

Озерова Виктория Викторовна

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ
КОМПЛЕКСНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ СВИНЦА
И СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка – 2026

**Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук**

Научный руководитель: **Трошин Павел Анатольевич**
кандидат химических наук

Официальные
оппоненты: **Мазаник Александр Васильевич**
доктор физико-математических наук, Республиканское
научно-производственное унитарное предприятие «Институт
энергетики Национальной академии наук Беларуси»,
ведущий научный сотрудник Лаборатории взаимодействия
излучения с веществом

Кузнецов Сергей Викторович
кандидат химических наук, Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Брянский государственный университет имени
академика И.Г. Петровского», заведующий Лабораторией
электрохимии и физико-химических методов анализа

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля
Российской академии наук (ИБХФ РАН),
г. Москва

Защита диссертации состоится «16» декабря 2026 года в 12:30 на заседании
Диссертационного совета 24.1.108.01 при ФГБУН Федеральном исследовательском центре
проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук по адресу:
проспект акад. Семенова, д.1, г. Черноголовка, Московская обл., 142432.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИЦ ПХФ и МХ РАН
и на сайте www.icp-ras.ru

Автореферат разослан

2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.108.01,
доктор химических наук

Джардималиева Г.И

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность избранной темы. Перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) на основе комплексных галогенидов свинца APbX_3 , где А — метиламмоний (CH_3NH_3^+ , МА), формамидиний ($\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$, FА) или Cs^+ , а X — галогенид-анион, являются одной из наиболее перспективных фотовольтаических технологий благодаря высокой эффективности (>27%), низкой стоимости материалов и простоте изготовления. Однако широкое внедрение ПСЭ сдерживается их низкой стабильностью, поскольку фотоактивный перовскитный слой чувствителен к воздействию тепла и света. Среди различных подходов к решению этой проблемы особенно перспективным является использование молекулярных модификаторов, способных повышать стабильность ПСЭ в отношении разных повреждающих факторов (свет, нагрев, влага, кислород, др.). Поэтому разработка модифицированных перовскитных полупроводников с повышенной фотохимической и радиационной стойкостью представляет собой актуальную задачу, особенно в контексте использования ПСЭ в космических аппаратах, где повышенный радиационный фон является дополнительным повреждающим фактором.

Степень разработанности темы. На сегодняшний день в мировой литературе предложены сотни молекулярных модификаторов для использования в ПСЭ. Несмотря на наличие множества опубликованных работ, большинство исследований сосредоточено на повышении стабильности устройств в условиях воздействия внешних факторов (влага и кислород воздуха), тогда как влияние модификаторов на стабильность перовскитных полупроводников на свету или при нагревании в условиях инертной атмосферы изучено недостаточно. Практически нет систематических исследований, позволяющих установить закономерности между структурой модификатора и его стабилизирующей способностью для различных перовскитных составов.

Кроме того, фундаментальные исследования радиационной стойкости комплексных галогенидов свинца, в том числе модифицированных, фактически отсутствуют. В частности, литературные данные по радиационной стойкости перовскитных полупроводников в условиях воздействия γ -лучей ограничены единичными работами и демонстрируют значительный разброс: от деградации при дозах 4-6 кГр до сохранения свойств при 1 МГр, что указывает на отсутствие системного подхода к исследованиям.

Цели и задачи. Целью данной диссертационной работы является установление закономерностей влияния различных типов молекулярных модификаторов на свойства комплексных галогенидов свинца и их использование для повышения фотостабильности и радиационной стойкости перовскитных солнечных элементов. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Систематическое исследование влияния набора из 35 структурно различных молекулярных модификаторов ($\text{A}^1\text{-A}^{35}$) на фотохимическую стабильность пленок комплексных иодоплюмбатов различного состава: MAPbI_3 , FAPbI_3 , $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$ и $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ — при длительном облучении светом в инертной атмосфере.

2. Выявление ключевых структурных факторов, определяющих способность исследованных модификаторов как стабилизировать, так и ухудшать стабильность комплексных иодоплюмбатов различного состава.

3. Исследование влияния наиболее перспективных модификаторов на фотоэлектрические характеристики и фотостабильность перовскитных солнечных элементов.

4. Систематическое исследование радиационной стойкости немодифицированных пленок комплексных галогенидов свинца различного катионного состава: MAPbI_3 , FAPbI_3 , $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$ и $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ — при воздействии γ -лучей в широком диапазоне доз, включая сверхвысокие значения до 10 МГр, в инертной атмосфере.

5. Исследование влияния молекулярной модификации на стойкость комплексных галогенидов свинца к различным видам ионизирующего излучения: γ -лучам, электронам, протонам и нейтронам высоких энергий.

Научная новизна

Впервые проведено систематическое исследование влияния различных органических молекул (модификаторов) на фотостабильность пленок комплексных иодоплюмбатов различного катионного состава. Установлены структурные факторы, определяющие стабилизирующую способность модификаторов. Показано, что эффективность модификатора может зависеть от катионного состава перовскитного полупроводника. Выявлены модификаторы, например, гидроиодиды изомерных 2- и 3-пиколиламинов, обладающие практически универсальной стабилизирующей способностью для всех исследованных комплексных галогенидов свинца.

Разработан модификатор на основе пиколилзамещенного пиперазина (**3-PMPCI**), подавляющий фазовый переход $\alpha \rightarrow \delta$ в FAPbI_3 . Кроме того, предложена стратегия двойной межслойной модификации гидрохлоридом тирамина (**TACI**) для одновременной пассивации верхней и нижней границ перовскитного слоя, приводящая к повышению эффективности и стабильности ПСЭ.

Впервые исследована радиационная стойкость пленок перовскитных полупроводников различного состава в условиях воздействия γ -лучей (до 20 МГр). Выявлен новый механизм радиационно-индуцированной катионной фазовой сегрегации в смешаннокатионных перовскитных материалах, а также показана уникальная радиационная стойкость FAPbI_3 .

Впервые детально исследовано влияние модификации на радиационную стойкость пленок перовскитного полупроводника в условиях воздействия высокоэнергетического излучения различной природы (γ -лучи, электроны, протоны, нейтроны).

Теоретическая и практическая значимость работы

Проведенное систематическое исследование позволило установить фундаментальные закономерности, связывающие особенности строения органических модификаторов с их влиянием на фотостабильность комплексных галогенидов свинца. Установлено, что введение модификатора может подавлять деградацию перовскитного полупроводника под действием ионизирующего излучения различной природы. Полученные результаты важны для понимания молекулярных механизмов стабилизации перовскитных материалов как при световом, так и при радиационном воздействии, и формируют основы для направленной разработки новых еще более эффективных стабилизаторов ПСЭ.

Разработанные подходы к молекулярной модификации перовскитных материалов позволили достичь рекордных (на момент публикации) сертифицированных значений эффективности перовскитных солнечных элементов. Показаны значительные перспективы использования модифицированных перовскитных материалов в космосе ввиду их высокой радиационной стойкости. В частности, модифицированные пленки выдерживали высокие дозы γ -лучей до 20 МГр и высокие флюенсы высокоэнергетических протонов (10^{16} p/cm²), нейтронов (10^{13} n/cm²) и электронов (3×10^{16} e/cm²), значительно превышающие реальные

орбитальные нагрузки. Разработанные подходы к модификации перовскитных полупроводников открывают возможности для создания высокоэффективных ПСЭ с длительным сроком эксплуатации как в наземных условиях, так и в космосе.

Методология и методы диссертационного исследования

Пленки перовскитных материалов наносились на подложки методом спин-коутинга (центрифугирования) из растворов прекурсоров в инертной атмосфере. Модифицирующие реагенты вводились непосредственно в раствор прекурсора, либо наносились на поверхность уже сформированных пленок (метод пост-обработки). Фотохимическая стабильность пленок изучалась при облучении белым светом (интенсивность приближена к стандартным условиям) в атмосфере азота при температуре 40 ± 5 °С. Для радиационных испытаний образцы герметично упаковывали в перчаточном боксе с атмосферой азота (O_2 , $H_2O < 0,1$ м.д.). Облучение γ -лучами выполнялось в ФИЦ ПХФ и МХ РАН (г. Черноголовка) на установке Гамматок-100 с источником ^{60}Co при мощности дозы 2 Гр/с. Облучение электронами проводили на ускорителе UELR-10-10S (УрФУ, г. Екатеринбург) со средней энергией 8,5 МэВ и током пучка 200 мкА. Облучение протонами осуществлялось на циклотроне TR-24 (УрФУ, г. Екатеринбург) с энергией 18 МэВ и током пучка 0,2–300 мкА. Облучение нейтронами (при делении ^{235}U) проводили на импульсном ядерном реакторе в РФЯЦ-ВНИИТФ (г. Снежинск).

Для характеристики пленок использовался набор взаимодополняющих методов: УФ-видимая и фотолюминесцентная (ФЛ) спектроскопия, инфракрасная (ИК) спектроскопия, рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), сканирующая электронная (СЭМ) и атомно-силовая (АСМ) микроскопия. Уникальные данные получены с помощью ближнепольной ИК-спектроскопии (IR s-SNOM) при картировании органических катионов на поверхности перовскитных пленок. Взаимодействие модификаторов с компонентами перовскитного материала изучали с использованием спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах 1H и ^{133}Cs , двумерной NOESY и COSY ЯМР-спектроскопии, а также масс-спектрометрии МАЛДИ (матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация с времяпролетным масс-анализатором). Теоретическое моделирование проводилось в рамках теории функционала плотности (DFT) и с использованием молекулярной динамики. Фотовольтаические свойства полученных материалов исследовали в солнечных элементах с инвертированной p-i-n архитектурой. Значения плотностей тока короткого замыкания подтверждали интегрированием спектров внешней квантовой эффективности (EQE).

Положения, выносимые на защиту

1. Установлены структурные особенности молекулярных модификаторов, позволяющие значительно повысить фотохимическую стабильность комплексных галогенидов свинца. Наилучшие результаты показывают соединения с несколькими катионными центрами, производные пиридина, а также соединения с гидроксильными и гидроксиламиновыми группами. Гидроидиды изомерных 2- и 3-пиколиламинов обладают практически универсальной стабилизирующей способностью для всех рассмотренных перовскитных полупроводников.

2. Установлена уникальная радиационная стойкость $FAPbI_3$, не образующего металлический свинец при дозах γ -лучей до 10 МГр. В пленках $MAPbI_3$ образование металлического свинца фиксируется уже при 1 МГр, а в смешаннокатионных составах —

после доз 2-7 МГр. Выявлен механизм радиационно-индуцированной катионной фазовой сегрегации в смешаннокатионных перовскитных материалах под действием γ -лучей, высокоэнергетических электронов, протонов и нейтронов.

3. Дигидроиодид 1-(4-пиридил)-пиперазина (A^{22}) подавляет радиационно-индуцированную сегрегацию в пленках смешаннокатионного состава $(Cs_{0,10}MA_{0,15}FA_{0,75})PbI_3$ с образованием δ - $CsPbI_3$, блокирует образование металлического свинца при γ -облучении (до 20 МГр) и способствует сохранению органических катионов на поверхности пленок при воздействии высоких флюенсов протонов (10^{16} p/cm²), нейтронов (10^{13} n/cm²) и электронов (3×10^{16} e/cm²).

4. Стратегия двойной межслоевой модификации гидрохлоридом тирамина (TACl) обеспечивает пассивацию дефектов на обеих границах перовскитного слоя, что позволяет достичь в перовскитных солнечных элементах эффективности 23,35% и повышает стабильность устройств при воздействии света.

5. Модификатор на основе гидрохлорида 1-(пиридин-3-илметил)пиперазина (3-PMPSI) подавляет фазовый переход $FAPbI_3$ в нефотоактивную δ -фазу, обеспечивает рекордные на момент публикации эффективности перовскитных солнечных элементов (27,6% для $FAPbI_3$) и повышенную эксплуатационную стабильность устройств.

Соответствие пунктам специальности

Данная работа соответствует следующему направлению исследований специальности 1.4.4. «Физическая химия»: п.12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Личный вклад автора

Постановка задач, интерпретация результатов, и подготовка публикаций выполнены автором совместно с научным руководителем. Соискателем лично выполнен основной объем экспериментальной работы: изготовление перовскитных пленок и их модификация, проведение экспериментов по оценке фотохимической стабильности пленок, обработка и анализ полученных данных, формулировка основных выводов. Автором осуществлены измерения оптических спектров, пробоподготовка для различных методов исследования, изготовление и характеристика ряда солнечных элементов. Соискатель активно участвовал в интерпретации результатов РФА, ЯМР-спектроскопии, РФЭС, МАЛДИ масс-спектрометрии и микроскопии.

Ряд исследований выполнен совместно с сотрудниками ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Ценные консультации на отдельных этапах работы даны к.х.н. Фроловой Л. А. Отдельные модификаторы и их предшественники были предоставлены Большаковой В. С. и к.х.н. Седовым И. В. Измерение отдельных оптических спектров осуществлялось совместно с Черных Я. Ю., Хохловой Т. Н. Регистрацию рентгенограмм проводили Шапаева В. В., к.ф.-м.н. Шилов Г. В., к.х.н. Корчагин Д. В. Картирование пленок с помощью атомно-силовой микроскопии и IR s-SNOM проводилось к.ф.-м.н. Емельяновым Н. А. Конфокальная микроскопия выполнена к.т.н. Жидковым М. В. и к.ф.-м.н. Емельяновым Н. А. Данные СЭМ получены к.ф.-м.н. Дремовой Н.Н. Спектры 1H , ^{133}Cs , двумерной COSY- и NOESY-спектроскопии ЯМР были зарегистрированы к.х.н. Слесаренко Н. А. Квантово-химические расчеты были проведены д.х.н. Шестаковым А. Ф. и PhD Гуцевым Л. Г. Облучение пленок γ -лучами проводили к.х.н. Кичигина Г. А., к.х.н. Куш П. П. и д.х.н. Кирюхин Д. П. Регистрацию масс-спектров методом МАЛДИ масс-спектрометрии проводила Большакова В. С.

