springer International Publishing, 2025. - P. 1-28.
13. Electron-Beam Irradiation Induced Regulation of Surface Defects in Lead Halide Perovskite Thin Films / B. Jin, D. Zhao, F. Liang et al. // Research. - 2021. - Vol. 2021. - P. 9797058.
14. Research progress on irradiation stability of perovskite solar cells for space applications / K. Du, H. Zhang, L. Li et al. // Space Solar Power and Wireless Transmission. - 2025. - Vol. 2. - No. 4. - P. 180-187.
15. Fiedler H. Ion Irradiation of Halide Perovskites: Role of Defect Engineering for Enhanced Performance / H. Fiedler, P. Gupta, J. V. Kennedy // Small. - 2026. - Vol. 22. - No. 9. - P. e12001.
16. Thermal instability originating from the interface between organic-inorganic hybrid perovskites and oxide electron transport layers / J. Song, H. Liu, W. Pu et al. // Energy & Environmental Science. - 2022. - Vol. 15. - No. 11. - P. 4836-4849.
17. Ruellou J. Thermal and Photo-Degradation Study of α -FAPbI₃-Based Perovskite Using In Situ X-Ray Diffraction / J. Ruellou, M. Courty, F. Sauvage // Advanced Functional Materials. - 2023. - Vol. 33. - No. 34. - P. 2300811.

18. Exploring the Limits: Degradation Behavior of Lead Halide Perovskite Films under Exposure to Ultrahigh Doses of γ Rays of Up to 10 MGy / V. V. Ozerova, N. A. Emelianov, D. P. Kiryukhin et al. // The Journal of Physical Chemistry Letters. - 2023. - Vol. 14. - No. 3. - P. 743-749.
19. Radiation resistance comparison of MAPbI₃ and MAPbBr₃ perovskite thin films under 100 keV proton irradiation / B. Xue, L. Zhang, N. Liu et al. // Vacuum. - 2026. - Vol. 243. - P. 114832.
20. A europium shuttle for launching perovskites to space: using Eu²⁺/Eu³⁺ redox chemistry to boost photostability and radiation hardness of complex lead halides / M. I. Ustinova, L. A. Frolova, A. V. Rasmetyeva et al. // Journal of Materials Chemistry A. - 2024. - Vol. 12. - No. 22. - P. 13219-13230.
21. Probing proton diffusion as a guide to environmental stability in powder-engineered FAPbI₃ and CsFAPbI₃ perovskites / M. P. U. Haris, J. Xia, S. Kazim et al. // Cell Reports Physical Science. - 2023. - Vol. 4. - No. 3. - P. 101304.
22. Influence of partial substitution of Pb by Ge atoms on the stability of CSFAPbI₃ hybrid perovskites to strong electron fluxes / A. I. Kukharensko, M. I. Ustinova, S. O. Cholakh et al. // International Research Journal. - 2024. - No. 5 (143) S. - P. 116.
23. Influence of A-Site Composition on the Nanostructure and Electrical Properties of APbI₃ Perovskite Films: Implications for Solar Cells / L. Yang, F. Zheng, X. Wang et al. // ACS Applied Nano Materials. - 2023. - Vol. 6. - No. 20. - P. 19443-19451.
24. γ -Ray-Induced Degradation in the Triple-Cation Perovskite Solar Cells / A. G. Boldyreva, A. F. Akbulatov, S. A. Tsarev et al. // The Journal of Physical Chemistry Letters. - 2019. - Vol. 10. - No. 4. - P. 813-818.
25. Electron Beam Irradiation of Lead Halide Perovskite Solar Cells: Dedoping of Organic Hole Transport Materials despite Hardness of the Perovskite Layer / Y. Murakami, F. Ishiwari, K. Okamoto et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. - 2021. - Vol. 13. - No. 21. - P. 24824-24832.

