

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук»

На правах рукописи

Озерова Виктория Викторовна

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

1.4.4. Физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Трошин Павел Анатольевич

Черноголовка – 2026

Оглавление

Список использованных сокращений и обозначений	6
ВВЕДЕНИЕ	12
ГЛАВА 1. РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МОДИФИКАТОРОВ В ПОВЫШЕНИИ СТАБИЛЬНОСТИ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	19
1.1 Исторический обзор развития фотовольтаических технологий и предпосылки появления перовскитных солнечных элементов	19
1.1.1 Развитие фотоэлектрических преобразователей на основе <i>p-n</i> -гомопереходных структур	19
1.1.2 Развитие фотоэлектрических преобразователей на основе <i>p-n</i> -гетеропереходных структур и формирование представлений о роли пассивации поверхностных состояний.....	20
1.1.3 Разработка дешевых солнечных батарей вследствие нефтяного кризиса 1973 года	21
1.1.3.1 Разработка тонкопленочных солнечных батарей.....	21
1.1.3.2 Разработка солнечных батарей на основе поликристаллического кремния	22
1.1.4 Предпосылки создания твердотельных перовскитных солнечных элементов	22
1.2 Перспективы перовскитных солнечных элементов для применения в наземных условиях	24
1.3 Перспективы применения перовскитных солнечных элементов в космосе ..	26
1.4 Проблема низкой стабильности перовскитных солнечных элементов	27
1.5 Подходы, направленные на повышение стабильности перовскитных солнечных элементов в условиях воздействия тепла и света	29
1.5.1 Охлаждение солнечных батарей	29
1.5.2 Подбор условий нанесения перовскитных пленок.....	30
1.5.3 Вариация химического состава перовскитной фазы.....	31
1.5.4 Использование зарядово-транспортных материалов с барьерными свойствами	32
1.5.5 Пассивация дефектов на поверхности зарядово-транспортных слоев.....	34
1.5.6 Применение неорганических добавок	34
1.5.7 Частичное замещение катионов Pb^{2+} на катионы других металлов	35
1.5.8 Использование молекулярных модификаторов.....	35
1.6 Обзор молекулярных модификаторов различных классов	36

1.6.1	Углеводороды и их галогенпроизводные.....	36
1.6.2	Производные фуллерена	37
1.6.3	Соединения кремния	38
1.6.4	Серосодержащие соединения.....	40
1.6.5	Фосфорсодержащие соединения.....	42
1.6.6	Бораны и бороновые кислоты	43
1.6.7	Спирты и простые эфиры	44
1.6.8	Кетоны и хиноны.....	44
1.6.9	Карбоновые кислоты и их производные	45
1.6.10	Несопряженные полимеры	47
1.6.11	Сопряженные и квазисопряженные соединения	48
1.6.12	Азотсодержащие соединения	48
1.7	Обзор молекулярных модификаторов на основе производных аминов, N-гетероциклов и других азотсодержащих соединений	52
1.7.1	Первичные амины и их соли	52
1.7.2	Вторичные, третичные амины и их соли	54
1.7.3	Соли с четвертичными аммонийными катионами	55
1.7.4	Диамины, триамины и их соли.....	57
1.7.5	Циклические амины и их соли	58
1.7.6	Производные пиррола, имидазола, тиазола и 1,2,4-триазола	59
1.7.7	Производные пиридина, пиразина, 1,3,5-триазина	61
1.7.8	Амидины и их производные	63
1.7.9	Гуанидин и его производные.....	69
1.7.10	Гидразин и его производные	70
1.7.11	Аминокислоты и их гидрогалогениды.....	71
1.7.12	Полимеры с азотсодержащими функциональными группами	72
1.8	Проблема недостаточности фундаментального исследования влияния молекулярных модификаторов на внутреннюю стабильность перовскитных материалов	73
1.9	Заключение к главе 1	82
	ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	83
2.1	Материалы	83
2.2	Исследованные модификаторы.....	84
2.3	Изготовление растворов предшественников комплексных галогенидов свинца	86
2.3.1	Модификация пленок MAPbI ₃	87
2.3.2	Модификация пленок FAPbI ₃	87
2.3.3	Модификация пленок (Cs _{0,12} FA _{0,88})PbI ₃	87
2.3.4	Модификация пленок (Cs _{0,10} MA _{0,15} FA _{0,75})PbI ₃	88

2.4	Нанесение пленок комплексных галогенидов свинца	88
2.4.1	Нанесение модифицированных пленок MAPbI_3	89
2.4.2	Нанесение модифицированных пленок FAPbI_3	89
2.4.3	Нанесение модифицированных пленок $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$	90
2.4.4	Нанесение модифицированных пленок $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$	90
2.5	Исследование взаимодействий между модификаторами и компонентами перовскитного предшественника методом спектроскопии ЯМР	90
2.6	Изготовление перовскитных солнечных элементов	91
2.6.1	ПСЭ на основе модифицированных пленок $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$	91
2.6.2	ПСЭ на основе модифицированных пленок $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$	92
2.7	Исследование фотостабильности пленок комплексных галогенидов свинца и ПСЭ в инертной атмосфере	93
2.8	Исследование радиационной стойкости пленок комплексных галогенидов свинца	94
2.9	Методы характеристики пленок комплексных галогенидов свинца	95
2.10	Методы характеристики ПСЭ	96
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ		98
3.1	Влияние молекулярных модификаторов на фотохимическую стабильность пленок комплексных галогенидов свинца в инертной атмосфере	98
3.1.1	Обоснование выбора молекулярных модификаторов	98
3.1.2	Стабильность модифицированных пленок MAPbI_3	99
3.1.2.1	Влияние гидрохлорида 1,4,6,10-тригидрокси-3,5,7-триметил-1,4,6,10-тетраазаадамантиана на свойства пленок MAPbI_3	111
3.1.3	Стабильность модифицированных пленок FAPbI_3	114
3.1.4	Стабильность модифицированных пленок $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$	117
3.1.4.1	Исследование свойств пленок $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$, модифицированных гидроидом допамина	123
3.1.4.2	Исследование свойств пленок $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$, модифицированных производными уротропина и изоуротропина	126
3.1.5	Стабильность модифицированных пленок $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$	129
3.1.5.1	Исследование свойств пленок $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$, модифицированных производными уротропина и изоуротропина	134
3.1.5.2	Влияние дигидроиодида 1-(4-пиридил)-пиперазина на фотохимическую стабильность и свойства пленок $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$	138
3.1.5.3	Сравнительный анализ влияния иодида анилина и дигидроиодида 4-аминобензиламина на фотохимическую стабильность и свойства пленок $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$	144

3.1.6 Исследование взаимодействий между модификаторами и катионами FA методом ^1H ЯМР спектроскопии.....	148
Выводы по разделу 3.1	161
3.2 Применение молекулярных модификаторов для повышения эффективности и эксплуатационной стабильности перовскитных солнечных элементов	163
3.2.1 Влияние модификаторов на основе производных уротропина и изоуротропина на эффективность солнечных элементов	164
3.2.2 Использование дигидроиодида октенидина для повышения стабильности перовскитных солнечных элементов на свету	166
3.2.3 Гидрохлорид тирамина как универсальный модификатор верхнего и нижнего интерфейсов перовскитного полупроводника в солнечных элементах.....	169
3.2.4 Разработка молекулярных модификаторов на основе пиколлизамещенных пиперазинов для повышения стабильности перовскитных солнечных элементов.....	176
Выводы по разделу 3.2	186
3.3 Исследование радиационной стойкости перовскитных материалов разного катионного состава при воздействии γ -лучей	187
Выводы по разделу 3.3	194
3.4 Модификация $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ для повышения радиационной стойкости в условиях излучения различной природы	195
3.4.1 Воздействие γ -лучей.....	195
3.4.2 Облучение электронами и протонами высоких энергий	198
3.4.3 Облучение нейтронами	201
Выводы по разделу 3.4	204
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	205
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	207
БЛАГОДАРНОСТИ.....	254