Модификатор А²⁸ был предоставлен д.х.н. Сухоруковым А. Ю. (ИОХ РАН). Измерения спектров ФЛ в зависимости от мощности пучка лазера выполнены PhD Болдыревой А. Г. (Сколтех). Регистрацию спектров РФЭС проводили д.ф.-м.н. Жидков И. С. (ФТИ УрФУ) и д.ф.-м.н. Курмаев Э. З. (ФТИ УрФУ, ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН). Облучение пленок электронами, протонами и нейтронами было организовано к.ф.-м.н. Сарычевым М. Н., к.ф.-м.н. Зыряновым С. С., д.ф.-м.н. Жидковым И.С. (ФТИ УрФУ). Исследования модификаторов на основе пикколилзамещенных пиперазинов проводились в рамках коллаборации с коллективом профессора Wei Chen (HUST, г. Ухань, Китай). Исследование гидрохлорида тирамина в качестве модификатора выполнено совместно с коллективом профессора Xueqing Xu (GIEC, г. Гуанчжоу, Китай).

Степень достоверности и апробации результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования, высокой воспроизводимостью экспериментальных данных, а также согласованностью результатов, полученных различными методами исследования.

Результаты работы неоднократно были представлены на международных научных конференциях высокого уровня. Доклад «Degradation Behavior of Lead Halide Perovskite Films under Exposure to Ultrahigh Doses of Gamma Rays up to 10 MGy» на 7-й Международной конференции по перспективным электроматериалам (ICAE), г. Чеджу, Корея, 31 октября - 3 ноября 2023 г., был отмечен дипломом за лучший устный доклад среди студентов и аспирантов. Коллектив авторов (включая соискателя) был удостоен бронзовой медали во время проведения XXVII Московского международного салона изобретений и инновационных технологий «Архимед 2024» за проект «Фотовольтаическое устройство на основе полупроводниковых плёнок комплексных галогенидов свинца, стабилизированных производными пиридина» (г. Москва, Россия, 2024 г.).

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликовано 7 статей в высокорейтинговых журналах (категория K1), рекомендуемых ВАК при Минобрнауки РФ для защиты кандидатских диссертаций и индексируемых в базах данных Web of Science, RSCI и Scopus, а также получено 2 патента РФ на изобретение.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 255 страницах, содержит 130 рисунков, 3 схемы и 5 таблиц. Список литературы включает 463 библиографических наименования.

Во «**Введении**» обозначена актуальность темы диссертационной работы, приведены цели и задачи, обоснованы научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследований, сформулированы положения, выносимые на защиту, дана оценка личного вклада выполнения диссертационной работы автором, степени достоверности и апробации результатов.

В первой главе «**Роль молекулярных модификаторов в повышении стабильности перовскитных солнечных элементов (обзор литературы)**» проведен анализ литературы по проблеме стабильности ПСЭ. Систематизированы подходы к повышению стабильности ПСЭ. Наибольшее внимание уделено молекулярным модификаторам, напрямую влияющим на свойства перовскитных материалов за счет пассивации дефектов, формирования защитных 2D-фаз, встраивания в перовскитную

решетку и подавления миграции ионов. Показано, что фундаментальное влияние модификаторов на фотостабильность перовскитных полупроводников изучено недостаточно: не выявлены взаимосвязи между структурой модификатора и его стабилизирующим действием, а систематические исследования радиационной стойкости комплексных галогенидов свинца, в том числе модифицированных, фактически отсутствуют.

В «Экспериментальной части» приведены методики синтеза модификаторов, изготовления пленок комплексных галогенидов свинца и солнечных элементов на их основе, описание экспериментов по исследованию фотохимической и радиационной стабильности пленок в инертной атмосфере, методы характеристики пленок комплексных галогенидов свинца и солнечных элементов на их основе.

Глава «Обсуждение результатов» состоит из четырех разделов, в которых представлены основные результаты и их обсуждение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Влияние молекулярных модификаторов на фотостабильность пленок комплексных галогенидов свинца

Обоснование выбора молекулярных модификаторов

Набор из 35 структурно различных соединений (Рис. 1) для их исследования в качестве молекулярных модификаторов был составлен для систематического выявления закономерностей «структура-свойство».

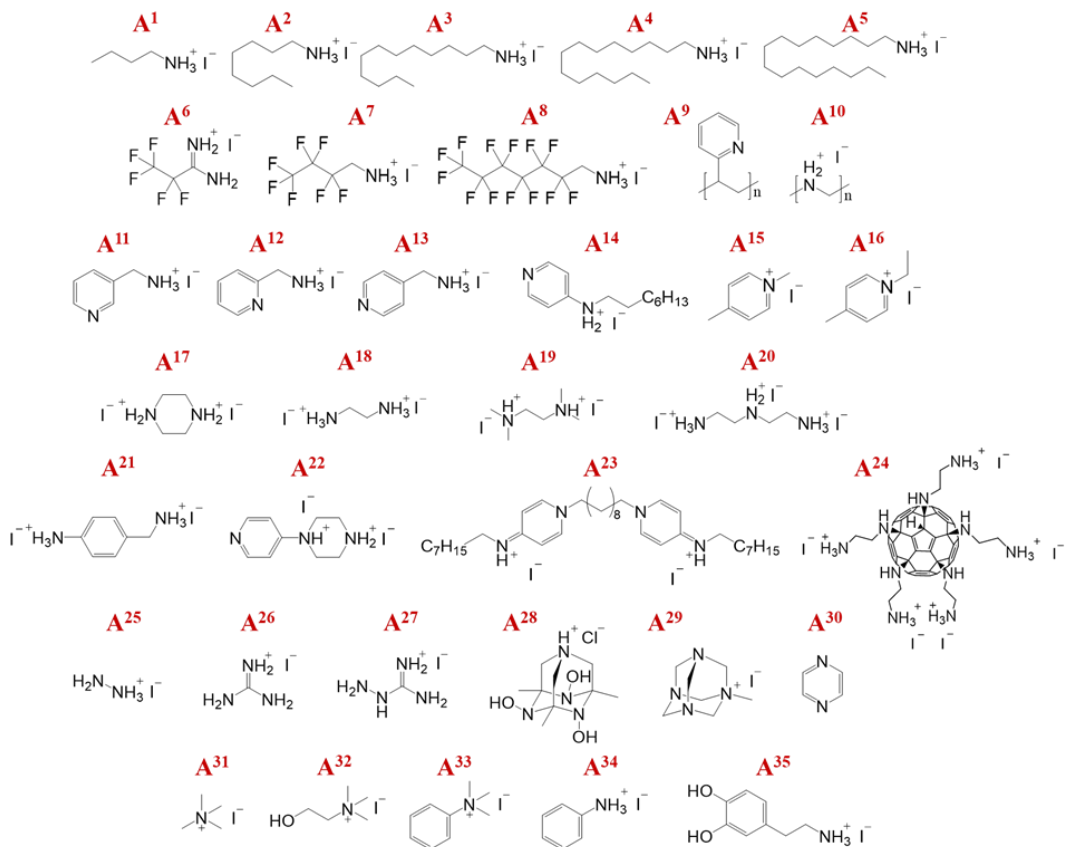


Рис. 1. Структурные формулы модификаторов A¹-A³⁵

В частности, варьировались длина алкильного заместителя, число катионных центров, положение заместителей в ароматическом кольце, наличие заместителей -F и -OH, степень замещения у атома азота и другие особенности молекулярной структуры. Количество вводимого модификатора в состав перовскитной пленки (~5 мол. % с нормировкой на число катионных центров) было выбрано на основе литературных данных для достижения стабилизирующего эффекта без существенной потери фотоэлектрических характеристик устройств, а также для моделирования локальной концентрации пассиватора на поверхности и границах зерен.

Стабильность модифицированных пленок MAPbI₃

В ходе облучения светом для немодифицированной пленки MAPbI₃ наблюдается снижение оптической плотности в диапазоне 700-770 нм вследствие процессов фотолиза (Рис. 2 слева). Динамика спектров поглощения может быть описана математически при помощи построения зависимости относительной оптической плотности пленки при 700 нм ($RA^{700\text{ нм}}_{t\text{ ч}}$) от длительности облучения t (ч) (Рис. 2). Значение $RA^{700\text{ нм}}_{t\text{ ч}}$ рассчитывается по формуле:

$$RA^{700\text{ нм}}_{t\text{ ч}} = \frac{A^{700\text{ нм}}_{t\text{ ч}} - A^{850\text{ нм}}_{t\text{ ч}}}{A^{700\text{ нм}}_{0\text{ ч}} - A^{850\text{ нм}}_{0\text{ ч}}},$$

где числитель дроби соответствует оптической плотности пленки при 700 нм после t ч на свету ($A^{700\text{ нм}}_{t\text{ ч}}$) за вычетом оптической плотности при 850 нм ($A^{850\text{ нм}}_{t\text{ ч}}$) для нивелирования фактора светорассеяния, а знаменатель равен аналогичному выражению для необлученной пленки. Так, после 915 ч на свету параметр $RA^{700\text{ нм}}$ для немодифицированной пленки MAPbI₃ принимает значение ~0,25 (Рис. 2 слева), что свидетельствует о практически полной деградации перовскитной фазы. Следует отметить, что $RA^{700\text{ нм}}_{1460\text{ ч}}$ для данного образца приближается к ~0,1 (Рис. 3а сверху).

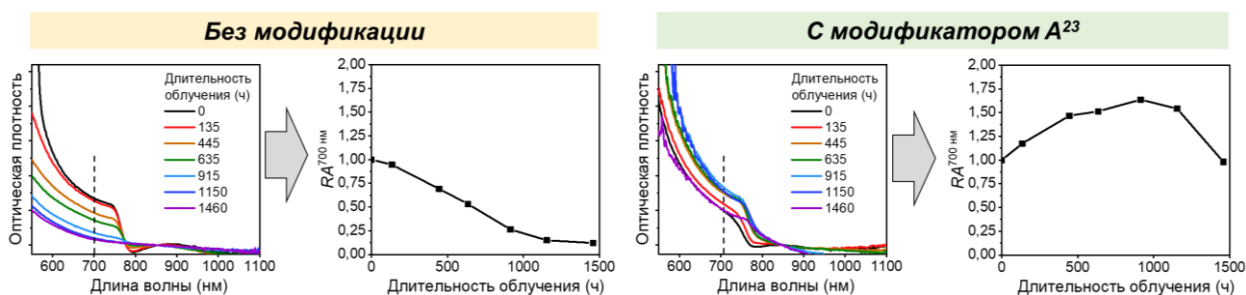


Рис. 2. Динамика спектров поглощения для пленок MAPbI₃ без модификации (слева) и с модификатором A²³ (справа) при облучении светом, а также соответствующие графики зависимости относительной оптической плотности при 700 нм ($RA^{700\text{ нм}}$) от длительности облучения светом

Применение отдельных модификаторов (например, A²³) позволило значительно стабилизировать данный материал. В частности, для пленки с модификатором A²³ наблюдается рост параметра $RA^{700\text{ нм}}$ в течение 915 ч, обусловленный светоиндуцированной рекристаллизацией материала, с последующим снижением (Рис. 2 справа). При этом форма спектров на всем протяжении эксперимента свидетельствует о сохранении перовскитной фазы. Кроме того, значение $RA^{700\text{ нм}}_{1460\text{ ч}}$ для данного образца близко к 1 (Рис. 3а внизу), что указывает на высокую степень сохранности фотоактивного материала.

Фазовый состав пленок после 1460 ч облучения светом был охарактеризован методом РФА, который показал полную деградацию немодифицированного MAPbI_3 с образованием PbI_2 и Pb^0 (Рис. 3б сверху). Однако модификатор A^{23} в тех же условиях позволил сохранить значительную часть перовскитной фазы и привел к образованию 2D-фазы из-за встраивания катионов модификатора в перовскитную решетку (Рис. 3б внизу).