26. Proton Irradiation on Halide Perovskites: Numerical Calculations / A. V. Rasmetyeva, S. S. Zyryanov, I. E. Novoselov et al. // *Nanomaterials*. - 2024. - Vol. 14. - No. 1. - P. 1.
27. Effects of Carrier Transport Layers on Performance Degradation in Perovskite Solar Cells under Proton Irradiation / N. Liu, L. Zhang, Y. Liang et al. // *ACS Applied Energy Materials*. - 2023. - Vol. 6. - No. 12. - P. 6673-6680.
28. Metal halide perovskite for room temperature gamma-ray spectrum detection / Z. Lin, L. Li, Y. Xu et al. // *Information & Functional Materials*. - 2025. - Vol. 2. - No. 1. - P. 40-61.
29. Recent Progress in Halide Perovskite Radiation Detectors for Gamma-Ray Spectroscopy / F. Liu, R. Wu, J. Wei et al. // *ACS Energy Letters*. - 2022. - Vol. 7. - No. 3. - P. 1066-1085.
30. Unravelling the Material Composition Effects on the Gamma Ray Stability of Lead Halide Perovskite Solar Cells: MAPbI₃ Breaks the Records / A. G. Boldyreva, L. A. Frolova, I. S. Zhidkov et al. // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. - 2020. - Vol. 11. - No. 7. - P. 2630-2636.
31. Decomposition of MAPbBr₃ single crystals under electron beam irradiation / Y. O. Kulanchikov, P. S. Vergeles, D. S. Saranin et al. // *Journal of Luminescence*. - 2025. - Vol. 279. - P. 121049.
32. Unraveling the Degradation and Air-Induced Healing Mechanisms of Halide Perovskites under Proton Irradiation / H. Huang, W. Qian, C. Dai et al. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. - 2024. - Vol. 16. - No. 47. - P. 65108-65118.
33. Proton irradiation effects on mechanochemically synthesized and flash-evaporated hybrid organic-inorganic lead halide perovskites / J. Shin, K.-Y. Baek, J. Lee et al. // *Nanotechnology*. - 2022. - Vol. 33. - No. 6. - P. 065706.
34. Modifying Halide Perovskites Using Charged Particle Beams / E. A. Bashegurova, A. Y. Samsonova, R. S. Nazarov et al. // *ACS Applied Electronic Materials*. - 2026. - V. 8. - No. 9. - P. 3705-3722.

35. Radiation versus environmental degradation in unencapsulated metal halide perovskite solar cells / M. N. Khanal, V. R. Whiteside, M. Parashar et al. // Journal of Physics: Energy. - 2024. - Vol. 6. - No. 4. - P. 045001.
36. Radiation tolerance and self-healing in triple halide perovskite solar cells / H. Afshari, S. A. Chacon, S. Sourabh et al. // APL Energy. - 2023. - Vol. 1. - No. 2. - P. 026105.
37. Defect tolerance in halide perovskites: A first-principles perspective / X. Zhang, M. E. Turiansky, J. X. Shen, C. G. Van de Walle // Journal of Applied Physics. - 2022. - Vol. 131. - No. 9. - P. 090901.
38. Experimental evidence for defect tolerance in Pb-halide perovskites / N. P. Jasti, I. Levine, Y. Feldman et al. // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. - 2024. - Vol. 121. - No. 18. - P. e2316867121.
39. Hazen R. M. Perovskites / R. M. Hazen // Scientific American. - 1988. - Vol. 258. - No. 6. - P. 74-81.
40. Attfield J. P. Perovskites / J. P. Attfield, P. Lightfoot, R. E. Morris // Dalton Transactions. - 2015. - Vol. 44. - No. 23. - P. 10541-10542.
41. Mitzi D. B. Introduction: Perovskites / D. B. Mitzi // Chemical Reviews. - 2019. - Vol. 119. - No. 5. - P. 3033-3035.
42. Saurav K. V. Lead Halide Perovskites / K. V. Saurav, P. Vishnoi // Energy Materials / edited by M. Eswaramoorthy, S. J. George, A. Sundaresan, C. N. R. Rao - Singapore : World Scientific, 2023. - P. 141-174.
43. Alidoust S. Organic Cation Orientation Preferences in Hybrid Lead Halide Perovskites / S. Alidoust, A. Tekin // Advanced Theory and Simulations. - 2026. - Vol. 9. - No. 3. - P. e01645.
44. Fabini D. H. The underappreciated lone pair in halide perovskites underpins their unusual properties / D. H. Fabini, R. Seshadri, M. G. Kanatzidis // MRS Bulletin. - 2020. - Vol. 45. - No. 6. - P. 467-477.