Список использованных сокращений и обозначений

2-PMPCl — 1-(пиридин-2-илметил)пиперазина гидрохлорид
2-PyMA — 2-аминометилпиридин
2,6-BAMPy — 2,6-бис(аминометил)пиридин
3-PyMA — 3-аминометилпиридин
3AMPY — катион дипротонированного 3-(аминометил)пиридина
3-PyEA — 3-(2-аминоэтил)пиридин
3-PyMA — 3-(2-аминометил)пиридин
3MTPA — катион 3-(метилтио)пропиламмония
4AMPY — катион дипротонированного 4-(аминометил)пиридина
4FBAI — катион 4-фторбензиламмония
4-PMPCl — 1-(пиридин-4-илметил)пиперазина гидрохлорид
a-Si — аморфный кремний
 $A^{III}B^V$ — класс бинарных полупроводниковых соединений, которые образуются при взаимодействии элементов III группы (A^{III}) и V группы (B^V) Периодической системы Менделеева: GaAs, InP
AEAPTMS — [3-(2-аминоэтиламино)пропил]триметоксисилан
(AE)₂APTMS — 3-[2-(2-аминоэтиламино)этиламино]пропилтриметоксисилан
AG — катион амингуанидиния
AM1,5G — стандартный наземный солнечный спектр
APTMS — (3-аминопропил)триметоксисилан
aq. — водный раствор
AUDAI — гидроиодид 11-аминоундекановой кислоты
BA — катион бутиламмония
BAMA — катион (бутиламино)метанимина
BCF — трис(пентафторфенил)боран
BCP — батокупроин
BDA — катион 1,4-бутандиаммония
BGA — бензогуанамин
BMP — катион 1-бутил-метилпиперидиния
BPCl — *N*-бензилпиперазина гидрохлорид
CHAI — циклогексиламмония иодид
CIGS — Cu(In,Ga)Se₂

COSY — корреляционная спектроскопия ЯМР
 CPPA — (4-(1',5'-дигидро-1'-метил-2'*H*-[5,6]фуллерено- C_{60} -*I*_h-[1,9-*c*]пиррол-2'-ил)фенилфосфоновая кислота
 CubeSat — формат малых искусственных спутников Земли
 STABr — цетилтриметиламмония бромид
 DBU — диазабициклоундецен
 DETA — диэтилентриамин
 DFT — теория функционала плотности
 DMA — катион диметиламмония
 DMAc — *N,N*-диметилацетамид
 DMAEMA-I — 2-(диметиламмония)этилметакрилат иодид
 DMAPTMS — (*N,N*-диметиламинопропил)триметоксисилан
 DMCHAI — *N,N*-диметилциклогексиламмония иодид
 DMPESI — диметил(фенилэтил)сульфония иодид
 DSSCs — ячейки Гретцеля (сенсibilизированные красителем солнечные элементы)
 E_b — энергия барьера фазового перехода
 EDA — этилендиамин
 EPyFA — катион *N*-(3-этилпиридин)формаидиния
 ESA — Европейское космическое агентство
 EQE — внешняя квантовая эффективность
 FA — катион формаидиния
 FF — фактор заполнения
 FTO — оксид олова, легированный фтором
 GEO — геостационарная орбита
 Gua — катион гуанидиния
 HA — катион гидразиния
 HMTA — гексаметилентетрамин, уротропин
 HMTA-H — катион уротропиния
 Imn — катион имидазолиния
 I_{SC} — ток короткого замыкания
 IR s-SNOM — сканирующая ближнепольная ИК-микроскопия
 ITO — оксид индия-олова
 I — ток, проходящий через устройство при значении напряжения V
 I_{MP} — ток в точке максимальной мощности

I - V — вольт-амперная характеристика
 J_{SC} — плотность тока короткого замыкания
 K_a — константа кислотности
LED — светоизлучающие диоды
LEO — низкая околоземная орбита
 m - TiO_2 — мезопористый TiO_2
 m — масса иона в выражении m/z
MA — катион метиламмония
MARTMS — триметокси[3-(метиламино)пропил]силан
MCHAI — метилциклогексиламмония иодид
MDA — катион метандиаммония
Me-THTZ-H — катион N -метилзамещенного тетрагидротриазиния
MPP — точка максимальной мощности
MPPT — режим отслеживания точки максимальной мощности
MPyFA — катион N -(3-метилпиридин)формамидиния
NASA — Национальное управление по аэронавтике и исследованию космического пространства
NMP — N -метилпирролидон
NOESY — метод наблюдения взаимодействия между пространственно близкими протонами в молекуле в виде двумерного спектра ЯМР
 P — мощность устройства
PACz — производные карбазола
 $PC_{61}BM$ — метиловый эфир фенил- C_{61} -бутановой кислоты
 $PC_{71}BM$ — метиловый эфир фенил- C_{71} -бутановой кислоты
PCE — эффективность преобразования солнечного света в электрическую энергию
PCM — модель поляризуемого континуума (Polarizable Continuum Model)
PDI — перилендиимид
PEA — катион 2-фенилэтиламмония
PEAMA — катион (фенилэтиламино)метаниминия
PEI — полиэтиленмин
PEI-H — катион протонированного мономерного звена PEI
PES — полисульфон
PL — фотолюминесценция
 P_{input} — мощность света, падающего на солнечный элемент

$P_{\text{МР}}$ — максимальная мощность устройства
 poly-Si — поликристаллический кремний
 РТА — поли[бис(4-фенил)(4-метилфенил)амин]
 РТАА — поли[бис(4-фенил)(2,5,6-триметилфенил)амин]
 РТФ — 4-(трифторметил)бензойная кислота
 РТФЕ — политетрафторэтилен
 РТМС — триметокси(пропил)силан
 РВС — поливинилкарбазол
 QТАИМ — квантовая теория атомов в молекулах (Quantum Theory of Atoms in Molecules)
 RA — относительная оптическая плотность
 RI — относительная интенсивность рефлекса на рентгенограмме
 S — наклон линейной зависимости
 SAMs — самоорганизующиеся монослои
 spiro-OMeTAD — 2,2',7,7'-тетракис[*N,N*-ди(4-метоксифенил)амино]-9,9'-спиробифлуорен
 SU — *N,N*-диметилселеномочевина
 TEA — катион триэтиламмония
 ТеРА — катион тетрапропиламмония
 ТФВ — этиловый эфир 4-(трифторметил)бензойной кислоты
 ТФБА — 4-(трифторметил)бензойный ангидрид
 ТНТЗ-Н — катион тетрагидротриазиния
 ТМАI — триметиламмония иодид
 ТРА — трипропиламмония иодид
 TRISOXH₃ — трис(1-пропан-2-онилоксим)амин
 V — напряжение на устройстве
 $V_{\text{МР}}$ — напряжение в точке максимальной мощности
 V_{OC} — напряжение холостого хода
 z — заряд иона в выражении m/z
 АСМ — атомно-силовая микроскопия
 ДМСО — диметилсульфоксид
 ДМФА — *N,N*-диметилформамид
 ИК — инфракрасный
 КНР — Китайская Народная Республика
 КПД (η) — коэффициент полезного действия (аналог PCE)

МАЛДИ — матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация с времяпролетным масс-анализатором

ПСЭ — перовскитный солнечный элемент

ПЭТ — полиэтилентерефталат

РФА — рентгенофазовый анализ

РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СЭМ — сканирующая электронная микроскопия

УФ — ультрафиолет

ФЛ — фотолюминесценция

ФЭП — фотоэлектрический преобразователь

ШЗЗ — ширина запрещенной зоны

ЯМР — ядерный магнитный резонанс

Условные обозначения модификаторов, исследованных в данной работе:

A¹ — *n*-бутиламмония иодид

A² — *n*-октиламмония иодид

A³ — *n*-додециламмония иодид

A⁴ — *n*-тетрадециламмония иодид

A⁵ — *n*-гексадециламмония иодид

A⁶ — 2,2,3,3,3-пентафторпропионамидиния иодид

A⁷ — 1*N*,1*N*-гептафторбутиламмония иодид

A⁸ — 1*N*,1*N*-тридекафторгептиламмония иодид

A⁹ — поли(2-винилпиридин)