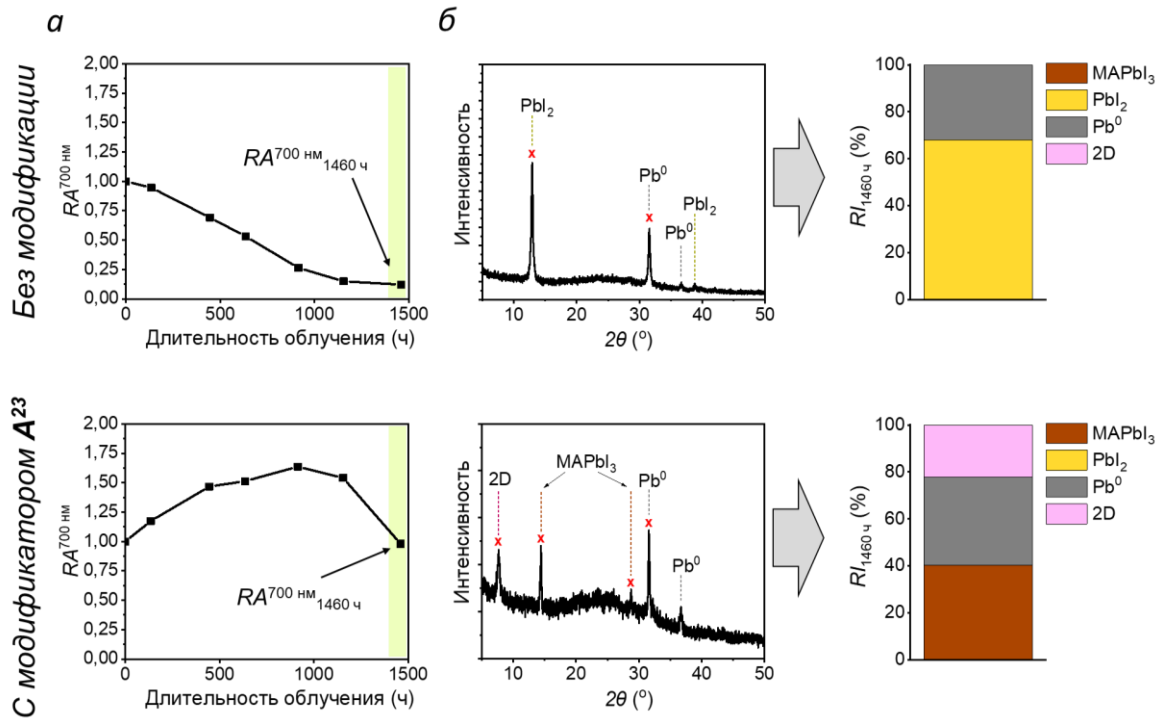


Рис. 3. а) Графики зависимости относительной оптической плотности при 700 нм ($RA^{700 \text{ нм}}$) от длительности облучения светом с указанием значения параметра $RA^{700 \text{ нм}}_{1460 \text{ ч}}$; б) рентгенограммы пленок после 1460 ч на свету (слева) и соответствующие им диаграммы $RI_{1460 \text{ ч}}$ (справа) для пленок MAPbI_3 без модификации (вверху) и с модификатором A^{23} (внизу). Символом «х» на рентгенограммах отмечены рефлексы, использованные при построении диаграмм $RI_{1460 \text{ ч}}$

Фазовый состав образцов после облучения светом может быть качественно описан и проанализирован при помощи сравнения диаграмм относительных интенсивностей ($RI_{t \text{ ч}}$) рефлексов, соответствующих различным фазам X (Рис. 3б справа):

$$RI_{t \text{ ч}}^X (\%) = \frac{I^X}{I} \times 100\%,$$

где $RI_{t \text{ ч}}^X$ — относительная интенсивность рефлексов фазы X после облучения светом в течение t ч, I^X — сумма интенсивностей рефлексов для фазы X , а I — сумма интенсивностей рефлексов для всех фаз образца.

Для оценки влияния набора модификаторов на фотохимическую стабильность пленок MAPbI_3 были проанализированы диаграммы $RI_{0 \text{ ч}}$ (Рис. 4а) и $RI_{1460 \text{ ч}}$ (Рис. 4б), а также диаграммы относительной оптической плотности $RA^{700 \text{ нм}}_{1460 \text{ ч}}$ (Рис. 4в). Показано, что модификаторы A^{11} , A^{17} , A^{19} - A^{20} , A^{23} , A^{28} эффективно стабилизируют как фазовый состав, так и оптические свойства пленок MAPbI_3 ($RI_{1460 \text{ ч}}^{\text{MAPbI}_3} > 30\%$ и $RA^{700 \text{ нм}}_{1460 \text{ ч}} > 40\%$) (Рис. 4б-в).

Наименее эффективными модификаторами для MAPbI_3 оказались гидроиодиды алкиламинов (A^1 - A^5), многие из которых способствуют накоплению Pb^0 на свету (Рис. 4б).

К малоэффективным модификаторам ($RI_{1460\text{ ч}}^{MAPbI_3} \leq 15\%$) можно отнести также гидроиодиды фторзамещенных алкиламинов и амидина (A^6 - A^8), полимеры (A^9 - A^{10}), 4-замещенные и *N*-алкилированные производные пиридина (A^{13} - A^{16}), производные гидразина и гуанидина (A^{25} - A^{27}), пирозин (A^{30}), иодиды 1-метилуротропин-1-ия (A^{29}), тетраметиламмония (A^{31}) и анилина (A^{34}) (Рис. 4б).

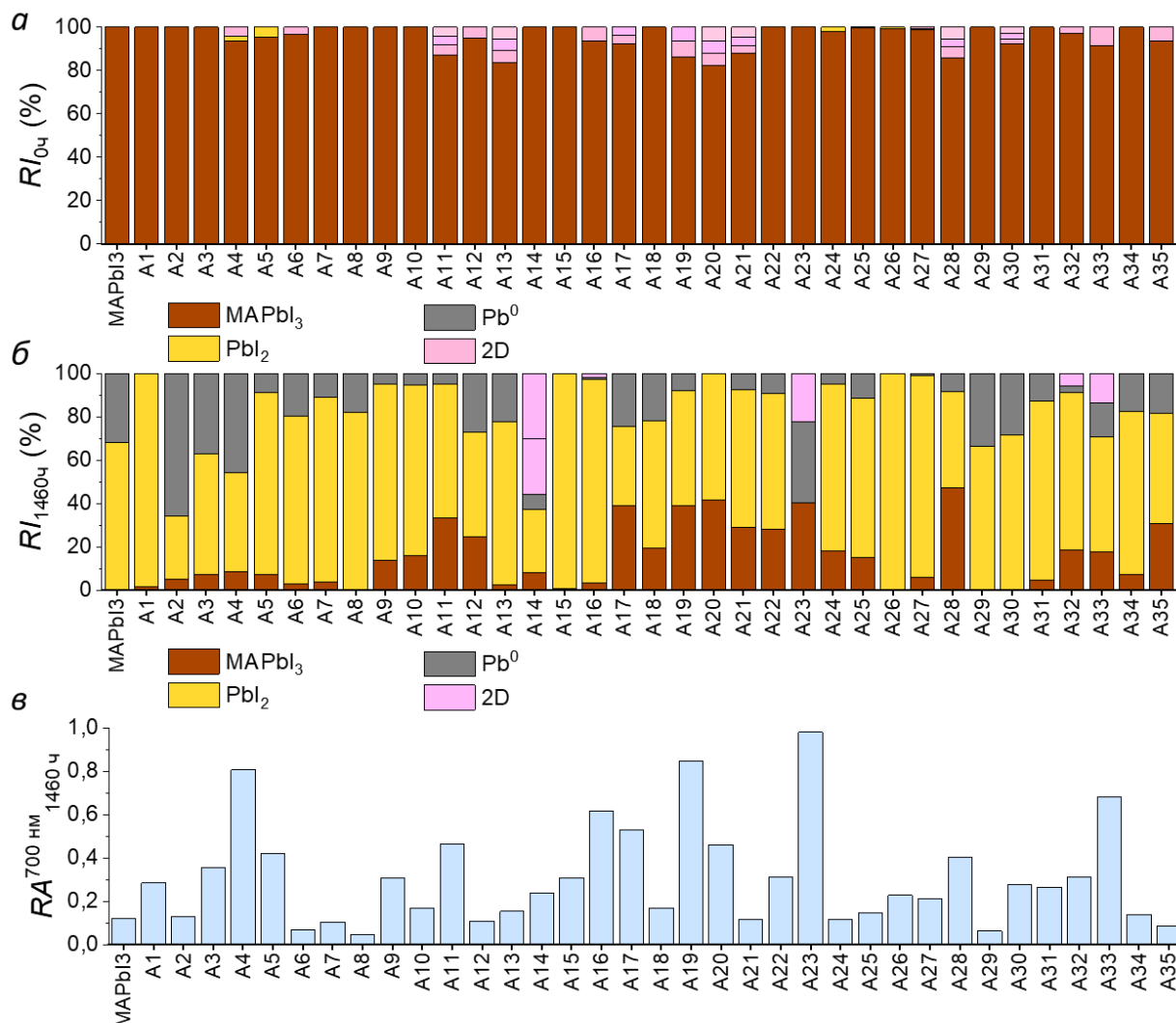


Рис. 4. а) Диаграммы $RI_{0\text{ ч}}$ для оценки фазового состава пленок до облучения светом; б) диаграмма $RI_{1460\text{ ч}}$ для оценки фазового состава пленок после 1460 ч на свету; в) относительная оптическая плотность пленок при 700 нм после 1460 ч облучения светом ($RA^{700\text{ нм}}_{1460\text{ ч}}$).

Даже небольшие изменения в строении катионов значительно влияют на их стабилизирующую способность. Например, в группе A^{31} - A^{35} эффективность модификаторов возрастает при переходе от тетраметиламмония (A^{31}) и анилина (A^{34}) к *N,N,N*-триметиланилинию (A^{33}), что, вероятно, обусловлено снижением способности к депротонированию (при переходе от A^{34} к A^{33}) и возможностью π - π -стэкинга (при переходе от A^{31} к A^{33}), что может обеспечивать формирование фотостабильной 2D-фазы (Рис. 4б). Введение гидроксильных групп (A^{32} , A^{35}) дополнительно усиливает стабилизацию за счет возможности образования водородных связей с иодид-анионами и координационных взаимодействий с Pb^{2+} (Рис. 4б-в). Наличие дополнительных катионных центров также повышает эффективность: двухзарядный A^{23} хорошо стабилизирует перовскитную фазу в отличие от структурно схожего A^{14} с одним катионным центром (Рис. 4б-в). Сходные

результаты получены и при сравнении A^{34} с A^{21} , что может быть связано с большей стабильностью 2D фаз с участием двухзарядных катионов (Рис. 4б-в). Среди изомерных пиколиламмониевых солей наиболее эффективен A^{11} (β -), затем A^{12} (α -), тогда как A^{13} (γ -изомер) малоэффективен (Рис. 4б-в).

Сравнение тетраазаадамантовых производных показало превосходство ОН-функционализированного A^{28} над A^{29} : после 1460 ч облучения пленки с A^{28} сохраняют перовскитную фазу с частичным образованием PbI_2 и незначительным количеством Pb^0 (Рис. 4б-в). Стабилизация связана с пассивацией дефектов на границах зерен, действующих как ловушки носителей заряда и инициирующих деградацию. Анализ зависимости интенсивности ФЛ от мощности лазера в двойных логарифмических координатах показал: введение A^{28} в перовскитный полупроводник снижает наклон S с 1,25 до 1,13 (Рис. 5а-в). Это свидетельствует о значительном уменьшении концентрации ловушек и подавлении безызлучательной ловушечной рекомбинации, что напрямую повышает фотостабильность.

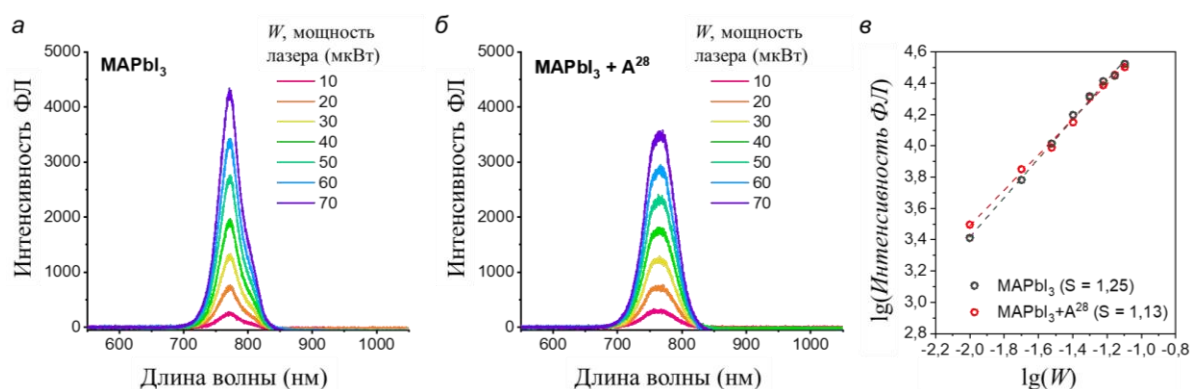


Рис. 5. Динамика спектров фотолюминесценции пленок с увеличением мощности лазера (W) для а) немодифицированного $MAPbI_3$ и б) $MAPbI_3$ с модификатором A^{28} ; в) зависимость интенсивности ФЛ от мощности лазера в двойных логарифмических координатах и характеристичный наклон зависимости (S).

Таким образом, систематический скрининг модификаторов для пленок $MAPbI_3$ показал, что наибольшую стабилизацию обеспечивают соединения с дополнительными катионными центрами (A^{17} - A^{23}), гидроиодиды 2- и 3-пиколиламмония (A^{11} - A^{12}), а также модификаторы A^{28} и A^{35} с гидроксильными группами. Их эффективность обусловлена способностью формировать стабильные 2D-перовскитные фазы и/или пассивировать дефекты на межзеренных границах. Полученные результаты подтверждают ключевую роль структурных особенностей органических катионов в стабилизации перовскитных пленок.

Стабильность модифицированных пленок $(Cs_{0,10}MA_{0,15}FA_{0,75})PbI_3$

Немодифицированные пленки $(Cs_{0,10}MA_{0,15}FA_{0,75})PbI_3$ (далее $(CsMAFA)PbI_3$), показали значительную деградацию оптических свойств и фазового состава в течение 5000 часов на свету (Рис. 6). В течение первых 300 часов пленки подвергаются рекристаллизации, вызывающей увеличение оптической плотности во всем диапазоне длин волн из-за светорассеяния, однако после 1400-5000 ч облучения наблюдается снижение оптической плотности, что свидетельствует о значительной деградации перовскитной пленки (Рис. 6а).