45. XPS evidence of degradation mechanism in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ hybrid perovskite / I. S. Zhidkov, A. I. Poteryaev, A. I. Kukharenko et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2020. - Vol. 32. - No. 9. - P. 095501.
46. Strain-tuned structural, optoelectronic and dielectric properties of cubic MAPbI_3 perovskite driven by SOC using first-principles theory / T. B. Rahman, M. M. Rahman, S. M. Amir-Al Zumahi et al. // Solid State Communications. - 2024. - Vol. 394. - P. 115728.
47. Halide Perovskites: Advanced Photovoltaic Materials Empowered by a Unique Bonding Mechanism / M. Wuttig, C. F. Schön, M. Schumacher et al. // Advanced Functional Materials. - 2022. - Vol. 32. - No. 2. - P. 2110166.
48. Structure-related bandgap of hybrid lead halide perovskites and close-packed APbX_3 family of phases / E. I. Marchenko, S. A. Fateev, V. V. Korolev et al. // Journal of Materials Chemistry C. - 2022. - Vol. 10. - No. 44. - P. 16838-16846.
49. Mosconi E. Electronic and optical properties of MAPbX_3 perovskites ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$): a unified DFT and GW theoretical analysis / E. Mosconi, P. Umari, F. De Angelis // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2016. - Vol. 18. - No. 39. - P. 27158-27164.
50. Valence and Conduction Band Densities of States of Metal Halide Perovskites: A Combined Experimental-Theoretical Study / J. Endres, D. A. Egger, M. Kulbak et al. // The Journal of Physical Chemistry Letters. - 2016. - Vol. 7. - No. 14. - P. 2722-2729.
51. Zhang X. Correctly Assessing Defect Tolerance in Halide Perovskites / X. Zhang, M. E. Turiansky, C. G. Van de Walle // Journal of Physical Chemistry C. - 2020. - Vol. 124. - No. 11. - P. 6022-6027.
52. Fundamental understanding of stability for halide perovskite photovoltaics: The importance of interfaces / B. Li, S. Li, J. Gong et al. // Chem. - 2024. - Vol. 10. - No. 1. - P. 35-47.

53. Degradation pathways in perovskite solar cells and how to meet international standards / D. Zhang, D. Li, Y. Hu et al. // Communications Materials. - 2022. - Vol. 3. - No. 1. - P. 58.
54. Exploring the effects of the alkaline earth metal cations on the electronic structure, photostability and radiation hardness of lead halide perovskites / M. I. Ustinova, A. V. Rasmetyeva, A. I. Kukharenko et al. // Materials Today Energy. - 2024. - Vol. 45. - P. 101687.
55. Radiation-induced degradation in optoelectronic devices for satellite applications: a review / N. N. Sulaiman, N. F. Hasbullah, N. Saidin et al. // Discover Materials. - 2025. - Vol. 5. - No. 1. - P. 59.
56. Development of High-Efficiency and High-Stability Perovskite Solar Cells with Space Environmental Resistance / D. Yun, Y. Cho, H. Shin, G.-H. Kim // Energies. - 2025. - Vol. 18. - No. 13. - P. 3378.
57. Point defects in metal halide perovskites / N. Xu, X. Qi, Z. Shen et al. // Nature Reviews Physics. - 2025. - Vol. 7. - No. 10. - P. 554-564.
58. Advanced spectroscopic techniques for characterizing defects in perovskite solar cells / S. Srivastava, S. Ranjan, L. Yadav et al. // Communications Materials. - 2023. - Vol. 4. - No. 1. - P. 52.
59. Understanding Defects in Perovskite Solar Cells through Computation: Current Knowledge and Future Challenge / Z. Guo, M. Yuan, G. Chen et al. // Advanced Science. - 2024. - Vol. 11. - No. 20. - P. 2305799.
60. Photodegradation of Triple-Cation Perovskite Solar Cells: The Role of Spectrum and Bias Conditions / A. Farooq, M. R. Khan, T. Abzieher et al. // ACS Applied Energy Materials. - 2021. - Vol. 4. - No. 4. - P. 3083-3092.
61. Self-doping and radiation stability in partial Ge substituted lead halide perovskites / I. S. Zhidkov, M. I. Ustinova, M. F. Gerasimov et al. // Journal of Alloys and Compounds. - 2026. - Vol. 1050. - P. 185762.
62. Elucidating early proton irradiation effects in metal halide perovskites via photoluminescence spectroscopy / S. Erickson, C. Lum, K. Stephens et al. // iScience. - 2025. - Vol. 28. - No. 1. - P. 111586.