A¹⁰ — полиэтиленimina гидроиодид

A¹¹ — 3-пиколиламмония иодид

A¹² — 2-пиколиламмония иодид

A¹³ — 4-пиколиламмония иодид

A¹⁴ — *n*-октил-4-пиридиламмония иодид

A¹⁵ — 1-метил-4-пиколиния иодид

A¹⁶ — 1-этил-4-пиколиния иодид

A¹⁷ — пиперазина дигидроиодид

A¹⁸ — 1,2-этилендиамина дигидроиодид

A¹⁹ — *N,N,N',N'*-тетраметил-1,2-этилендиамина дигидроиодид

A²⁰ — диэтилентриамины тригидроиодид

- A^{21} — 4-аминобензиламина дигидроиодид
 A^{22} — 1-(4-пиридил)-пиперазина дигидроиодид
 A^{23} — октенидина дигидроиодид (N,N' -(1,10-декандиилди-1(4*H*)-пиридинил-4-илиден)бис(октанамина) дигидроиодид)
 A^{24} — $C_{60}H(NHCH_2CH_2NH_2)_5 \cdot 5HI$
 A^{25} — гидразиния иодид
 A^{26} — гуанидиния иодид
 A^{27} — аминогуанидиния иодид
 A^{28} — 4,6,10-тригидрокси-3,5,7-триметил-1,4,6,10-тетраазаадамантана гидрохлорид
 A^{29} — 1-метил-1,3,5,7-тетраазаадамантан-1-ия иодид
 A^{30} — пиразин
 A^{31} — тетраметиламмония иодид
 A^{32} — холин иодид (2-гидрокси- N,N,N -триметилэтанаминия иодид)
 A^{33} — N,N,N -триметиланилиния иодид
 A^{34} — анилиния иодид
 A^{35} — допаминия иодид (4-(2-аминоэтил)бензол-1,2-диола гидроиодид)
 $TACl$ — тирамина гидрохлорид (4-(2-аминоэтил)фенола гидрохлорид)
 $3-PMPCl$ — 1-(пиридин-3-илметил)пиперазина гидрохлорид

Введение

Актуальность избранной темы

Перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) на основе комплексных галогенидов свинца $APbX_3$, где А — метиламмоний ($CH_3NH_3^+$, МА), формаидиний ($CH(NH_2)_2^+$, FA) 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 (A^1-A^{35}) на фотохимическую стабильность пленок комплексных иодоплюмбатов различного состава: $MAPbI_3$, $FAPbI_3$, $(Cs_{0,12}FA_{0,88})PbI_3$ и $(Cs_{0,10}MA_{0,15}FA_{0,75})PbI_3$ — 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: $MAPbI_3$, $FAPbI_3$, $(Cs_{0,12}FA_{0,88})PbI_3$ и $(Cs_{0,10}MA_{0,15}FA_{0,75})PbI_3$ — 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-PMPCl**), подавляющий фазовый переход $\alpha \rightarrow \delta$ в FAPbI_3 . Кроме того, предложена стратегия двойной межслоевой модификации гидрохлоридом тирамина (**TACl**) 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 Гамма-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. Гидроиодиды 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 $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ с образованием $\delta\text{-CsPbI}_3$, 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-RMPCl) 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. Л. А. Фроловой. Отдельные модификаторы и их предшественники были предоставлены В. С. Большаковой и к.х.н. И. В. Седовым. 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 A^{28} 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 пиколизамещенных 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.

Глава 1. РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МОДИФИКАТОРОВ В ПОВЫШЕНИИ СТАБИЛЬНОСТИ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (Обзор литературы)

1.1 Исторический обзор развития фотовольтаических технологий и предпосылки появления перовскитных солнечных элементов

В настоящее время солнечная энергетика является одним из наиболее перспективных направлений альтернативной энергетики, поскольку солнечный свет — это практически неисчерпаемый источник энергии. Преобразование энергии Солнца является особенно актуальной задачей в условиях ограниченности мировых запасов первичных энергоносителей и общего роста цен на ископаемые виды топлива. Несмотря на то, что первые фотоэлектрические преобразователи (ФЭП) были созданы еще в конце XIX века, их практическое применение стало возможным лишь с середины XX века после разработки кремниевых солнечных элементов с p - n -гомопереходом, а затем и изобретения p - n -гетеропереходных структур Ж. И. Алфёровым. Дальнейшее развитие технологий было сфокусировано на снижении стоимости производства солнечных элементов, что привело к созданию тонкопленочных устройств и к разработке в конце 2000-х годов новой перспективной технологии ФЭП на основе комплексных галогенидов свинца со структурой перовскита, которые совместили высокую эффективность с простотой и дешевизной изготовления.

1.1.1 Развитие фотоэлектрических преобразователей на основе p - n -гомопереходных структур

Первая в мире солнечная батарея была создана в Нью-Йорке в 1884 году. Она была изготовлена на основе селеновых пленок, которые были нанесены на металлические подложки и покрыты тонким слоем золота сверху [1]. Такие элементы имели высокую стоимость и позволяли преобразовывать свет с эффективностью всего 1%, поэтому были восприняты научным сообществом скептически и не нашли практического применения.

Технология фотоэлектрических преобразователей привлекла значительно большее внимание после разработки Расселом Олом кремниевых солнечных элементов с p - n -гомопереходом в 1946 году, через 62 года после создания селеновых фотопреобразователей [2]. Электронно-дырочным переходом, или p - n -переходом, называется область контакта двух полупроводников с разными типами проводимости

(электронной и дырочной) [3]. На границе их контакта происходит диффузия основных носителей заряда и формируется область обеднения, вследствие чего возникает внутреннее электрическое поле (запирающий слой), которое разделяет в пространстве возбужденные светом электроны и дырки. Изобретение Ола послужило толчком для дальнейшего развития технологии ФЭП. Следует отметить, что в изобретении исследователя на тот момент отсутствовала идея направленного легирования кремния примесными атомами. В своей работе Рассел Ол показал, что *p-n*-гомопереход может возникать между двумя областями кремниевого слитка, в которых содержание примесей различается.

В 1953 году в компании «Bell Laboratories» были созданы кремниевые батареи с КПД 4,5% с использованием лития в качестве легирующей примеси [4]. Однако миграция лития, которая происходила даже при комнатной температуре, приводила к ухудшению характеристик устройств [5], поэтому в 1954 году литий был заменен на бор и мышьяк, что позволило достичь КПД 6% в кремниевых ФЭП [6]. На пресс-конференции была продемонстрирована панель, способная питать игрушечное колесо обозрения и радиопередатчик [6], что привлекло большое внимание к технологии кремниевых фотопреобразователей. Так, уже в 1958 году кремниевые солнечные батареи были установлены на корпусе искусственного спутника Земли Vanguard I (США) [7].

Подход, основанный на создании *p-n*-перехода, был реализован и с использованием других полупроводников: в 1959 году были созданы солнечные элементы на основе InP, CdTe и GaAs с КПД 2,0%, 2,1% и 6,5% соответственно [8]. Уже в 1965 году фотоэлектрические преобразователи на основе GaAs были установлены на советской межпланетной станции «Венера-3» [9] благодаря их большей радиационной стойкости и более высокой эффективности при высоких температурах в сравнении с кремниевыми ФЭП [10].