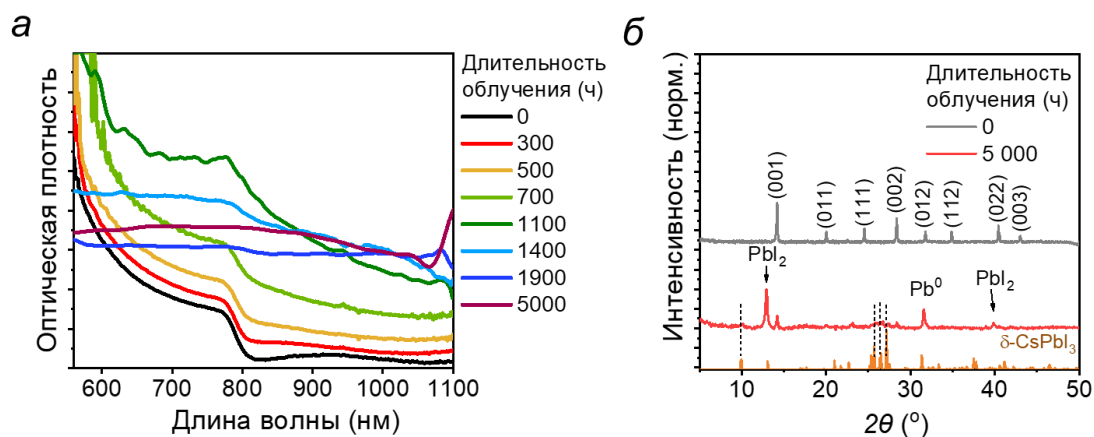


Рис. 6. а) Динамика спектров поглощения немодифицированной пленки (CsMAFA)PbI₃ при облучении светом, б) сравнение рентгенограмм (CsMAFA)PbI₃ до и после 5000 ч на свету. Для сравнения приведены рефлексы орторомбической δ -фазы CsPbI₃. Над рефлексами (CsMAFA)PbI₃ указаны индексы Миллера (hkl), соответствующие пространственной группе $Pm\bar{3}m$

Согласно данным РФА, после 5000 ч облучения пленки (CsMAFA)PbI₃ претерпевают почти полное разложение с образованием PbI₂ и Pb⁰ в качестве продуктов фотолиза (Рис. 6б). Кроме того, появляются низкоинтенсивные рефлексы фазы δ -CsPbI₃ (Рис. 6б), что свидетельствует о протекании фотоиндуцированной фазовой сегрегации и потере химической однородности остаточной перовскитной фазы.

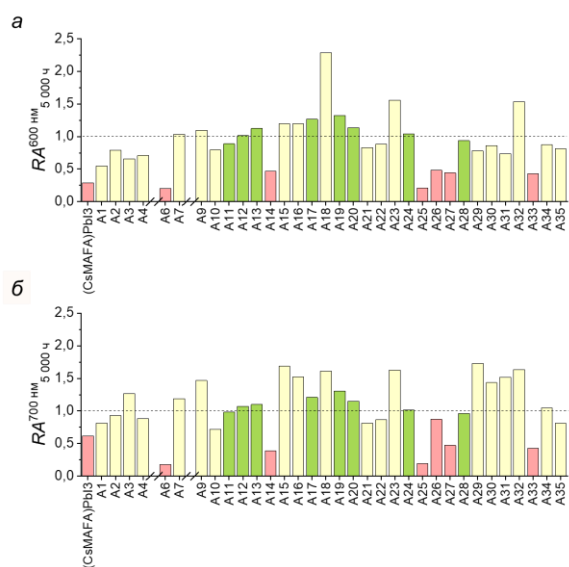


Рис. 7. Диаграммы а) $RA_{600\text{ нм}}^{5000\text{ ч}}$ и б) $RA_{700\text{ нм}}^{5000\text{ ч}}$. Розовым и зеленым цветом показаны системы с наихудшей и наилучшей стабильностью соответственно.

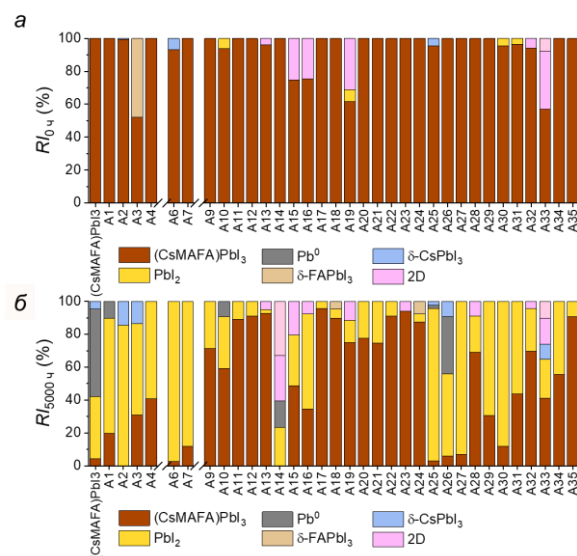


Рис. 8. а) Диаграммы $RI_0\text{ ч}$ и б) $RI_{5000\text{ ч}}$ для оценки фазового состава пленок до и после 5000 ч на свету соответственно.

Использование большей части молекулярных модификаторов из представленного набора способствуют повышению стабильности оптических свойств пленок (Рис. 7а-б). Наилучшие результаты показали гидроиодиды изомерных пиколиламинов (A¹¹-A¹³), производное фуллерена с аммониевыми заместителями (A²⁴), производное изоуротропина (A²⁸). Кроме того, приемлемую стабилизирующую способность показали гидроиодиды пиперазина (A¹⁷), N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина (A¹⁹) и диэтилентриамин (A²⁰) (Рис. 7а-б).

Примечательно, что применение модификатора A^{14} приводит к формированию большого количества 2D-фазы на свету (Рис. 8б), что наблюдалось также для модельной системы на основе $MAPbI_3$ (Рис. 4а).

Стабилизирующее действие изоуротропинового модификатора A^{28} является значительно более мощным в сравнении с производным уротропина A^{29} как в отношении оптических свойств, так и фазового состава перовскитного материала (Рис. 7, Рис. 8). По данным СЭМ, немодифицированные пленки $(CsMAFA)PbI_3$ после 5000 ч облучения деградируют с образованием полостей и агломератов, однако введение A^{29} частично стабилизирует морфологию пленок, а A^{28} обеспечивает сохранение компактной структуры (Рис. 9а).

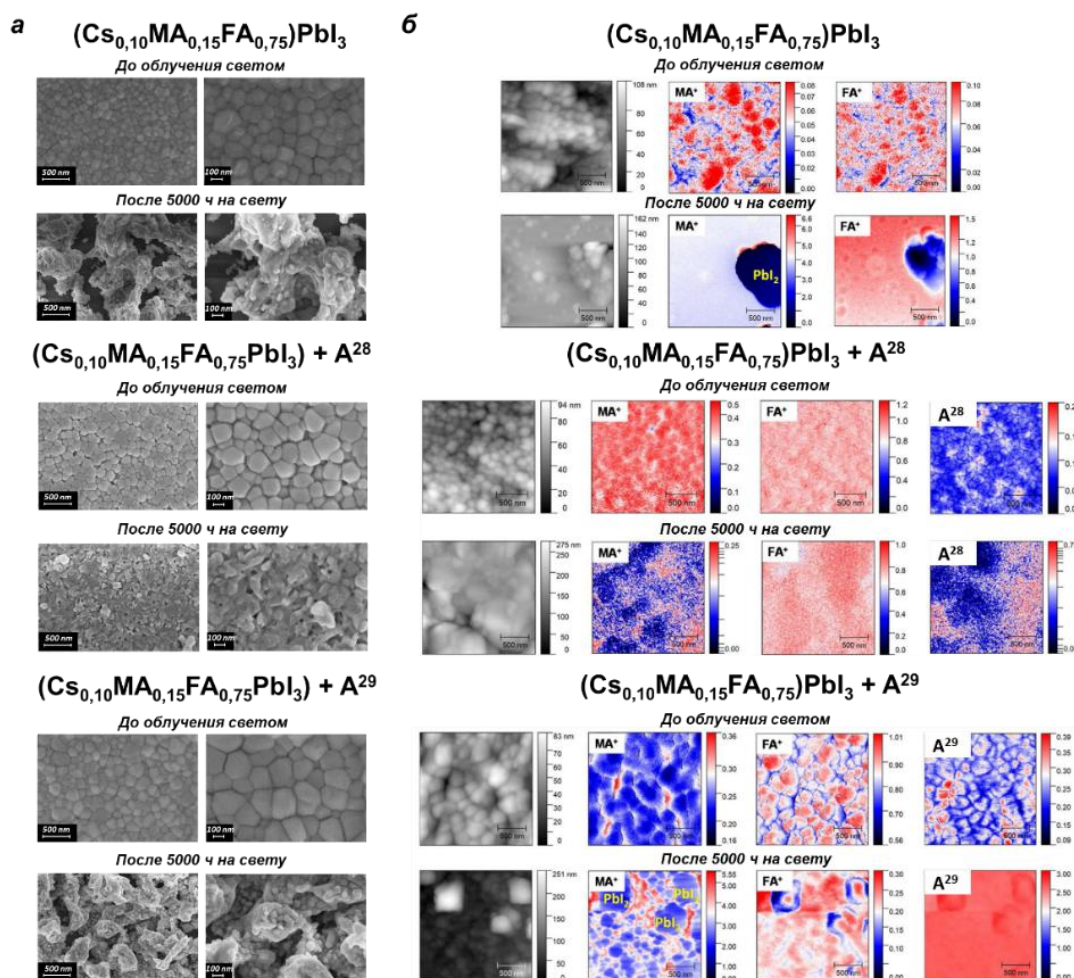


Рис. 9. а) Изменение морфологии пленок под действием света по данным СЭМ для немодифицированного $(CsMAFA)PbI_3$ (сверху), пленок с модификаторами A^{28} (посередине) и A^{29} (внизу). Отрезки шкалы: 500 нм слева и 100 нм справа. б) Динамика морфологии пленок под действием света по данным IR s-SNOM. Слева направо: изображения АСМ топографии и фазово-контрастные изображения IR s-SNOM на характеристических частотах катионов MA, FA и модификатора (A^{28} или A^{29}). Отрезок шкалы соответствует 500 нм.

Методом IR s-SNOM показано, что в немодифицированных пленках $(CsMAFA)PbI_3$ после 5000 ч облучения катионы MA полностью отсутствуют на поверхности, также образуются островки PbI_2 (Рис. 9б). В случае пленок с A^{29} катионы MA частично сохраняется на границах перовскитных зерен, но частицы PbI_2 присутствуют; при этом катионы A^{29} равномерно покрывают поверхность, включая частицы PbI_2 , что указывает на

их способность встраиваться в решетку с образованием низкоразмерных фаз (Рис. 9б). Модификатор A^{28} , напротив, локализуется на границах зерен, обеспечивая пассивацию дефектов и более высокую стабильность пленок, подавляя образование PbI_2 на свету (Рис. 9б).

Наиболее эффективными модифицирующими реагентами, способствующими сохранению фазового состава пленок $(CsMAFA)PbI_3$, являются соли изомерных пиколиламинов (A^{11} - A^{13}), модификаторы с 2-5 катионными центрами (A^{17} - A^{24}), а также иодид допамина (A^{35}) (Рис. 8б). Полимерные модификаторы (A^9 - A^{10}), иодиды холина (A^{32}), анилина (A^{34}) и производное изоуротропина с гидроксиламиновыми группами (A^{28}) также значительно повышают фотохимическую стабильность пленок согласно данным РФА (Рис. 8б).

Таким образом, одновременное сохранение оптических свойств и фазового состава пленок $(CsMAFA)PbI_3$ при облучении светом обеспечивают гидроиодиды изомерных пиколиламинов (A^{11} - A^{13}), пиперазина (A^{17}), N,N,N',N' -тетраметилэтилендиамина (A^{19}), диэтилентриамин (A^{20}) и аминопроизводного фуллерена (A^{24}).

Стабильность модифицированных пленок $(Cs_{0,12}FA_{0,88})PbI_3$

Пленки состава $(Cs_{0,12}FA_{0,88})PbI_3$ (далее $(CsFA)PbI_3$) из-за прогрессирующего светорассеяния показали увеличение оптической плотности во всем диапазоне длин волн уже спустя 90 ч на свету; эта динамика развивалась в последующие 2500 ч облучения (Рис. 10а). Спустя 10000 ч воздействия света наблюдается снижение оптической плотности при ~ 800 нм, что указывает на частичный фотолиз материала (Рис. 10а). Бесформенный спектр поглощения пленки после 29000 ч (Рис. 10а) свидетельствует о более серьезной деградации образца. РФА показал частичное разрушение перовскитной фазы с образованием PbI_2 (Рис. 10б). Еще одним механизмом деградации данного материала на свету является фазовая сегрегация: потеря химической однородности пленки и образование отдельных доменов, соответствующих α -фазе смешаннокатионного перовскитного полупроводника $(Cs_xFA_{1-x})PbI_3$ ($x < 0,12$) и нефотоактивной желтой фазе δ - $CsPbI_3$ (Рис. 10б).

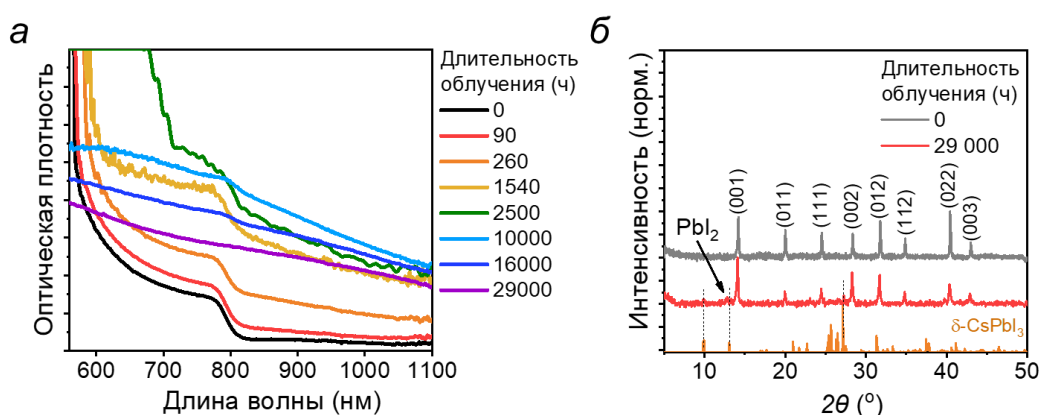


Рис. 10. а) Динамика спектров поглощения пленки $(CsFA)PbI_3$ при облучении светом, б) сравнение рентгенограмм пленок $(CsFA)PbI_3$ до и после 29000 ч на свету.