63. Interaction of Ionizing Radiation with Matter / P. Tandon, D. Prakash, S. C. Kheruka, N. N. Bhat // Radiation Safety Guide for Nuclear Medicine Professionals / edited by P. Tandon, D. Prakash, S. C. Kheruka, N. N. Bhat - Singapore : Springer Nature Singapore, 2022. - P. 21-35.
64. DuBose J. T. Energy Versus Electron Transfer: Managing Excited-State Interactions in Perovskite Nanocrystal-Molecular Hybrids / J. T. DuBose, P. V. Kamat // Chemical Reviews. - 2022. - Vol. 122. - No. 15. - P. 12475-12494.
65. Halide Perovskites for Photonics / edited by A. Vinattieri, G. Giorgi. - Melville, NY : AIP Publishing, 2021. - 442 p.
66. Interplay of structural fluctuations and charge carrier dynamics is key for high performance of hybrid lead halide perovskites / J. Zhan, J. Yang, X. Xie et al. // Inorganic Chemistry Frontiers. - 2022. - Vol. 9. - No. 21. - P. 5549-5561.
67. Exciton Dynamics in Layered Halide Perovskite Light-Emitting Diodes / S.-D. Baek, S. J. Yang, H. Yang et al. // Advanced Materials. - 2025. - Vol. 37. - No. 25. - P. 2411998.
68. Enhanced radiation hardness of lead halide perovskite absorber materials via incorporation of Dy^{2+} cations / M. I. Ustinova, L. A. Frolova, A. V. Rasmetyeva et al. // Chemical Engineering Journal. - 2024. - Vol. 493. - P. 152522.
69. Defect formation and healing at grain boundaries in lead-halide perovskites / W. Kaiser, K. Hussain, A. Singh et al. // Journal of Materials Chemistry A. - 2022. - Vol. 10. - No. 46. - P. 24854-24865.
70. Atomic-scale imaging of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ structure and its decomposition pathway / S. Chen, C. Wu, B. Han et al. // Nature Communications. - 2021. - Vol. 12. - No. 1. - P. 5516.
71. Methodology for the radiation hardness assessment of organic semiconductors / P. M. Kuznetsov, T. N. Khokhlova, G. A. Kichigina et al. // Mendeleev Communications. - 2025. - Vol. 35. - No. 6. - P. 688-691.

72. Mapping the pathways of photo-induced ion migration in organic-inorganic hybrid halide perovskites / T. Kim, S. Park, V. Iyer et al. // *Nature Communications*. - 2023. - Vol. 14. - No. 1. - P. 1846.
73. Halide Ions Distribution and Charge Dynamics in Mixed-Halide Perovskites / R. R. Sumukam, P. Sahu, R. N. Savu et al. // *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*. - 2022. - Vol. 16. - No. 5. - P. 2100576.
74. Defect evolution of iodine vacancy and related strain modulation in all-inorganic halide perovskites / X. Xu, Y. Cai, Y. Qu et al. // *Applied Physics Letters*. - 2023. - Vol. 123. - No. 12. - P. 122105.
75. Sarkar G. Ion Diffusion Dynamics and Halogen Mixing at the Heterojunction of Halide Perovskites: Atomistic Insights / G. Sarkar, P. Deswal, D. Ghosh // *The Journal of Physical Chemistry C*. - 2024. - Vol. 128. - No. 4. - P. 1762-1772.
76. Photoinduced phase segregation in wide-bandgap mixed-halide perovskite solar cells / Y. Yu, X. Liu, S. Zhang, J. Chen // *Energy Materials and Devices*. - 2024. - Vol. 2024. - No. 2. - P. 9370037.
77. Ion Migration in Lead-Halide Perovskites: Cation Matters / K. Niu, C. Wang, J. Zeng et al. // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. - 2024. - Vol. 15. - No. 4. - P. 1006-1018.
78. Suppressing non-radiative recombination for efficient and stable perovskite solar cells / J. Tao, C. Zhao, Z. Wang et al. // *Energy & Environmental Science*. - 2025. - Vol. 18. - No. 2. - P. 509-544.
79. Kirmani A. R. Radiation-Induced Defect Creation and Healing in Metal-Halide Perovskites / A. R. Kirmani // 2024 IEEE 52nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC). - IEEE, 2024. - P. 1242-1244.
80. Imaging Light-Induced Migration of Dislocations in Halide Perovskites with 3D Nanoscale Strain Mapping / K. W. P. Orr, J. Diao, M. N. Lintangpradipto et al. // *Advanced Materials*. - 2023. - Vol. 35. - No. 46. - P. 2305549.