1.1.2 Развитие фотоэлектрических преобразователей на основе *p-n*-гетеропереходных структур и формирование представлений о роли пассивации поверхностных состояний

Параллельно развивалась концепция *p-n*-гетероперехода, возникающего на границе полупроводников разного химического состава. В 1954 году была опубликована работа Д. Рейнольдса и др. с описанием фотовольтаического эффекта, возникающего после нанесения меди на кристалл CdS и последующего нагрева [11]. Несмотря на значительную ширину запрещенной зоны (ШЗЗ) сульфида кадмия, эффективность фотоэлементов на основе данного материала значительно превысила ожидаемые значения

и достигла 7,5% [8], что привлекло интерес исследователей. О схожем эффекте сообщалось в работе Д. Кузано, опубликованной в 1963 году и посвященной солнечным элементам на основе теллурида кадмия [12]. В ходе исследований автор пришел к выводу о формировании тонких покрытий из Cu_2S и Cu_2Te при взаимодействии CdS и CdTe с подкисленным раствором Cu_2Cl_2 . Иными словами, на полупроводниках n -типа были сформированы высокопроводящие слои Cu_2S и Cu_2Te p -типа. С использованием данного подхода удалось получить солнечные элементы на основе гетероперехода $p\text{-Cu}_2\text{Te}/n\text{-CdTe}$ с КПД 6-7%.

Дальнейшее развитие технологий ФЭП демонстрирует переход от ранних гетеропереходов к системам с эффективной пассивацией поверхностных дефектных состояний. В 1970 году советский ученый Жорес Иванович Алфёров предложил новую структуру солнечных элементов на основе арсенида галлия с гетеропереходом $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/n\text{-GaAs}$ [13]. В данных структурах материал $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ выполняет роль широкозонного окна, защищающего фотоактивную область $p\text{-}n\text{-GaAs}$ от поверхностных дефектов, тем самым снижая рекомбинационные потери [14]. Фотоэлектрические преобразователи Ж. И. Алфёрова с 1974 года устанавливались на советские космические спутники, а также обеспечивали питание советской орбитальной станции «Мир» [14]. За разработку и внедрение полупроводниковых гетероструктур Жорес Иванович Алфёров был удостоен Нобелевской премии (2000 г.) [15].

1.1.3 Разработка дешевых солнечных батарей вследствие нефтяного кризиса 1973 года

1.1.3.1 Разработка тонкопленочных солнечных батарей

Нефтяной кризис 1973 года способствовал стремлению США к энергетической независимости, в результате чего силы исследовательских сообществ были направлены на создание недорогих фотопреобразователей, в частности, тонкопленочных солнечных батарей [16]. В 1975-1977 гг. были созданы тонкопленочные ФЭП на основе $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ (КПД до 12%) и $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (общее название CIGS) [17-19], но их коммерциализация была затруднена сложностью производства. В 1976 году появились первые солнечные элементы на основе аморфного кремния ($a\text{-Si}$) [20], производство которых было более дешевым по сравнению с ФЭП на основе монокристаллического аналога [21]. Такие фотопреобразователи с 1978 стали использоваться в калькуляторах [22], но относительно низкая стабильность $a\text{-Si}$ ограничивала его широкое применение.

В период 1978-1982 создавались новые технологии тонкопленочных ФЭП, широкое внедрение которых сдерживалось дороговизной или токсичностью компонентов, либо низкой эффективностью устройств. В частности, в конце 1970-х были созданы тонкопленочные солнечные элементы на основе $p\text{-AlGaAs}/n\text{-GaAs}$ с КПД 13,5% [23]. Несмотря на достаточно высокую для того времени эффективность устройств, использование арсенида галлия оставалось экономически нецелесообразным из-за его высокой стоимости, что ограничивало их применение в узкоспециализированных областях (например, для космической и военной отраслей промышленности) [24]. В 1981 году были разработаны тонкопленочные фотопреобразователи на основе $p\text{-Cu}_2\text{S}/n\text{-(CdZn)S}$ с КПД >10% [25], однако токсичность кадмия и сложность его переработки создавали дополнительные препятствия на пути к широкому использованию данной технологии [26-27]. Немного позднее, в 1982 году, появились тонкопленочные фотоэлементы с барьером Шоттки на основе $\text{Mg}/p\text{-Zn}_3\text{P}_2$ (КПД 4,3%) [28], но сложность легирования Zn_3P_2 по n -типу, необходимого для повышения эффективности таких ФЭП, помешала их развитию [29].

1.1.3.2 Разработка солнечных батарей на основе поликристаллического кремния

С 1979 года велись работы по созданию более дешевого поликристаллического кремния (poly-Si) [30-31], несмотря на его более низкую эффективность, обусловленную дефектами структуры. В 1982 году компания «Kyocera Corp» начала массовое производство таких батарей с использованием метода литья [32], который применяется по сей день [33]. В период с 1984 по 1989 годы благодаря пассивации дефектов и текстурированию поверхности удалось повысить КПД фотопреобразователей на основе poly-Si до 22,8% [34-36]. Однако поликристаллический кремний так и не смог полностью заменить монокристаллический кремний в высокоэффективных устройствах, а его производство оставалось энергозатратным, что способствовало продолжению поиска принципиально новых технологий ФЭП.

1.1.4 Предпосылки создания твердотельных перовскитных солнечных элементов

Важным результатом в области разработки дешевых тонкопленочных солнечных батарей стало создание в 1988 году М. Гретцелем технологии ячеек на основе оксидов металлов, сенсibilизированных красителями (DSSCs) [37]. Ячейки Гретцеля представляли собой фотоэлектрохимические ячейки, в которых использовались мезопористые оксидные полупроводники n -типа, покрытые красителем. В таких ячейках солнечный свет

поглощается красителем, его молекула переходит в возбужденное состояние, откуда электрон перемещается в зону проводимости мезопористого оксида (например, $m\text{-TiO}_2$) (Рисунок 1.1). Затем окисленная молекула красителя вступает в реакцию с иодид-анионами электролита, при этом происходит восстановление молекулы красителя с образованием молекулярного иода, который в дальнейшем перемещается к противоположному электроду, где вновь восстанавливается до иодид-иона. Несмотря на дешевизну DSSCs, использование ячеек Гретцеля связано с рядом проблем: расширением жидкости при повышенных температур и заморозкой электролита в условиях пониженных температур, а также утечкой электролита при повреждении ячеек [38].

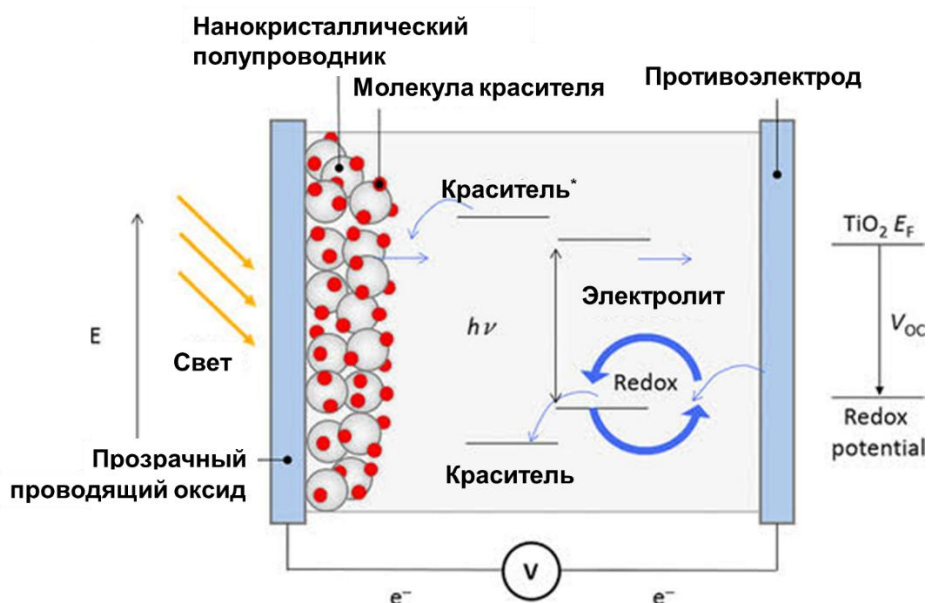


Рисунок 1.1 — Принцип работы ячейки Гретцеля

В 2006 году в качестве красителя для создания ячеек Гретцеля впервые были применены материалы на основе органо-неорганических (т. н. гибридных) комплексных галогенидов свинца со структурой перовскита APbX_3 , где A — одновалентный органический (MA , FA) или неорганический (Cs^+) катион, а X — галогенид-анион [39] (Рисунок 1.2а). Спустя три года была опубликована первая научная статья, посвященная солнечным элементам, сенсibilизированным перовскитными чернилами MAPbI_3 и MAPbBr_3 , где MA — катион метиламмония [40]. В случае применения MAPbI_3 эффективность ячеек Гретцеля составила всего 3,81%, однако комплексные галогениды свинца со структурой перовскита привлекли огромное внимание исследователей в связи с уникальными оптическими характеристиками [41], хорошими зарядово-транспортными свойствами [42] и дешевизной [43] данных материалов. Серьезным недостатком применения перовскитных чернил в ячейках Гретцеля являлась их чрезвычайно низкая

стабильность в контакте с жидким электролитом [44]. По этой причине начались исследования, направленные на разработку твердотельных перовскитных ФЭП. В скором времени жидкий электролит удалось заменить твердым дырочно-проводящим материалом spiro-MeOTAD (Рисунок 1.2б-г) [45].