После 29000 ч облучения существенная деградация оптических свойств наблюдается примерно для трети модифицированных образцов, включая A^{11} , A^{16} - A^{18} , A^{22} , A^{23} , A^{33} , наряду с немодифицированным $(CsFA)PbI_3$ (Рис. 11а-б). Высокую стабильность оптических свойств показали пленки с A^9 , A^{12} - A^{15} , A^{19} - A^{21} , A^{25} , A^{28} - A^{30} , A^{35} (Рис. 11а-б). Таким образом, оптимально подобранные молекулярные модификаторы способны подавлять

светоиндуцированную рекристаллизацию и фотолиз (CsFA)PbI₃ на протяжении десятков тысяч часов.

Модификаторы на основе иодидов алкиламинов (A¹-A⁵), производных гуанидина (A²⁶-A²⁷) и соединений с несколькими катионными центрами (A¹⁷-A¹⁸, A²¹-A²², A²⁴) препятствуют формированию фотоактивной перовскитной α-фазы, о чем свидетельствует большой вклад желтой фазы δ-FAPbI₃ на диаграммах RI_{0 ч} соответствующих образцов (Рис. 12а). Вероятно, присутствие значительного количества δ-фазы в исходных пленках является основной причиной их ускоренной деградации на свету (Рис. 12б).

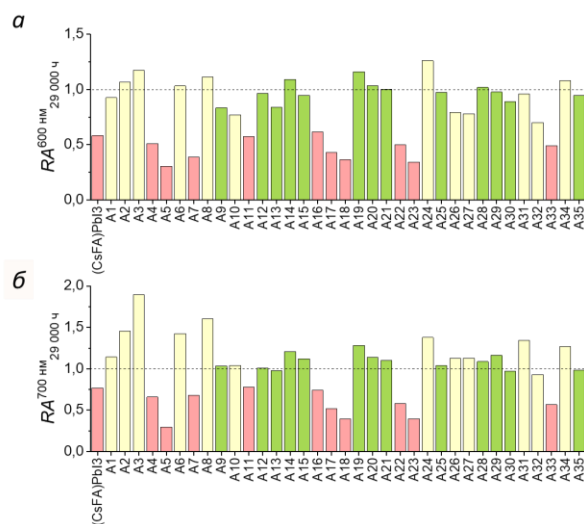


Рис. 11. Диаграммы относительной оптической плотности: а) $RA^{600\text{ нм}}_{29\,000\text{ ч}}$ и б) $RA^{700\text{ нм}}_{29\,000\text{ ч}}$. Розовым и зеленым цветом показаны системы с наихудшей и наилучшей стабильностью оптических свойств соответственно

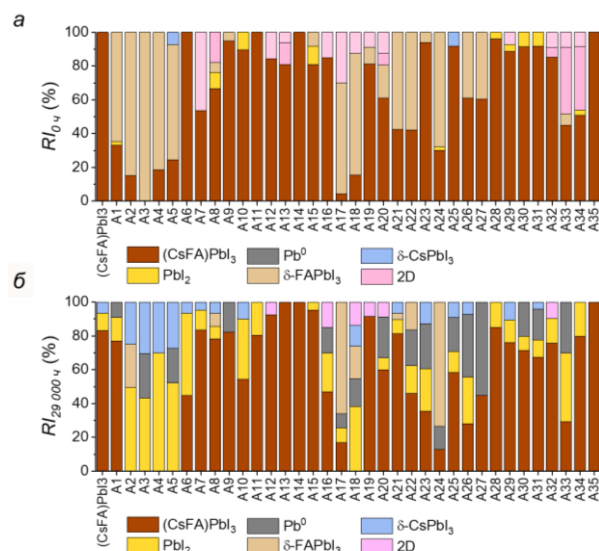


Рис. 12. а) Диаграммы RI_{0 ч} и б) RI_{29 000 ч} для оценки фазового состава пленок до и после 29000 ч на свету соответственно.

Сегрегацию фазы δ-CsPbI₃ на свету и образование Pb⁰ эффективно подавляют соли 3-пиколиламина (A¹¹), ОН-изоуротропина (A²⁸), холина (A³²) и анилина (A³⁴) (Рис. 12б). Наиболее эффективными модификаторами с точки зрения сохранения фазового состава (CsFA)PbI₃ являются производные пиридина: гидроиодиды 2- и 4-пиколиламинов (A¹²-A¹³), иодиды *n*-октил-4-пиридинаммония (A¹⁴), 1-метил-4-метилпиридиния (A¹⁵) (Рис. 12б). Кроме того, высокую фазовую стабильность показали пленки с модификаторами A¹⁹ (дигидроиодид *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамина) и A³⁵ (иодид допамина) (Рис. 12б). Эти же модификаторы (A¹²-A¹⁵, A¹⁹ и A³⁵) способствовали сохранению оптических свойств перовскитных пленок (Рис. 11а-б).

Стабильность модифицированных пленок FAPbI₃

В случае немодифицированного FAPbI₃ также наблюдается фотоиндуцированная рекристаллизация пленок, сопровождающаяся увеличением оптической плотности на всем диапазоне длин волн из-за эффектов светорассеяния (Рис. 13а). Данные РФА для пленок немодифицированного FAPbI₃ после 20000 ч на свету указывают на частичный фотолиз материала с образованием PbI₂ (Рис. 13б), при этом кубическая решетка фотоактивной фазы FAPbI₃ сохраняется.

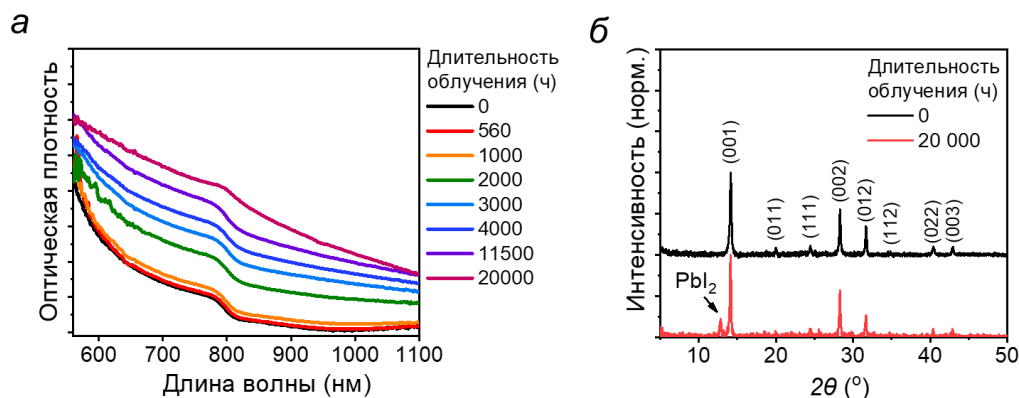


Рис. 13. а) Динамика спектров поглощения немодифицированной пленки FAPbI₃ при облучении светом, б) сравнение рентгенограмм пленки FAPbI₃ до и после 20000 ч на свету. Над рефлексами указаны индексы Миллера (hkl), соответствующие решетке с пространственной группой $Pm\bar{3}m$

Для модификации пленок FAPbI₃ была выбрана стратегия нанесения растворов модификаторов на поверхность уже закристаллизованных пленок, поскольку вмешательство в процесс кристаллизации может приводить к нежелательному переходу фотоактивной (черной) кубической фазы α -FAPbI₃ в нефотоактивную (желтую) гексагональную фазу δ -FAPbI₃, как это было обнаружено для (CsFA)PbI₃.

Диаграммы относительной оптической плотности образцов после 20000 ч на свету (Рис. 14а-б) показывают, что гидроиодиды изомерных пиколиламинов (A¹¹-A¹³) являются перспективными пассиваторами для FAPbI₃, поскольку они не только блокируют светоиндуцированную рекристаллизацию (Рис. 14а-б), но и подавляют фотолиз с образованием PbI₂ (Рис. 14в). Кроме того, высокую стабильность продемонстрировали пленки FAPbI₃, пассивированные модификаторами с несколькими катионными центрами (A¹⁷, A²⁰, A²³) (Рис. 14а-в). Таким образом, закономерности, установленные ранее для стабилизации пленок MAPbI₃, во многом справедливы и для систем на основе FAPbI₃.

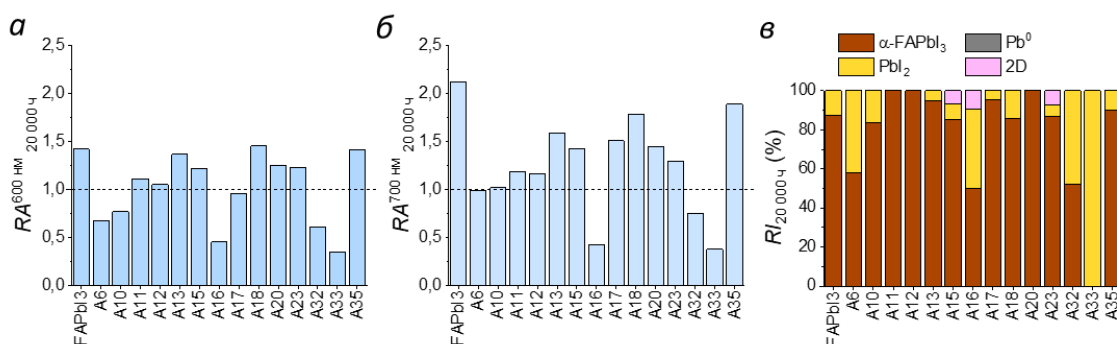


Рис. 14. Относительная оптическая плотность пленок после 20000 ч облучения светом при а) 600 нм и б) 700 нм; в) диаграмма $RI_{20\,000\,ч}$ для оценки фазового состава пленок после 20000 ч на свету.

Взаимодействие модификаторов с катионами формидиния FA

Из литературных данных и результатов наших исследований известно, что катион формидиния, в отличие от метиламмония, является высокоактивным и может реагировать с молекулами модификаторов, которые вводятся в состав перовскитных пленок. Методом ¹H ЯМР оценено взаимодействие 35 модификаторов с FAI в ДМСО-d₆. Выявлена корреляция между образованием ассоциатов модификатора с FAI и его стабилизирующим действием в FA-содержащих перовскитных полупроводниках.

Показано, что многие модификаторы образуют стабильные (с фиксированной геометрией, как в случае A^{22}) или динамические комплексы (как в случае A^{11}) с катионами ФА в растворе (Рис. 15а-б), что чаще всего приводит к повышению стабильности пленок. Слабые взаимодействия между ФА и модификатором (Рис. 15а, случай A^1), напротив, чаще коррелируют с невысокой эффективностью модификатора (справедливо для A^1 - A^5 , A^{16} , A^{26} , A^{30} - A^{31}).

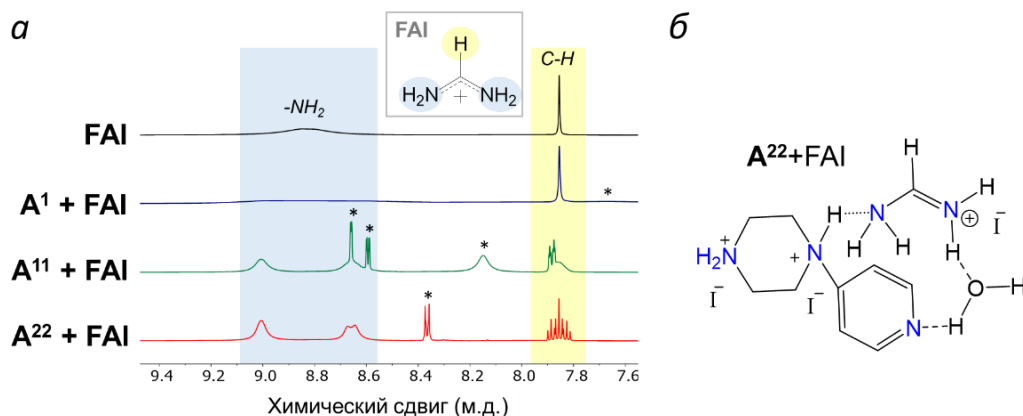


Рис. 15. а) Сравнение спектров ^1H ЯМР в DMSO-d_6 для растворов чистого FAI и его смесей с модификаторами A^1 (слабое взаимодействие), A^{11} (динамический комплекс), A^{22} (комплекс с фиксированной геометрией). Сигналы модификаторов отмечены символом «*»; б) предполагаемая молекулярная структура комплекса A^{22} +FAI, согласующаяся с полученными данными одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии

Сильные взаимодействия между модификатором и ФА могут быть причиной затрудненной кристаллизации пленок $(\text{CsFA})\text{PbI}_3$, как было показано для модификаторов A^{17} - A^{18} и A^{21} - A^{22} с 2-5 катионными центрами (Рис. 12а). В то же время, использование этих модификаторов для поверхностной модификации уже закристаллизованных пленок FAPbI_3 дает заметное повышение фотостабильности (Рис. 14а-в). Таким образом, выбор стратегии модификации ФА-содержащих перовскитных полупроводников (введение в раствор прекурсора или поверхностная пассивация) может быть индивидуален для каждого модификатора и определяться его структурными особенностями, а также составом комплексных иодоплюмбатов.