81. Web NIEL Calculator using both Akkerman and Robinson Partition Function [Электронный ресурс]. - URL: <https://www.sr-niel.org/index.php/sr-niel-web-calculators/registered-niel-calculator> (дата обращения: 12.02.2026).
82. Degradation characteristics of electron and proton irradiated InGaAsP/InGaAs dual junction solar cell / X. F. Zhao, A. Aierken, M. Heini et al. // Solar Energy Materials and Solar Cells. - 2020. - Vol. 206. - P. 110339.
83. A Brief Review of High Efficiency III-V Solar Cells for Space Application / J. Li, A. Aierken, Y. Liu et al. // Frontiers in Physics. - 2021. - Vol. 8. - P. 631925.
84. Modeling solar cell degradation in space: A comparison of the NRL displacement damage dose and the JPL equivalent fluence approaches / S. R. Messenger, G. P. Summers, E. A. Burke et al. // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. - 2001. - Vol. 9. - No. 2. - P. 103-121.
85. Akkerman A. NIEL Calculations for III-V Compound Semiconductors Under Electron or Proton Irradiation / A. Akkerman, J. Barak, M. Murat // IEEE Transactions on Nuclear Science. - 2022. - Vol. 69. - No. 9. - P. 2056-2064.
86. Ziegler J. F. SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010) / J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, J. P. Biersack // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. - 2010. - Vol. 268. - No. 11-12. - P. 1818-1823.
87. Geant4-a simulation toolkit / S. Agostinelli, J. Allison, K. Amako et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. - 2003. - Vol. 506. - No. 3. - P. 250-303.
88. Recent developments in Geant4 / J. Allison, K. Amako, J. Apostolakis et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. - 2016. - Vol. 835. - P. 186-225.

89. MCNP version 5 / R.A. Foster, L.J. Cox, R.F. Barret et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. - 2004. - V. 213. - P. 82-86.
90. Overview of the FLUKA code / G. Battistoni, T. Boehlen, F. Cerutti et al. // Annals of Nuclear Energy. - 2015. - Vol. 82. - P. 10-18.
91. PHITS-a particle and heavy ion transport code system / K. Niita, T. Sato, H. Iwase et al. // Radiation Measurements. - 2006. - Vol. 41. - No. 9-10. - P. 1080-1090.
92. Frenkel D. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications / D. Frenkel, B. Smit. - 3rd ed. - London : Academic Press, 2023. - 752 p.
93. Allen M. P. Computer Simulation of Liquids / M. P. Allen, D. J. Tildesley. - 2nd ed. - Oxford : Oxford University Press, 2017. - 642 p.
94. Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Physical Review. - 1964. - Vol. 136. - No. 3B. - P. B864-B871.
95. Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // Physical Review. - 1965. - Vol. 140. - No. 4A. - P. A1133-A1138.
96. Perdew J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. - 1996. - Vol. 77. - No. 18. - P. 3865-3868.
97. Bortz A. B. A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems / A. B. Bortz, M. H. Kalos, J. L. Lebowitz // Journal of Computational Physics. - 1975. - Vol. 17. - No. 1. - P. 10-18.
98. Gillespie D. T. A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions / D. T. Gillespie // Journal of Computational Physics. - 1976. - Vol. 22. - No. 4. - P. 403-434.
99. Gillespie D. T. Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions / D. T. Gillespie // The Journal of Physical Chemistry. - 1977. - Vol. 81. - No. 25. - P. 2340-2361.