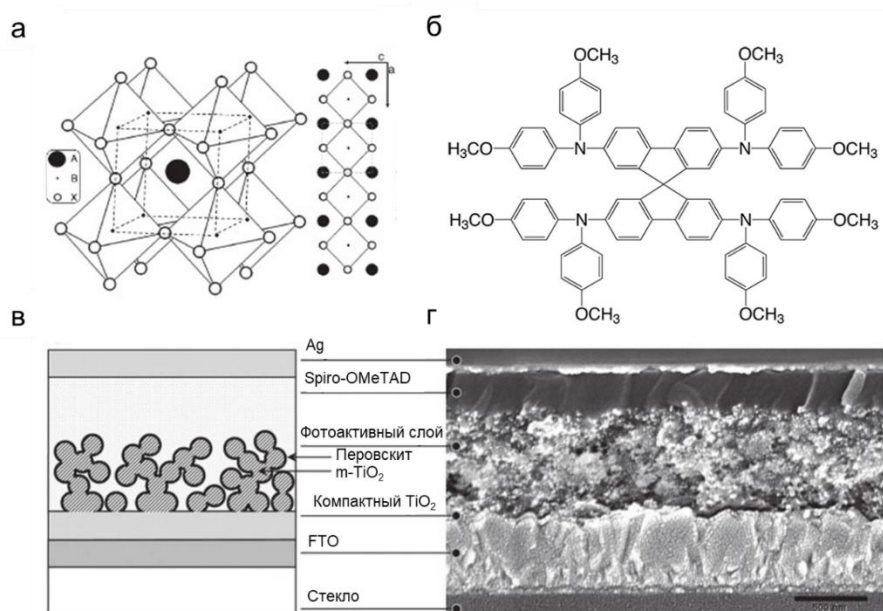


Рисунок 1.2 — а) Трехмерная схематическая структура перовскитного полупроводника ABX_3 ($A = CH_3NH_3^+$, $B = Pb$, $X = Cl, I$), б) структурная формула spiro-OMeTAD, в) схематическое изображение полной структуры устройства, где мезопористый оксид представляет собой либо Al_2O_3 , либо TiO_2 ; в) СЭМ-изображение для поперечного среза перовскитного солнечного элемента (масштабный отрезок: 500 нм) [45]

В 2022 году эффективность преобразования света твердотельными перовскитными солнечными элементами (ПСЭ) достигла отметки 25,7%, а в феврале 2026 года возросла до 28% (в случае лучших лабораторных образцов) [46-47], что сопоставимо с лучшими кремниевыми солнечными элементами и было достигнуто менее чем за 15 лет с момента первой публикации.

Таким образом, появление технологии перовскитных солнечных элементов не было случайным и стало закономерным предложением для создания одновременно эффективных, дешевых и простых в изготовлении ФЭП.

1.2 Перспективы перовскитных солнечных элементов для применения в наземных условиях

Стремительный рост эффективности ПСЭ привлек внимание не только академического, но и промышленного сообщества, а также правительств многих стран, в

частности, Китая. В декабре 2023 года компания China Three Gorges Corporation (Китай) запустила в эксплуатацию первую в мире коммерческую солнечную электростанцию на перовскитных фотоэлектрических модулях мощностью 1 МВт в пустыне Кузупчи (Внутренняя Монголия) [48]. В августе 2025 года China Huaneng Group (Китай) запустила первый в мире коммерческий испытательный полигон мощностью 5 МВт в Цинхае на высотном плато (Рисунок 1.3), где проводятся испытания перовскитных и tandemных перовскитно-кремниевых фотоэлектрических модулей в условиях интенсивного УФ-излучения, а также разрабатываются подходы к адаптации данной технологии к окружающей среде [49]. 21 января 2026 года министерство промышленности и информатизации КНР официально признало перовскитные фотопреобразователи технологией, достигшей мирового передового уровня и предположило дальнейшую государственную поддержку исследований и коммерциализации ПСЭ [50]. Признание перовскитной фотовольтаики на государственном уровне Китая говорит о высокой перспективности данной технологии и указывает на начало перехода от лабораторных исследований к практическому внедрению перовскитных ФЭП.



Рисунок 1.3 — Демонстрационная установка на основе перовскитных фотоэлектрических модулей мощностью 5 МВт, г. Цинхай, Китай, 2025 г. [49]

Несмотря на впечатляющий прогресс развития технологии ПСЭ, массовое практическое использование данной технологии сдерживается фундаментальной проблемой, которая заключается в низкой стабильности комплексных галогенидов свинца с перовскитной структурой [51], что и определяет актуальность настоящей работы.

1.3 Перспективы применения перовскитных солнечных элементов в космосе

Перовскитные солнечные элементы рассматриваются как одна из наиболее перспективных технологий для космической фотовольтаики. В частности, высокая удельная мощность, механическая гибкость и совместимость с тонкими гибкими подложками делают их особенно привлекательными для космической энергетики, где применение традиционных технологий на основе кремния и материалов группы $A^{III}B^V$ остается ограниченным из-за высокой стоимости, низкой удельной мощности, сложности изготовления и сравнительно низкой радиационной стойкости таких ФЭП [52-57].

В некоторых литературных источниках сообщается, что перовскитные полупроводники демонстрируют высокую устойчивость к воздействию высокоэнергетического излучения [58-60] и, в ряде случаев, способность к частичному самовосстановлению после облучения, что открывает перспективы для стабильной работы ПСЭ в условиях низкой околоземной орбиты (LEO) [61-63]. Однако воздействие агрессивных факторов космической среды, включая радиацию, термические циклы и ультрафиолетовое излучение, индуцирует образование точечных дефектов, что может ограничивать долговременную стабильность устройств [56, 64-66].

Важно отметить, что сроки активного существования многих космических аппаратов, особенно малых спутников (типа CubeSat), относительно невелики и составляют от нескольких месяцев до 3-5 лет [67]. В отличие от наземных солнечных электростанций, рассчитанных на 25-30 лет эксплуатации, космические аппараты не предъявляют столь жестких требований к долговременной стабильности материалов. Это делает ПСЭ особенно привлекательными для применений в космосе: их недостаточная на сегодняшний день долговременная стабильность может быть менее критичным фактором, а преимущества в удельной мощности и низкой стоимости изготовления могут стать определяющими при выборе технологии. Внедрение легких перовскитных ФЭП (особенно гибких) позволит увеличить полезную нагрузку и расширить функционал космических аппаратов, а также снизить стоимость их вывода на орбиту.

В этом контексте понимание поведения перовскитных материалов при воздействии γ -лучей, обладающих высокой проникающей способностью, приобретает важное значение. Тем не менее, 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 [68] до сохранения свойств при 1 МГр [69], что указывает на отсутствие системного подхода к исследованиям.