Показано, что при комнатной температуре реакции модификаторов с катионами ФА не происходит, однако они возможны при нагреве или облучении перовскитных пленок (при условии депротонирования катиона модификатора), что может приводить как к деградации, так и к стабилизации перовскитного материала.

Обсуждение общих закономерностей

Высокая стабилизирующая способность модификаторов коррелирует с наличием гидроксильных и ароматических (особенно пиридных) групп, устойчивостью к депротонированию и наличием дополнительных катионных центров. Эффективность модификатора зависит от катионного состава перовскитного материала, универсальными стабилизаторами для всех исследованных составов являются A^{11} , A^{12} и A^{19} .

Важным фактором является способность модификатора к равномерному распределению по поверхности пленки и/или локализации на границах зерен, что обеспечивает эффективную пассивацию дефектов.

Таким образом, рациональный выбор молекулярного модификатора с учетом его структурных особенностей (число катионных центров, наличие гидроксильных или ароматических групп, локализация в пленке) и катионного состава целевого перовскитного полупроводника позволяет существенно повысить фотохимическую стабильность материалов, подавляя светоиндуцированную рекристаллизацию, фазовую сегрегацию и фотолиз комплексных иодоплюмбатов. Полученные результаты создают основу для направленной разработки молекулярных модификаторов для получения высокостабильных перовскитных полупроводниковых материалов и солнечных батарей на их основе.

2. Применение молекулярных модификаторов для повышения эффективности и эксплуатационной стабильности перовскитных солнечных элементов

Влияние производных уротропина и изоуротропина на эффективность ПСЭ

Тетраазаадамантановые модификаторы A^{28} и A^{29} были исследованы в ПСЭ с p-i-n архитектурой (ИТО/РТАА/перовскитный полупроводник/ $PC_{61}BM$ /BCP/Mg/Ag) (Рис. 16а). Высокие загрузки модификаторов (5 мол. %) приводят к снижению КПД (коэффициента полезного действия) устройств из-за нарушения переноса заряда, однако более низкие концентрации обеспечивают высокие эффективности ПСЭ (Рис. 16б).

Использование хлоридсодержащего перовскитного материала позволило достичь КПД 19-20% для оптимальных составов (A^{28} : 0,5 мол. %, A^{29} : 2,5 мол. %), близких к значениям КПД контрольных образцов (20,2-20,9%) (Рис. 16б-в). Различие в оптимальных концентрациях, вероятно, обусловлено большим объемом катиона A^{28} , ухудшающим перенос заряда в пленках.

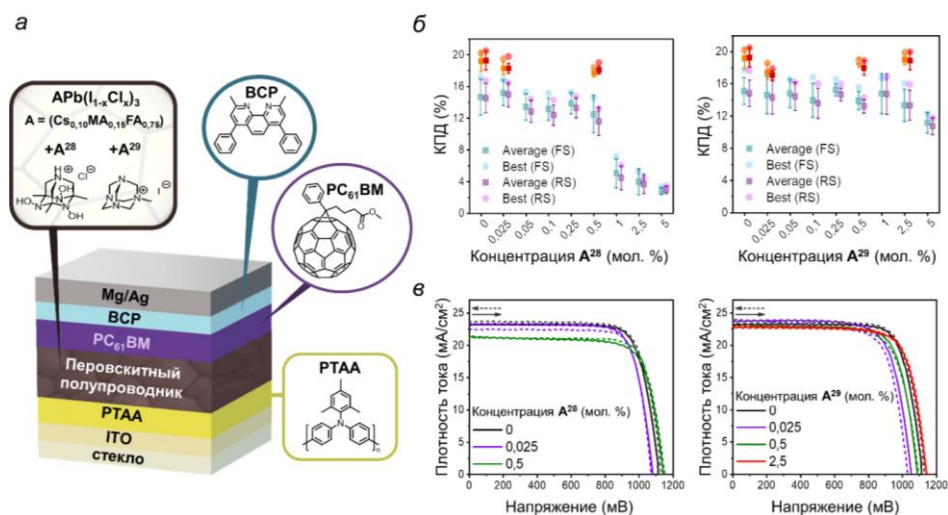


Рис. 16. Характеристики устройств с модификаторами A^{28} и A^{29} : а) схема структуры ПСЭ; б) зависимость КПД от концентрации модификатора, показаны средние (Average) и максимальные (Best) значения для прямой (FS) и обратной (RS) разверток потенциала, для хлоридсодержащего (оранжевый/красный) и полностью иодидного (синий/фиолетовый) перовскитных составов; в) вольт-амперные характеристики для лучших ПСЭ на основе хлоридсодержащего перовскитного полупроводника $(Cs_{0.10}MA_{0.15}FA_{0.75})Pb(I_{0.95}Cl_{0.05})_3$.

Использование дигидроиодида октенидина для повышения стабильности ПСЭ

Для оценки влияния A^{23} на характеристики ПСЭ модификатор вводили в фотоактивный слой $(CsFA)PbI_3$ в концентрациях 2,5; 0,5 и 0,25 мол. % (архитектура устройств: ИТО/РТАА/перовскитный полупроводник/ $PC_{61}BM$ /Al) (Рис. 17а). Оптимальной

оказалась загрузка 0,25 мол. %, при которой КПД достигал 17,4%, что было сопоставимо с контрольными устройствами 17,7% (Рис. 17б).

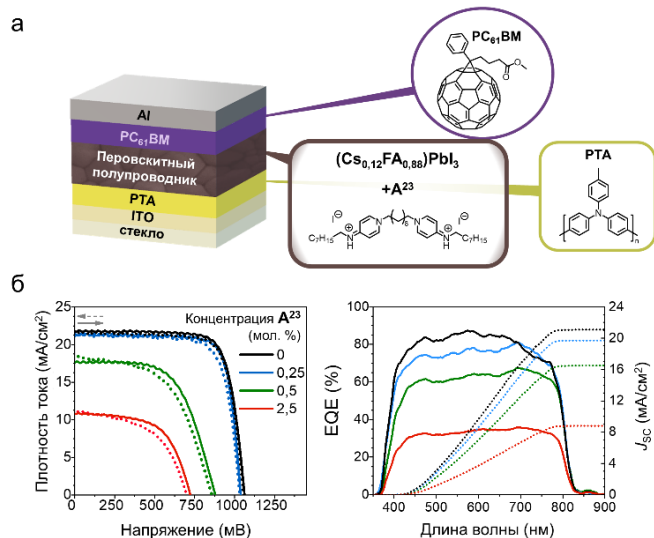


Рис. 17. а) Структура солнечного элемента, б) вольт-амперные характеристики и в) спектры внешней квантовой эффективности (EQE) для устройств на основе перовскитных пленок с различным содержанием модификатора A²³

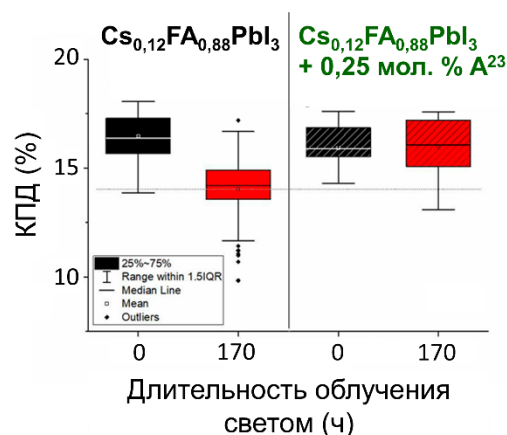


Рис. 18. КПД устройств на основе пленок (Cs_{0.12}FA_{0.88})PbI₃ без модификатора (слева) и с модификатором A²³ (справа) до и после облучения светом в инертной атмосфере (70 мВт см⁻², 38 ± 3 °С, 170 ч)

Использование модификатора A²³ заметно повышает фотостабильность устройств: после 170 ч на свету КПД немодифицированных устройств снизился на 15%, тогда как модифицированные образцы сохранили характеристики на уровне контрольных, хранившихся в темноте (Рис. 18). Повышенная стабильность модифицированных ПСЭ обусловлена пассивацией дефектов пиридинными группами (взаимодействием с координационно ненасыщенными ионами Pb²⁺) и «сшивающим» действием двухзарядного катиона, укрепляющего межзеренные контакты и, вероятно, способствующего формированию защитной 2D-фазы Диона-Якобсона на границах перовскитных зерен.

Гидрохлорид тирамина как универсальный модификатор верхнего и нижнего интерфейсов перовскитного полупроводника в солнечных элементах

На основе результатов, полученных для модификатора A³⁵ (иодид допаминия), был предложен его более простой структурный аналог — гидрохлорид тирамина (ТАСІ) с одной ОН-группой, обладающий более высокой стабильностью на воздухе.

Использование ТАСІ для модификации нижнего дырочно-транспортного слоя РТАА способствовало улучшению смачиваемости данного слоя раствором прекурсора перовскитного материала и пассивации дефектов (Рис. 19б). Дополнительная пассивация дефектов на верхней поверхности перовскитного фотоактивного слоя путем нанесения ТАСІ позволила достичь КПД 23,35%, тогда как контрольный образец показал 19,41% (Рис. 19а-б). Устройства продемонстрировали повышенную стабильность: сохранение 90,2% КПД после 1000 ч работы в режиме отслеживания точки максимальной мощности (МРРТ) в инертной атмосфере, тогда как контрольные устройства потеряли более 20% КПД уже спустя 200 ч в аналогичных условиях (Рис. 19в).

ЯМР-спектроскопия и расчеты в рамках метода DFT показали взаимодействие ТАСІ с РТАА с образованием ОН…π-связи, а также взаимодействие ТАСІ со всеми

компонентами перовскитного прекурсора: PbI_2 (хелатирование ионов Pb^{2+}), FAI (образование водородных связей и протонный обмен), MABr (быстрый протонный обмен) и CsI (хелатирование ионов Cs^+). Таким образом, TACl обеспечивает комплексную пассивацию дефектов, улучшая качество интерфейсов (межслоевых границ) и, как следствие, повышая стабильность устройств.

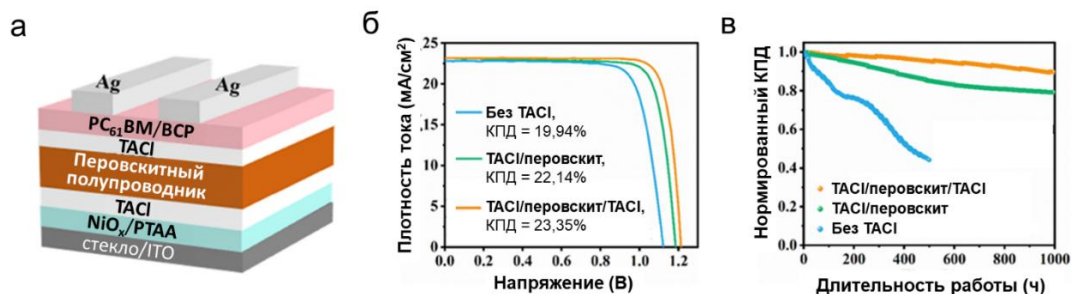


Рис. 19. а) Схема устройства с двойной межслойной модификацией реагентом TACl; б) вольт-амперные характеристики устройств; в) эксплуатационная стабильность ПСЭ в режиме MPPT в инертной атмосфере

Разработка молекулярных модификаторов на основе пиколилзамещенных пиперазинов для повышения стабильности перовскитных солнечных элементов

На основе перспективных классов модификаторов: пиколиламинов (A^{11} - A^{13}) и производных пиперазина (A^{17} , A^{22}) – предложены новые бифункциональные соединения на основе гидрохлоридов изомерных пиколилзамещенных пиперазинов (**2-/3-/4-PMPCI**), объединяющих пиридинную хелатирующую группу и пиперазиновый фрагмент для усиления адсорбции молекул модификаторов на поверхности $\alpha\text{-FAPbI}_3$ (Рис. 20).

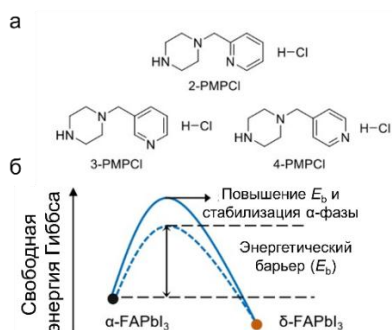


Рис. 20. а) формулы **2-/3-/4-PMPCI**, б) схематическое соотношение свободных энергий Гиббса для фаз $\alpha\text{-FAPbI}_3$ и $\delta\text{-FAPbI}_3$ при комнатной температуре

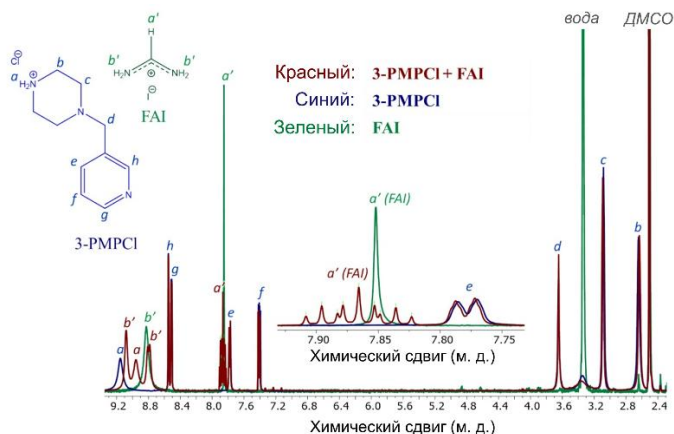


Рис. 21. Спектры ^1H ЯМР для FAI, **3-PMPCI** и эквимолярной смеси FAI+**3-PMPCI** в DMSO-d_6

Расчеты в рамках метода DFT показали, что **3-PMPCI** увеличивает энергетический барьер нежелательного фазового перехода $\alpha \rightarrow \delta$ (Рис. 20б) на поверхности $\alpha\text{-FAPbI}_3$ в семь раз. Методом ЯМР подтверждено сильное ассоциирование **3-PMPCI** с катионами FA через образование водородно-связанного комплекса, что проявляется в расщеплении сигнала Н-С для FA, а также в подавлении протонного обмена для N-H-протонов FA (Рис. 21). Методом IR s-SNOM установлено, что **3-PMPCI** локализован преимущественно на границах перовскитных зерен, что способствует эффективной пассивации дефектов, в частности координационно ненасыщенных ионов Pb^{2+} , и стабилизации поверхности $\alpha\text{-FAPbI}_3$.