100. Unique Research Facility "Gammatok-100" / D. P. Kiryukhin, G. A. Kichigina, S. R. Allayarov, E. R. Badamshina // High Energy Chemistry. - 2019. - Vol. 53. - No. 3. - P. 228-237.
101. Техническое описание линейного ускорителя электронов модели УЭЛР-10-10С2 для ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А. И. Бурназяна: устройство и работа ускорителя. - СПб. : ООО «НПП „КОРАД"», 2013. - 65 с.
102. TR-24 Cyclotron [Электронный ресурс]. - URL: <https://advancedcyclotron.com/our-cyclotrons/tr24/> (дата обращения: 13.02.2026).
103. Geant4 11.3 Release Notes [Электронный ресурс]. - URL: <https://geant4.web.cern.ch/download/release-notes/notes-v11.3.0.html> (дата обращения: 13.02.2026).
104. Space environment considerations for perovskite solar cell operations: A review / M. E. Bush, J. D. Sims, S. S. Erickson et al. // Acta Astronautica. - 2025. - Vol. 235. - P. 235-250.
105. Extreme solar events / E. W. Cliver, C. J. Schrijver, K. Shibata, I. G. Usoskin // Living Reviews in Solar Physics. - 2022. - Vol. 19. - No. 1. - P. 2.
106. A Comprehensive Comparison of Various Galactic Cosmic-Ray Models to the State-of-the-art Particle and Radiation Measurements / W. Liu, J. Guo, Y. Wang, T. C. Slaba // The Astrophysical Journal Supplement Series. - 2024. - Vol. 271. - No. 1. - P. 18.
107. Klein O. Über die Streuung von Strahlung durch freie Elektronen nach der neuen relativistischen Quantendynamik von Dirac / O. Klein, Y. Nishina // Zeitschrift für Physik. - 1929. - Vol. 52. - No. 11-12. - P. 853-868. - DOI: 10.1007/BF01366453.
108. Urbán L. Multiple scattering model in Geant4 / L. Urbán. - Geneva : CERN, 2002. - Report CERN-OPEN-2002-070.
109. Lewis H. W. Multiple Scattering in an Infinite Medium / H. W. Lewis // Physical Review. - 1950. - Vol. 78. - No. 5. - P. 526-529.

110. Progress of Geant4 electromagnetic physics developments and applications / V. Ivanchenko, A. Bagulya, S. Bakr et al. // EPJ Web of Conferences. - 2019. - Vol. 214. - P. 02046.
111. Wright D. H. The Geant4 Bertini Cascade / D. H. Wright, M. H. Kelsey // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. - 2015. - Vol. 804. - P. 175-188.
112. Lewis F. H. Electromagnetic Structure of the Giant Dipole Resonance / F. H. Lewis, J. D. Walecka // Physical Review. - 1964. - Vol. 133. - No. 4B. - P. B849-B868.
113. Berman B. L. Measurements of the giant dipole resonance with monoenergetic photons / B. L. Berman, S. C. Fultz // Reviews of Modern Physics. - 1975. - Vol. 47. - No. 3. - P. 713-761.
114. Progress in hadronic physics modelling in Geant4 / J. Apostolakis, G. Folger, V. Grichine et al. // Journal of Physics: Conference Series. - 2009. - Vol. 160. - No. 1. - P. 012073.
115. ENDF/B-VIII.0: The 8th Major Release of the Nuclear Reaction Data Library with CIELO-project Cross Sections, New Standards and Thermal Scattering Data / D. A. Brown, M. B. Chadwick, R. Capote et al. // Nuclear Data Sheets. - 2018. - Vol. 148. - P. 1-142.
116. Wentzel G. Zwei Bemerkungen uber die Zerstreung korpuskularer Strahlen als Beugungserscheinung / G. Wentzel // Zeitschrift fur Physik. - 1926. - Vol. 40. - No. 8. - P. 590-593.
117. Lindhard J. Relativistic theory of stopping for heavy ions / J. Lindhard, A. H. Sørensen // Physical Review A. - 1996. - Vol. 53. - No. 4. - P. 2443-2456.
118. Bethe H. Bremsformel fur Elektronen relativistischer Geschwindigkeit / H. Bethe // Zeitschrift fur Physik. - 1932. - Vol. 76. - No. 5-6. - P. 293-299.
119. Integral equations governing radiation effects (Notes on atomic collisions, III) / J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff, P. V. Thomsen // Matematisk-fysiske