1.4 Проблема низкой стабильности перовскитных солнечных элементов

Несмотря на простоту изготовления и потенциальную дешевизну перовскитных солнечных элементов, практическое внедрение данной технологии серьезно затруднено по причине высокой чувствительности фотоактивного материала к воздействию влаги [70], кислорода [71], повышенных температур [72-73], света [74] и электрического поля [75-77].

В 2015 году была опубликована статья, в которой на примере иодоплumbата метиламмония MAPbI_3 подробно рассматривались химические процессы, происходящие с данным материалом на воздухе. Так, под действием влаги происходит превращение MAPbI_3 в нестабильный гидрат, который разлагается с образованием PbI_2 , CH_3NH_2 (aq.) и HI (aq.) [78]. В дальнейшем иодоводородная кислота распадается на I_2 и H_2 , либо реагирует с кислородом воздуха, в результате чего окисляется до молекулярного иода с образованием новых молекул воды. Под действием света PbI_2 активно взаимодействует с кислородом воздуха с формированием $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и PbO [79]. Кроме того, на поверхности пленок иодоплumbата метиламмония возможна коадсорбция CO_2 и H_2O , что в последствии вызывает деградацию перовскитной фазы [80]. Долгое время воздействие факторов окружающей среды считалось первостепенной причиной деградации перовскитных ФЭП.

К счастью, проблема чувствительности перовскитных материалов к воздействию факторов окружающей среды может быть решена посредством эффективной инкапсуляции устройств [81]. Однако оказалось, что намного сложнее предотвратить деградацию фотоактивного материала, связанную с внутренними процессами, протекающими непосредственно во время работы ПСЭ в условиях воздействия электрического поля, света и повышенных температур.

Начиная с 2016 года стали публиковаться научные статьи, посвященные детальному исследованию стабильности ПСЭ под действием электрического поля. Выяснилось, что воздействие электрического поля приводит к миграции ионов внутри перовскитного материала, в особенности галогенид-анионов, которые являются наиболее подвижными [82]. В диапазоне напряжений, превышающих значение напряжения холостого хода V_{oc} солнечных элементов, миграция ионов может привести к существенной деградации перовскитного полупроводника [83]. Было показано, что даже под воздействием более слабого электрического поля возможно разрушение перовскитной фазы, вызванное миграцией иодид-ионов с последующим легированием ими дырочно-транспортного слоя [84], а также их электрохимическим окислением до молекулярного иода [85]. Кроме того, органические катионы являются еще более подверженными электрохимическим

превращениям. В частности, катион метиламмония способен восстанавливаться с формированием летучих продуктов, таких как метиламин и водород.

В 2020 году была опубликована важная статья, авторство которой принадлежало сотрудникам ИПХФ РАН (сейчас ФИЦ ПХФ и МХ РАН). В работе исследователей было показано, что перовскитные материалы характеризуются низкой фотохимической стабильностью даже в инертной атмосфере [86]. Среди перовскитных материалов MAPbBr_3 и MAPbI_3 являются одними из наиболее чувствительных к воздействию света. Выдерживание MAPbI_3 на свету приводит к обратимому разложению перовскитной фазы на PbI_2 и MAI . В дальнейшем происходит обратимый фотолиз иодида свинца с образованием металлического свинца Pb^0 и молекулярного иода. Кроме того, при воздействии света и повышенной температуры протекает обратимая диссоциация MAI на летучие продукты CH_3I и NH_3 , которые способны реагировать друг с другом с формированием $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{I}$, $(\text{CH}_3)_3\text{NHI}$ и $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$. Несмотря на то, что фотолиз MAPbI_3 проявляется в обратимых процессах, выделение летучих продуктов реакций способствует прогрессирующему разложению перовскитной фазы. Таким образом, несмотря на возможность инкапсуляции перовскитных фотоэлектрических преобразователей, способной защитить устройства от воздействия влаги и кислорода воздуха, практическое внедрение данной фотовольтаической технологии по-прежнему затруднено ввиду вышеописанных процессов.

В 2021 году были опубликованы результаты не менее важной работы специалистов ИПХФ РАН, также посвященной исследованию фотостабильности тонких пленок иодоплюмбата метиламмония в условиях инертной атмосферы азота. Данные, представленные в научной публикации, показывают, что фотохимическая стабильность MAPbI_3 в существенной степени зависит от температурных условий [87]. Так, 700-часовое выдерживание тонких пленок MAPbI_3 на свету при температуре $55\text{ }^\circ\text{C}$ и мощности светового потока 33 мВт/см^2 приводит к полному разложению перовскитной фазы с образованием PbI_2 и металлического свинца. Однако при одновременном повышении мощности светового потока до 600 мВт/см^2 (эквивалентно излучению от 6 солнц) и снижении температуры до $30\text{ }^\circ\text{C}$ в течение того же времени происходит формирование иодида свинца в качестве единственного твердого продукта фотолиза перовскитной фазы, а металлический свинец не образуется. Кроме того, при относительно невысокой температуре $10\text{ }^\circ\text{C}$ и 100 мВт/см^2 (эквивалентно 1 солнцу) перовскитный материал остается стабильным даже спустя 700 часов облучения: лишь небольшая часть MAPbI_3 подвергается превращению в PbI_2 . Результаты данного исследования свидетельствуют о том, что нагрев

ПСЭ во время их эксплуатации значительно ускоряет светоиндуцированную деградацию фотоактивного материала. Стоит отметить, что температура работающих солнечных панелей может достигать более 90 °C [73]. Кроме того, перовскитные материалы остаются чувствительными к воздействию повышенных температур даже в отсутствие света [88]. В частности, нагревание тонких пленок MAPbI_3 и MAPbBr_3 при температуре 90 °C в инертной атмосфере приводит к полному термическому разложению перовскитной фазы в течение 20 часов, что также связано с активным выделением летучих продуктов термоллиза [73, 89].

В 2026 году была опубликована работа, наглядно показывающая критическую важность исследования стабильности перовскитных материалов именно в инертных условиях (в отсутствие O_2 и H_2O), поскольку только такой подход позволяет выделить и охарактеризовать деградационные процессы, обусловленные исключительно воздействием света и тепла. В работе Bilal et al. была исследована деградация немодифицированных перовскитных пленок $[\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,77}\text{MA}_{0,23})_{0,95}](\text{I}_{0,77}\text{Br}_{0,23})_3$ в условиях, симулирующих помещение (слабое освещение, 1000 люкс) и открытый воздух (100 мВт/см²) в атмосферах чистых N_2 или O_2 , а также при влажности ~40% в темноте [90]. Установлено, что перовскитные пленки стабильны только при слабом освещении 1000 люкс в атмосфере N_2 . В присутствии кислорода даже при низкой освещенности начинается фотоокислительная деградация материала, а при 100 мВт/см² деградация ускоряется с образованием PbI_2 , PbO , PbCO_3 и Pb^0 . Так, понимание «чистых» механизмов деградации без влияния факторов окружающей среды является необходимым условием для разработки эффективных стратегий стабилизации фотоактивного материала, обеспечивающих долговременную работу ПСЭ.

Таким образом, проблема низкой внутренней (присущей в условиях инертной атмосферы) термической и фотохимической стабильности комплексных галогенидов свинца со структурой перовскита является актуальной проблемой на пути коммерциализации перовскитных ФЭП.

1.5 Подходы, направленные на повышение стабильности перовскитных солнечных элементов в условиях воздействия тепла и света

1.5.1 Охлаждение солнечных батарей

Как было упомянуто выше, фотолиз перовскитного материала существенно ускоряется в условиях повышенных температур. Следовательно, охлаждение перовскитных фотопреобразователей позволит значительно увеличить срок их эксплуатации. Данный

подход может быть реализован посредством воздушного [91] или жидкостного [92] охлаждения солнечных панелей.