Устройства с архитектурой стекло/ITO/NiO_x/SAM/FAPbI₃/PC₆₁BM/SnO₂/Bi с использованием **3-PMPCl** продемонстрировали КПД 26,8%, тогда как контрольный образец показал 26,0% (Рис. 22а). Использование BCP/Ag вместо SnO₂/Bi позволило получить сертифицированные КПД 27,6% для FAPbI₃ и 27,4% для (FA_{0,95}Cs_{0,05})PbI₃, которые были рекордными на начало 2026 г. (Рис. 22б-е). Испытания стабильности инкапсулированных устройств (MPPT, 100 мВт/см², 85 °С, воздух) показали, что устройство с **3-PMPCl** сохранило 93,0% исходного КПД после 1019 ч, тогда как контрольное устройство показало сохранение лишь 75,9% исходного КПД после 734 ч (Рис. 22ж). Таким образом, **3-PMPCl** обеспечивает эффективную защиту ПСЭ от термо- и фотоиндуцированной деградации.

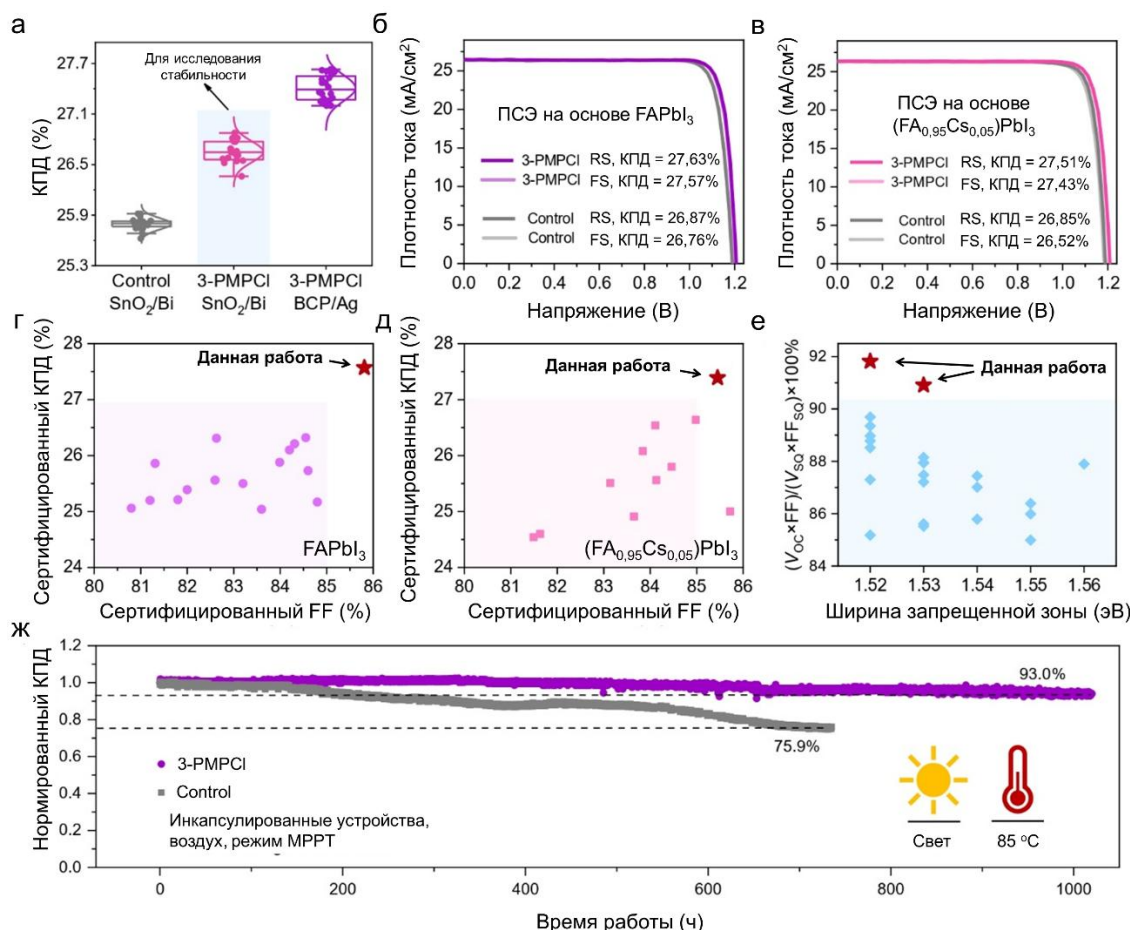


Рис. 22. а) Распределение значений КПД для 20 устройств каждого типа (SnO₂/Bi и BCP/Ag) с модификатором (3-PMPCl) и без него (Control). Вольт-амперные характеристики лучших устройств на основе б) FAPbI₃ и в) (FA_{0,95}Cs_{0,05})PbI₃. г) Сравнение сертифицированных КПД и FF с литературными данными для ПСЭ на основе г) FAPbI₃ и д) (FA_{0,95}Cs_{0,05})PbI₃. е) Зависимость нормированного произведения V_{OC} × FF от ширины запрещенной зоны перовскитного полупроводника (сравнение с литературными данными). ж) Эксплуатационная стабильность инкапсулированных устройств на основе FAPbI₃ в режиме MPPT (100 мВт/см², 85 °С, воздух); начальные КПД: 26,8 % (с **3-PMPCl**) и 25,9 % (без модификации).

3. Исследование радиационной стойкости перовскитных материалов разного катионного состава при воздействии γ-лучей

Впервые систематически исследована радиационная стойкость перовскитных полупроводников MAPbI₃, FAPbI₃, (CsFA)PbI₃, (CsMAFA)PbI₃ при облучении γ-лучами

(^{60}Co) в диапазоне доз от 10 кГр до 10 МГр. Спектры поглощения пленок материалов значительно не менялись даже после максимальных доз 7-10 МГр. РФА показал образование Pb^0 в MAPbI_3 после 1-2 МГр и появление фаз NH_4PbI_3 и DMAPbI_3 (DMA – диметиламмоний) после 7-10 МГр вследствие радиолиза катионов МА с образованием NH_4^+ и CH_3I (Рис. 23а).

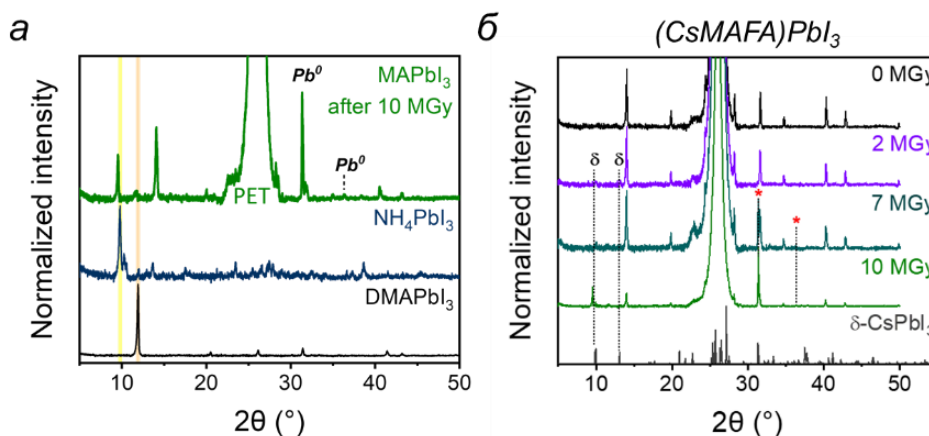


Рис. 23. а) Рентгенограммы пленок MAPbI_3 после 10 МГр, NH_4PbI_3 и DMAPbI_3 .
б) Рентгенограммы пленок $(\text{CsMAFA})\text{PbI}_3$ после разных доз γ -лучей и сравнение с $\delta\text{-CsPbI}_3$.
Символом «*» отмечены рефлексы металлического свинца Pb^0

По данным IR s-SNOM, уже после первых доз облучения на поверхности пленок MAPbI_3 наблюдается миграция органических катионов к границам зерен, затем происходит практически полное разложение поверхностных катионов МА. Для смешаннокатионных составов был обнаружен новый механизм деградации – радиационно-индуцированная катионная фазовая сегрегация. Для $(\text{CsMAFA})\text{PbI}_3$ зафиксирована сегрегация $\delta\text{-CsPbI}_3$ уже после дозы 2 МГр согласно РФА (Рис. 23б). Методом IR s-SNOM было зафиксировано образование отдельных доменов, обогащенных катионами МА и FA (Рис. 24).

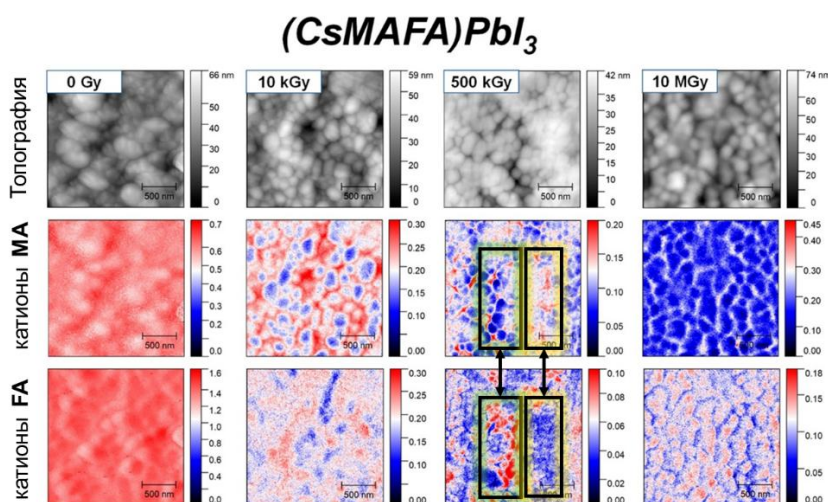


Рис. 24. Динамика топографии и IR s-SNOM изображений для пленок $(\text{CsMAFA})\text{PbI}_3$ при облучении γ -лучами. Отрезок шкалы соответствует 500 нм.

FAPbI_3 продемонстрировал самую высокую стабильность: никаких продуктов разложения не было обнаружено даже после дозы 10 МГр. Результаты свидетельствуют об исключительной радиационной стойкости комплексных галогенидов свинца (в

особенности FAPbI_3) и открывают перспективы для их применения в условиях повышенного радиационного фона.

4. Повышение радиационной стойкости $(\text{CsMAFA})\text{PbI}_3$ путем модификации

Исследовано влияние модификатора A^{22} на радиационную стойкость $(\text{CsMAFA})\text{PbI}_3$ при воздействии γ -лучей (^{60}Co , до 20 МГр), высокоэнергетических электронов (8,5 МэВ, флюенс $3 \times 10^{16} \text{ e/cm}^2$), протонов (18 МэВ, 10^{16} p/cm^2) и нейтронов (2 МэВ, 10^{13} n/cm^2). Выбранные дозы накапливаются на низкой околоземной орбите за периоды от $\sim 10^3$ до $\sim 10^5$ лет, что значительно превышает сроки активного существования космических аппаратов.

Модифицированные и контрольные образцы сохраняют оптические характеристики после воздействия любого типа облучения. Однако РФА и РФЭС для контрольных образцов выявили образование Pb^0 и сегрегацию $\delta\text{-CsPbI}_3$ при γ -облучении (Рис. 25а-б).