Meddelelser, Kongelige Danske Videnskabernes Selskab. - 1963. - Vol. 33. - No. 10. - P. 1-42.

120. Robinson M. T. The dependence of radiation effects on the primary recoil energy / M. T. Robinson // Radiation-Induced Voids in Metals / edited by J. W. Corbett, L. C. Ianniello - Oak Ridge, TN : U.S. Atomic Energy Commission, Technical Information Center, 1972. - P. 397-429.
121. Ziegler J. F. The Stopping and Range of Ions in Solids / J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark. - New York : Pergamon Press, 1985. - 321 p.
122. Wilson W. D. Calculations of nuclear stopping, ranges, and straggling in the low-energy region / W. D. Wilson, L. G. Haggmark, J. P. Biersack // Physical Review B. - 1977. - Vol. 15. - No. 5. - P. 2458-2468.
123. Cover T. Nearest neighbor pattern classification / T. Cover, P. Hart // IEEE Transactions on Information Theory. - 1967. - Vol. 13. - No. 1. - P. 21-27.
124. Stewart G. An Implementation of the HDBSCAN* Clustering Algorithm / G. Stewart, M. Al-Khassaweneh // Applied Sciences. - 2022. - Vol. 12. - No. 5. - P. 2405.
125. Deng D. DBSCAN Clustering Algorithm Based on Density / D. Deng // 2020 7th International Forum on Electrical Engineering and Automation (IFEEA). - Hefei, China : IEEE, 2020. - P. 949-953.
126. X-ray transition energies: new approach to a comprehensive evaluation / R. D. Deslattes, E. G. Kassler, P. Indelicato et al. // Reviews of Modern Physics. - 2003. - Vol. 75. - No. 1. - P. 35-99.
127. Fitzgerald R. K. The law of Dulong and Petit / R. K. Fitzgerald, F. H. Verhoek // Journal of Chemical Education. - 1960. - Vol. 37. - No. 10. - P. 545-549.
128. Halide Perovskite Radiation Detectors: Conventional Imaging Applications and New Opportunities / D. Zhao, Y. W. Choi, T. Yokota et al. // Advanced Functional Materials. - 2026. - Vol. 36. - No. 6. - P. e13676.
129. Optimized perovskite active layer morphologies and crystallization by doping cesium iodide for high-performance bulk heterojunction solar cells and X-ray

- detectors / H. Liu, J. Won, J. Lee, J. Kang // *Organic Electronics*. - 2022. - Vol. 109. - P. 106617.
130. Radiation-hard organic electronics with fullerene-based semiconductors / S. A. Kuklin, P. M. Kuznetsov, V. S. Bolshakova et al. // *Materials Horizons*. - 2026. - Vol. 13. - No. 12. - P. 6204-6208.
 131. Photo-crosslinkable organic materials for flexible and stretchable electronics / M. Kim, H. Park, E. Kim et al. // *Materials Horizons*. - 2025. - Vol. 12. - No. 13. - P. 4573-4607.
 132. Temperature Dependence of Photochemical Degradation of MAPbBr₃ Perovskite / I. S. Zhidkov, A. F. Akbulatov, M. I. Ustinova et al. // *Coatings*. - 2022. - Vol. 12. - No. 8. - P. 1066.
 133. XPS visualization of soft and hard Lewis base passivation of defects in MAPbI₃ perovskite / I. S. Zhidkov, M. F. Gerasimov, V. V. Ozerova et al. // *Physica B: Condensed Matter*. - 2025. - Vol. 711. - P. 417268.
 134. Reversible Pb²⁺ / Pb⁰ and I⁻ / I³⁻ Redox Chemistry Drives the Light-Induced Phase Segregation in All-Inorganic Mixed Halide Perovskites / L. A. Frolova, S. Y. Luchkin, Y. Lekina et al. // *Advanced Energy Materials*. - 2021. - Vol. 11. - No. 12. - P. 2002934.
 135. Light or Heat: What Is Killing Lead Halide Perovskites under Solar Cell Operation Conditions? / A. F. Akbulatov, L. A. Frolova, N. N. Dremova et al. // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. - 2020. - Vol. 11. - No. 1. - P. 333-339.
 136. Kinchin G. H. The Displacement of Atoms in Solids by Radiation / G. H. Kinchin, R. S. Pease // *Reports on Progress in Physics*. - 1955. - Vol. 18. - No. 1. - P. 1-51.
 137. Threshold Displacement Energies in Lead Halide Perovskites from Ab Initio Molecular Dynamics Simulations / R. B. Martinez Duque, A. R. Kirmani, I. R. Sellers, M. F. Borunda // *PRX Energy*. - 2025. - Vol. 4. - No. 1. - P. 013006.