Кроме того, поскольку атмосфера Земли имеет «окно прозрачности» в длинноволновом ИК-диапазоне (8-13 мкм), где она практически прозрачна для излучения, некоторые наземные объекты способны излучать тепло в космическое пространство при условии, что они обладают высокой излучательной способностью в области длин волн 8-13 мкм [93]. Следовательно, покрытия из таких материалов, обеспечивающих эффект радиационного охлаждения в условиях дневного света, способны уменьшить нагрев солнечных батарей (хотя, разумеется, не могут предотвратить его полностью). Стандартные поверхности, обеспечивающие пассивное дневное радиационное охлаждение, обычно являются чисто белыми или зеркальными, чтобы дополнительно защищать объекты от нагревания путем отражения солнечного света [94]; это делает их применение в фотовольтаике ограниченным. Поэтому для применения теплоизлучающих покрытий в фотовольтаике разрабатываются специальные материалы с высокой прозрачностью в спектральном диапазоне поглощения фотоактивного слоя солнечной батареи и одновременной высокой излучательной способностью в диапазоне «окна прозрачности» атмосферы [95].

Сообщается, что тонкое покрытие из фотонного кристалла на основе SiO_2 позволяет несколько снизить нагрев пластины р-легированного кристаллического кремния при облучении светом (800 Вт/м^2): температура пластины с теплоизлучающим покрытием оказалась ниже на $17,6^\circ\text{C}$, чем у непокрытой пластины [95]. В настоящее время ведутся исследования, направленные на применение принципа радиационного охлаждения в перовскитных ФЭП [96, 97]. В одной из работ с использованием данного подхода удалось снизить нагрев ПСЭ при облучении светом на $\sim 6^\circ\text{C}$ по сравнению с образцами без теплоизлучающего покрытия [98]. В другой недавней работе благодаря применению покрытия из MgF_2 и HfO_2 удалось снизить нагрев ПСЭ на 10°C по сравнению с контрольными образцами [99]. В последнем случае теплоизлучающее покрытие обладало дополнительной отражательной способностью в коротковолновом ИК-диапазоне 0,9-2,5 мкм, что обеспечивало более эффективную защиту ПСЭ от нагрева.

1.5.2 Подбор условий нанесения перовскитных пленок

Фотостабильность комплексных галогенидов свинца с перовскитной структурой в значительной степени зависит от концентрации дефектов в пленках материала [100]. Сокращение начальной концентрации дефектов способствует повышению фотохимической

стабильности комплексных галогенидов свинца. Данного результата можно достичь путем подбора условий изготовления пленок. Например, нанесение перовскитных пленок методом спин-коутинга в инертной атмосфере позволяет получить менее дефектные материалы по сравнению с пленками, полученными на воздухе тем же методом. Следует отметить, что наиболее эффективным методом изготовления низкодефектных пленок MAPbI_3 является напыление MAI на пленку из иодида свинца в условиях высокого вакуума с последующим прогревом и кристаллизацией полупроводника [101]. Перовскитный материал, полученный таким образом, имеет еще более низкую концентрацию дефектов и, как следствие, обладает повышенной фотохимической стабильностью.

1.5.3 Вариация химического состава перовскитной фазы

Замена катионов MA катионами Cs^+ или катионами формамидиния FA , приводит к изменению термической и фотохимической стабильности перовскитных материалов [73, 86]. Фотохимическая стабильность комплексных галогенидов свинца с перовскитной структурой повышается в ряду $\text{MAPbBr}_3 < \text{MAPbI}_3 < \text{FAPbI}_3 < \text{FAPbBr}_3 < \text{CsPbI}_3 < \text{CsPbBr}_3$ [86]. Аналогичным образом возрастает термическая стабильность в ряду $\text{MAPbX}_3 \ll \text{FAPbX}_3 < \text{CsPbX}_3$ [73]. Данную закономерность можно объяснить высокой летучестью продуктов распада галогенидов метиламмония, в особенности MABr . С другой стороны, энергия связи Pb-Br является более высокой, нежели энергия связи с Pb-I , следовательно, иодоплюмбаты формамидиния и цезия менее склонны к фотолизу по сравнению с соответствующими бромоплюмбатами.

Неорганические перовскиты CsPbX_3 являются наименее чувствительными к воздействию света, поскольку галогениды цезия фотохимически стабильны и не являются летучими [102]. Однако выдерживание на свету пленок CsPbI_3 приводит к изменению перовскитной структуры на орторомбическую [103], а образующаяся нефотоактивная желтая фаза с плохими зарядово-транспортными свойствами является непригодной для использования в солнечных элементах.

Несмотря на повышенную фотохимическую стабильность FAPbX_3 , серьезным недостатком данных перовскитных материалов является их подверженность светоиндуцированной кристаллизации, в результате которой ухудшается морфология пленки, образуются дефекты и наблюдается мощное светорассеяние [104]. Среди перовскитных материалов наибольший интерес для фотоэлектрических применений представляет иодоплюмбат формамидиния (FAPbI_3) благодаря своей узкой запрещенной

зоне ($\sim 1,48$ эВ), близкой к оптимальному значению для однопереходных солнечных элементов [105].

Фотоактивная фаза α -FAPbI₃ характеризуется трехмерной структурой с угло-соединенными октаэдрами [PbI₆]⁴⁻, что обеспечивает высокую подвижность носителей заряда и эффективное поглощение света [106]. Однако широкое применение FAPbI₃ сдерживается фундаментальной проблемой — структурной нестабильностью фотоактивной кубической α -фазы вследствие большого размера катиона FA (толерант-фактор > 1), который делает кубическую структуру термодинамически невыгодной в стандартных условиях [107]. В отличие от нее, δ -FAPbI₃ представляет собой гексагональную фазу с гране-соединенными октаэдрами, образующими одномерные цепочки. Такая структурная перестройка приводит к кардинальному ухудшению оптоэлектронных свойств: δ -фаза обладает широкой запрещенной зоной ($\sim 2,88$ эВ) и является практически изолирующей [105]. Основная проблема заключается в том, что фаза δ -FAPbI₃ термодинамически более стабильна при комнатной температуре, и α -фаза самопроизвольно переходит в δ -фазу с течением времени [108]. Нежелательный фазовый переход может быть инициирован воздействием влаги и кислорода воздуха, причем его кинетика существенно ускоряется в условиях одновременного нагрева или облучения светом [108-109].

Таким образом, подавление нежелательного перехода $\alpha \rightarrow \delta$ является ключевой задачей при разработке стабильных ПСЭ на основе FAPbI₃. Наиболее распространенным подходом к ее решению является использование смешаннокатионных составов, таких как (Cs_xFA_{1-x})PbI₃, (MA_xFA_{1-x})PbI₃ и (Cs_xMA_yFA_{1-x-y})PbI₃. Введение ионов Cs⁺ или MA, имеющих меньший ионный радиус по сравнению с FA, позволяет уменьшить толерант-фактор, смещая его в область стабильности кубической фазы (0,8-1,0), и тем самым подавляет образование нефотоактивной δ -фазы [107]. Таким образом, смешаннокатионные FA-содержащие перовскитные составы являются наиболее распространенными и эффективными системами для изготовления ПСЭ. Однако введение катионов MA или Cs⁺ в состав FAPbI₃ приводит к увеличению ШЗЗ полупроводника, поэтому разработка методов стабилизации FAPbI₃ с минимальным количеством примесей остается актуальной задачей.