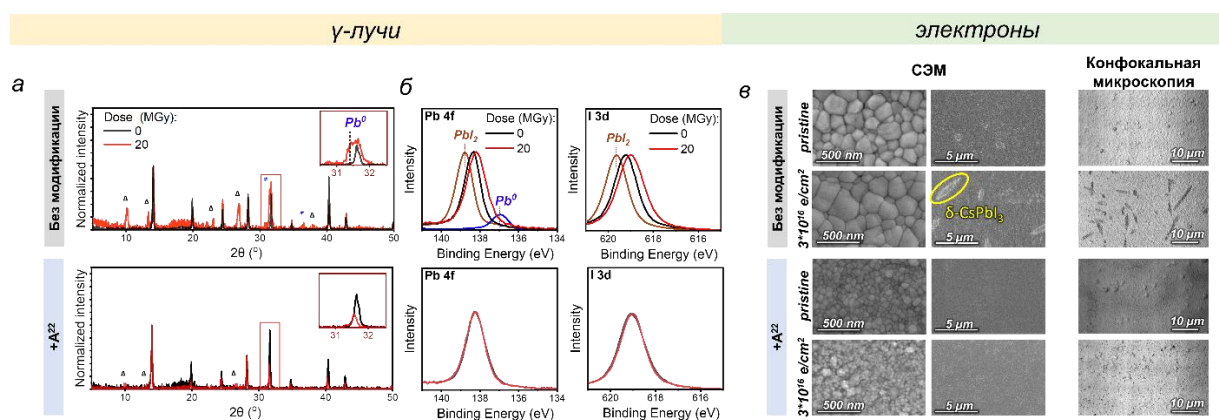


Рис. 25. а) Рентгенограммы и б) спектры РФЭС Pb 4f_{7/2} и I 3d_{5/2} для контрольных образцов и перовскитных пленок с A^{22} до и после γ -облучения с дозой 20 МГр. Символами « Δ » и « $*$ » отмечены рефлексы фаз $\delta\text{-CsPbI}_3$ и Pb^0 соответственно. в) Эволюция морфологии пленок, демонстрирующая сегрегацию фазы $\delta\text{-CsPbI}_3$ в немодифицированных образцах после облучения электронами

Введение модификатора A^{22} подавляет образование Pb^0 и снижает количество $\delta\text{-CsPbI}_3$ после 20 МГр (Рис. 25а-б). IR s-SNOM показал, что для контрольного образца после 2 МГр поверхностные катионы МА практически исчезают, а FA мигрируют к границам, затем после 20 МГр органические катионы полностью отсутствуют на поверхности пленки. Для образца с A^{22} все три типа катионов (МА, FA, модификатор) сохраняются на поверхности даже после дозы γ -лучей в 20 МГр.

При облучении электронами для контрольного образца наблюдается сегрегация $\delta\text{-CsPbI}_3$, формирующего вытянутые структуры размером до 10 мкм на микрофотографиях (Рис. 25в сверху). Однако введение модификатора A^{22} полностью подавляет фазовую сегрегацию (Рис. 25в внизу). Согласно данным IR s-SNOM, в контрольном образце после облучения электронами наблюдается практически полное истощение органических катионов на поверхности, тогда как для образца с A^{22} , напротив, поверхность остается покрытой органическими катионами (МА, FA и модификатор). Аналогичное стабилизирующее действие модификатора наблюдается в условиях облучения протонами.

При облучении нейтронами немодифицированный образец подвергается фазовой сегрегации с образованием фазы $\delta\text{-CsPbI}_3$, которая полностью подавляется при введении

A^{22} (Рис. 26а). При этом, по данным IR s-SNOM, в контрольном образце происходит истощение органических катионов на поверхности и их сегрегация с образованием МА- и FA-обогащенных областей (Рис. 26б). В присутствии A^{22} поверхность облученных пленок остается полностью покрытой органическими катионами, о чем свидетельствует колокализация МА, FA и катионов модификатора на IR s-SNOM изображениях (Рис. 26б).

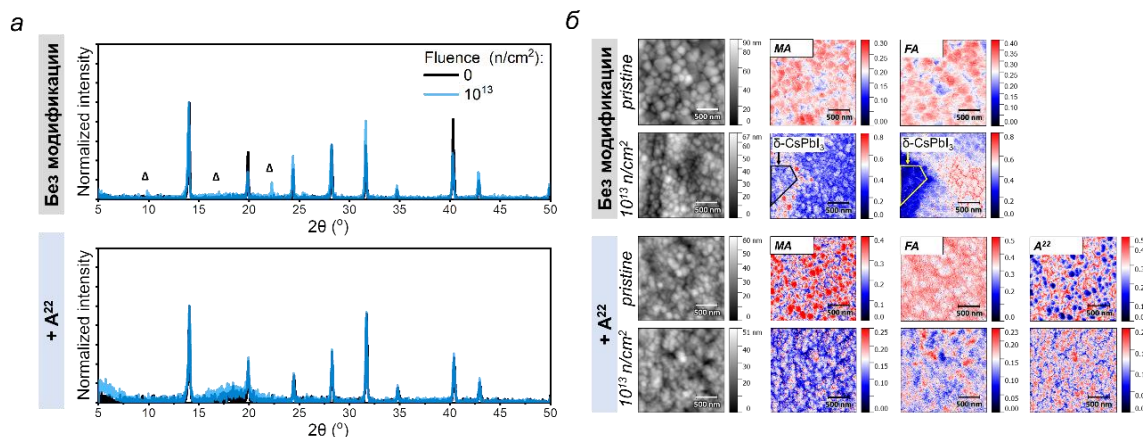


Рис. 26. а) Сравнение рентгенограмм для контрольных и модифицированных перовскитных пленок до и после облучения нейтронами с флюенсом 10^{13} р/см². Символами «Δ» отмечены рефлексы фазы δ -CsPbI₃. б) Радиационно-индуцированная эволюция морфологии пленок по данным IR s-SNOM. Отрезок шкалы соответствует 500 нм.

Таким образом, впервые систематически изучена радиационно-индуцированная деградация пленок (CsMAFA)PbI₃ под действием четырех разных типов излучения. Катионная фазовая сегрегация является общим механизмом разрушения материала под действием ионизирующего излучения любого типа. Показано, что введение модификатора A^{22} эффективно блокирует основные пути деградации и повышает радиационную стойкость (CsMAFA)PbI₃, что открывает перспективы использования модифицированных перовскитных материалов в космической фотовольтаике.

ВЫВОДЫ

1. Фотостабильность пленок перовскитных полупроводниковых материалов определяется их катионным составом и молекулярным строением введенных в их состав модификаторов. Наиболее эффективны модификаторы с несколькими катионными центрами, с гидроксильными и гидроксиламиновыми заместителями, а также производные пиридина. В частности, гидроиодиды 2- и 3-пиколиламинов показывают универсальную стабилизирующую способность для всех изученных перовскитных полупроводников.

2. Выявлен новый механизм деградации смешаннокатионных перовскитных полупроводников в условиях воздействия света или ионизирующего излучения разных типов, проявляющийся в катионной фазовой сегрегации с образованием нефотоактивной фазы δ -CsPbI₃ и доменов, обогащенных катионами метиламмония (МА) или формамидиния (FA). MAPbI₃ под действием γ -лучей образует NH₄PbI₃, [(CH₃)₂NH₂]PbI₃, Pb⁰ и другие продукты. FAPbI₃ показывает уникальную радиационную стойкость, выдерживая дозу γ -лучей в 10 МГр без заметного разложения.

3. Показана возможность управления радиационной стойкостью перовскитных полупроводников путем их молекулярной модификации. Введение дигидроиодида 1-(4-пиридил)-пиперазина (A^{22}) в состав пленок (CsMAFA)PbI₃ блокирует радиационно-

индуцированную сегрегацию δ -CsPbI₃ и образование металлического свинца, а также способствует сохранению органических катионов на поверхности пленок при воздействии высоких флюенсов протонов (10^{16} p/cm²), нейтронов (10^{13} n/cm²) и электронов (3×10^{16} e/cm²).

4. Предложена стратегия двойной межслоевой модификации гидрохлоридом тирамина (**TACI**), обеспечивающая одновременную пассивацию дефектов на верхней и нижней границах перовскитного материала, что позволило достичь эффективности 23,35% в перовскитных солнечных элементах и повысить стабильность устройств на свету.

5. Разработан модификатор на основе гидрохлорида 1-(пиридин-3-илметил)пиперазина (**3-PMPCI**), подавляющий фазовый переход FAPbI₃ в нефотоактивную δ -фазу. Модификатор обеспечил рекордные на начало 2026 года сертифицированные значения эффективности перовскитных солнечных элементов (27,6% для FAPbI₃ и 27,4% для (FA_{0,95}CS_{0,05})PbI₃) и повышенную эксплуатационную стабильность устройств с сохранением 93,0% первоначальной эффективности после 1019 ч непрерывной работы при 85 °C в режиме отслеживания точки максимальной мощности.

Перспективы дальнейшей разработки темы связаны с рациональным дизайном новых модификаторов на основе установленных в работе структурных закономерностей, а также с оптимизацией состава фотоактивных материалов для обеспечения баланса между эффективностью и стабильностью перовскитных солнечных элементов на свету. Отдельного внимания заслуживает использование модификаторов для обеспечения длительных сроков службы перовскитных солнечных элементов в условиях эксплуатации в космосе на околоземных орбитах, в частности за счет нивелирования механических напряжений при резких перепадах температуры.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах, индексируемых WoS и Scopus:

1. **V. V. Ozerova**, I. S. Zhidkov, A. Boldyreva, N. N. Dremova, N. A. Emelianov, G. V. Shilov, L. A. Frolova, E. Z. Kurmaev, A. Yu. Sukhorukov, S. M. Aldoshin, P. A. Troshin. Spectacular enhancement of the thermal and photochemical stability of MAPbI₃ perovskite films using functionalized tetraazaadamantane as a molecular modifier // *Energies*. – 2021. – Vol. 14. – № 3. – P. 669.

2. **V. V. Ozerova**, N. A. Emelianov, L. G. Gutsev, D. V. Korchagin, G. V. Shilov, N. N. Dremova, B. R. Ramachandran, A. Yu. Sukhorukov, S. M. Aldoshin, L. A. Frolova, P. A. Troshin. Enhanced photostability of multication lead halide perovskites through the use of azaadamantane-based modifiers // *Materials Today Chemistry*. – 2023. – Vol. 30. – P. 101590

3. **V. V. Ozerova**, N. A. Emelianov, D. P. Kiryukhin, P. P. Kushch, G. V. Shilov, G. A. Kichigina, S. M. Aldoshin, L. A. Frolova, P. A. Troshin. Exploring the Limits: Degradation Behavior of Lead Halide Perovskite Films under Exposure to Ultrahigh Doses of γ Rays of Up to 10 MGy // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2023. – Vol. 14. – № 3. – P. 743-749.

4. **V. V. Ozerova**, I. S. Zhidkov, N. A. Emelianov, D. V. Korchagin, G. V. Shilov, F. A. Prudnov, I. V. Sedov, E. Z. Kurmaev, L. A. Frolova, P. A. Troshin. Enhancing Photostability of Complex Lead Halides through Modification with Antibacterial Drug Octenidine // *Materials*. – 2024. – Vol. 17. – № 1. – P. 129.

5. S. Cao, Z. Bi, T. Zheng, S. Luo, L. G. Gutsev, B. R. Ramachandran, **V. V. Ozerova**, N. A. Emelianov, N. A. Slesarenko, Y. Zheng, B. Z. Taye, G. L. Gutsev, S. M. Aldoshin, P. A. Troshin, X. Xu. Revealing Interaction of Fluorinated Propylamine Hydrochloride with

Precursor and Defect States of Perovskite Films Toward Efficient Flexible Solar Cells // Advanced Functional Materials. – 2024. – Vol. 34. – № 42. – P. 2405078.

6. S. Luo, S. Cao, Z. Bi, Y. Zheng, H. A. Tauqeer, Y. Zhuo, **V. V. Ozerova**, N. A. Emelianov, N. A. Slesarenko, L. A. Frolova, L. G. Gutsev, B. R. Ramachandran, G. L. Gutsev, P. A. Troshin, X. Xu. Interface contact optimization and defect passivation via tyramine hydrochloride for efficient and stable inverted perovskite solar cells // Nano Energy. – 2025. – Vol. 139. – P. 110944.

7. T. Miao, S. Liu, X. Lei, Y. Zhang, W. Li, Q. Zhou, J. Wang, N. A. Emelianov, **V. V. Ozerova**, V. S. Bolshakova, W. Wang, Z. Zhou, Z. Zhu, L. Lu, Z. Chen, J. Ma, E. Xu, L. Wang, Y. Li, Z. Tan, S. Zheng, G. Liu, L. Guo, J. Li, Y. Shen, P. A. Troshin, S. M. Aldoshin, Z. Liu, N.-G. Park, W. Chen. An entropy-regulating molecular lock stabilizes formamidinium lead halide perovskite // Science. – 2026. – Vol. 392. – № 6799. – P. 742-748.

Препринты:

1. **V. V. Ozerova**, N. A. Emelianov, T. N. Khokhlova, N. A. Slesarenko, A. F. Shestakov, G. V. Shilov, N. N. Dremova, M. V. Zhidkov, M. Elnaggar, M. N. Sarychev, S. S. Zyryanov, D. P. Kiryukhin, W. Zhou, I. S. Zhidkov, S. M. Aldoshin, P. A. Troshin. Enhancing Radiation Resilience of Lead Halide Perovskites via Multifunctional Pyridinylpiperazine Modification // Communications Engineering. – 2026. – DOI: 10.21203/rs.3.rs-9442246/v1.

Патенты:

1. Патент РФ № 2812168 Российская Федерация, Фотовольтаическое устройство на основе полупроводниковых пленок комплексных галогенидов свинца, стабилизированных производными пиридина : № 2022131717 : заявл. 06.12.2022 : опубл. 24.01.2024 / **В. В. Озерова**, Л. А. Фролова, П. А. Трошин, С. М. Алдошин ; заявитель и патентообладатель ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

2. Патент РФ № 2798007 Российская Федерация, Органические галогениды и комплексные галогениды металлов, способы их получения, фотовольтаическое устройство с фотоактивным слоем на основе комплексных галогенидов металлов и способ изготовления этого устройства : № 2021109390 : заявл. 06.04.2021 : опубл. 13.06.2023 / Л. А. Фролова, О. А. Краевая, **В. В. Озерова**, М. Элнаггар, П. А. Трошин, С. М. Алдошин ; заявитель и патентообладатель ИПХФ РАН (ФИЦ ПХФ и МХ РАН).

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает особую благодарность научному руководителю к.х.н. Трошину Павлу Анатольевичу (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за руководство, поддержку и ценные советы на всех этапах выполнения работы. Автор также благодарит всех коллег, принимавших участие в совместных экспериментах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта «Разработка перспективных систем генерации энергии для применения в космосе» (Соглашение № 075-15-2024-532).