138. Thermal degradation in methylammonium-formamidinium-guanidinium lead iodide perovskites / F. B. Minussi, R. M. Silva, J. F. Carvalho, E. B. Araújo // Journal of Materials Chemistry C. - 2024. - Vol. 12. - No. 14. - P. 5138-5149.
139. Formamidinium iodide: Crystal structure and phase transitions / A. A. Petrov, E. A. Goodilin, A. B. Tarasov et al. // Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications. - 2017. - Vol. 73. - No. 4. - P. 569-572.
140. Zhou T. Inhibiting the decomposition of methylammonium using cations with low deprotonation energy / T. Zhou, J. Chen, A. Kuang // Journal of Materials Chemistry A. - 2022. - Vol. 10. - No. 42. - P. 22742-22749.
141. Novoselov I. E. Unveiling the Hidden Cascade: Secondary Particle Generation in Hybrid Halide Perovskites Under Space-Relevant Ionizing Radiation / I. E. Novoselov, S. O. Cholakh, I. S. Zhidkov // Aerospace. - 2025. - Vol. 12. - No. 11. - P. 1015.
142. McKinley W. A. The Coulomb Scattering of Relativistic Electrons by Nuclei / W. A. McKinley, H. Feshbach // Physical Review. - 1948. - Vol. 74. - No. 12. - P. 1759-1763.
143. Podgoršak E. B. Coulomb Scattering / E. B. Podgoršak // Radiation Physics for Medical Physicists / edited by E. B. Podgorsak - Cham : Springer International Publishing, 2016. - P. 79-142.
144. Kotov Y. A. YPT-0.5 repetitive-pulse nanosecond electron accelerator / Y. A. Kotov, S. Y. Sokovnin, M. E. Balezin // Instruments and Experimental Techniques. - 2000. - Vol. 43. - No. 1. - P. 102-105.
145. Sokovnin S. Y. Repetitive nanosecond electron accelerators type URT-1 for radiation technology / S. Y. Sokovnin, M. E. Balezin // Radiation Physics and Chemistry. - 2018. - Vol. 144. - P. 265-270.
146. УЭЛР-10-15-С: ускоритель электронов для комплексов стерилизации [Электронный ресурс]. - URL: <https://www.toriy.ru/products/electron-accelerators/uelr-10-15-c/> (дата обращения: 08.05.2026). - Текст : электронный.

147. XPS spectra as a tool for studying photochemical and thermal degradation in APbX₃ hybrid halide perovskites / I. S. Zhidkov, D. W. Boukhvalov, A. F. Akbulatov et al. // Nano Energy. - 2021. - Vol. 79. - P. 105421.
148. EXFOR: Experimental Nuclear Reaction Data [Электронный ресурс]. - URL: <http://cdf.e.sinp.msu.ru/exfor/> (дата обращения: 20.02.2026).
149. The consequences of proton irradiation of KLuP₂O₇ doped with Pr³⁺ ions / S. A. Kiselev, V. A. Pustovarov, M. N. Sarychev, M. O. Kalinkin // Nuclear Engineering and Technology. - 2025. - Vol. 57. - No. 7. - P. 103523.