1.5.4 Использование зарядово-транспортных материалов с барьерными свойствами

Поскольку процессы термолиза и фотолиза комплексных галогенидов свинца с перовскитной структурой связаны с протеканием обратимых реакций с выделением

летучих продуктов, эффективная инкапсуляция устройств способна не только предотвратить разложение перовскитной фазы под воздействием факторов окружающей среды, но и значительно повысить термическую и фотохимическую стабильность перовскитных материалов. Аналогичный эффект может иметь применение низкопористых зарядово-транспортных материалов, препятствующих выделению летучих продуктов распада за пределы перовскитного слоя [86]. К электрон-акцепторным материалам данного типа относятся производные фуллерена PC₆₁BM и PC₇₁BM, инкапсулирующие (барьерные) свойства которых позволили в существенной степени повысить фотохимическую стабильность тонких пленок MAPbI₃ [110]. В работе Elnaggar et al. [111] предложена серия производных фуллерена для применения в качестве электрон-транспортных материалов для инвертированных ПСЭ (с конфигурацией p-i-n). Фторсодержащее производное C₆₀ обеспечило сохранение >60% от начальной эффективности устройств после 1300 ч на свету, что вдвое превысило стабильность контрольных элементов с PC₆₁BM. Методом IR s-SNOM была установлена корреляция между повышенной стабильностью устройств и высокой однородностью пленок электрон-транспортных слоев. Кроме того, в работе А. Ф. Акбулатова и др. было показано, что полимерные производные перилендиимида (PDI), используемые в качестве электронно-транспортных материалов, формируют более однородные и менее дефектные пленки по сравнению с мономерными аналогами, что повышает стабильность ПСЭ [112].

Помимо органических материалов, перспективным направлением является использование неорганических зарядово-транспортных слоев с барьерными свойствами. В работе М. Elnaggar et al. [113] показано, что термически испаренный оксид вольфрама (WO_x) формирует высокооднородный компактный слой, обеспечивающий полное покрытие перовскитного фотоактивного материала. Устройства на основе стека MAPbI₃/WO_x продемонстрировали рекордную эксплуатационную стабильность для ПСЭ на основе MAPbI₃, сохранив >70% начальной эффективности после 4600 ч облучения при 60°C без инкапсуляции. Полученный результат связан с подавлением выделения летучих продуктов разложения перовскитного материала и с эффективной защитой верхнего электрода от коррозии (которая может быть вызвана выделением молекулярного иода при деградации перовскитного слоя) благодаря высокой компактности и стабильности слоя WO_x.

1.5.5 Пассивация дефектов на поверхности зарядово-транспортных слоев

Пассивация дефектов, локализованных на поверхности зарядово-транспортных слоев, также способствует повышению стабильности ПСЭ [114-118]. В частности, хорошо известно, что воздействие УФ-излучения может приводить к возникновению кислородных вакансий на поверхности TiO_2 [119]. Кроме того, в оксиде титана в данных условиях возможно образование фотоиндуцированных электрон-дырочных пар. Кислородные вакансии и свободные дырки в оксидном слое способны взаимодействовать с галогенид-ионами перовскитного материала, таким образом ускоряя разложение перовскитной фазы. Для пассивации дефектов на поверхности слоя TiO_2 может быть использован оксид кремния [120]. Внедрение пассивирующего слоя SiO_x с большей ШЗЗ препятствует деградации перовскитного материала.

Схожие принципы применимы и для дырочно-транспортных слоев на основе оксида никеля (NiO_x). На его поверхности часто присутствуют дефекты в виде ионов Ni^{3+} , которые, обеспечивая высокую дырочную проводимость данного слоя, одновременно выступают в роли сильных окислителей, способных инициировать деградацию перовскитного материала при непосредственном контакте с ним [121]. Для решения данной проблемы помимо индивидуальных слоев NiO_x , в инвертированных архитектурах ПСЭ широко используются самоорганизующиеся монослои (SAMs) [122]. Эти ультратонкие слои на основе органических кислот, в частности, материалов группы PACz (производных карбазола), не только оптимизируют выравнивание энергетических уровней между электродом и перовскитным полупроводником, но и обеспечивают пассивацию поверхности NiO_x , препятствуя непосредственному контакту оксида с фотоактивным перовскитным слоем [123].

1.5.6 Применение неорганических добавок

В литературе описано множество примеров улучшения стабильности перовскитных ФЭП вследствие введения различных неорганических добавок в состав фотоактивного материала [124].

В частности, в работе Ren et al. гидроксиметансульфонат натрия подавляет побочные реакции в растворе перовскитного предшественника, регулирует кристаллизацию пленки и пассивирует дефекты, что позволяет достичь КПД 25,66% в ПСЭ и повысить стабильность устройств при повышенной температуре [125]. В работе Nie et al. комплекс хлорида сурьмы с N,N -диметилселеномочевинной $\text{Sb}(\text{SU})_2\text{Cl}_3$, имеющей множественные центры связывания

с перовскитным материалом, увеличивает энергию образования дефектов и улучшает кристалличность перовскитного материала, обеспечивая КПД устройств 25,03%, а также их более высокую термо- и фотостабильность [126]. Так, модифицированные устройства продемонстрировали сохранение 80% начального КПД спустя 5004 ч и 5209 ч в темноте при повышенной температуре (85 °C) и при облучении светом соответственно. В исследовании Gui et al. показано *in situ* формирование неорганического слоя Pb-O-Cr на поверхности перовскитного материала при использовании хромата аммония. Такая модификация приводит к сокращению концентрации дефектов, что обеспечивает повышенный КПД 26,3% и сохранение >91% эффективности устройств после 2750 ч облучения светом (100 мВт/см²) при 35 °C в атмосфере N₂ без инкапсуляции [127].

1.5.7 Частичное замещение катионов Pb²⁺ на катионы других металлов

Перспективным подходом к повышению стабильности комплексных галогенидов свинца является частичное замещение катионов Pb²⁺ на катионы других металлов. В серии работ М. И. Устиновой и др. [62, 128-131] систематически исследовано влияние допирования MAPbI₃ и (Cs_{0,12}FA_{0,88})PbI₃ катионами Cu⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Eu²⁺/Eu³⁺ на фотостабильность перовскитных материалов. Показано, что даже небольшое замещение свинца (5-10 мол. %) может подавлять образование металлического свинца в пленках при воздействии света в инертной атмосфере. Механизмы стабилизации варьируются в зависимости от природы допанта: Cu⁺ изменяет пути деградации материала на более предпочтительный (с сегрегацией δ-CsPbI₃ вместо δ-FAPbI₃), а катионы щелочноземельных металлов (Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) повышают энергию активации для миграции ионов. Кроме того, редокс-пара Eu²⁺/Eu³⁺ циклически окисляет Pb⁰ до Pb²⁺ и восстанавливает I⁰ до I⁻, подавляя накопление глубоких ловушечных состояний, что значительно повышает стабильность перовскитного материала при освещении.

1.5.8 Использование молекулярных модификаторов

Среди различных подходов, предложенных для решения проблемы низкой термической и фотохимической стабильности комплексных галогенидов свинца, особенно перспективным является применение молекулярных модификаторов (пассиваторов) — органических молекул, способных оказывать положительное влияние на свойства фотоактивного материала и характеристики солнечных элементов на его основе [132]. Молекулярные модификаторы могут быть введены в состав перовскитного прекурсора [133], наноситься на поверхность перовскитных пленок в качестве пассивирующих

покрытий, либо формировать промежуточные слои между перовскитным полупроводником и зарядово-транспортными материалами [134-136].

Среди предполагаемых механизмов действия молекулярных модификаторов, повышающих стабильность перовскитных ФЭП, можно отметить улучшение морфологии поверхности [137] и повышение степени кристалличности [138-139] перовскитных пленок, выравнивание энергетических уровней на границах перовскитного слоя с зарядово-транспортными материалами [140-141], залечивание дефектов в фотоактивном слое [142-143] или на межслоевых границах [144-146], формирование инкапсулирующего [147] или гидрофобного [148] покрытия на поверхности перовскитных зерен, а также образование более стабильных поверхностных структур с пониженной размерностью: 2D (при формировании 3D/2D-гетероперехода) и квази-2D (со смешанной размерностью) [149-150].

1.6 Обзор молекулярных модификаторов различных классов

Молекулярные модификаторы, исследованные в ПСЭ, представляют собой соединения различных классов органических веществ. Среди них можно выделить углеводороды и их галогенпроизводные, производные фуллерена, соединения кремния, бораны и бороновые кислоты, серосодержащие, фосфорсодержащие и азотсодержащие соединения, спирты и простые эфиры, кетоны, карбоновые кислоты и их производные, несопряженные полимеры, низкомолекулярные и высокомолекулярные сопряженные и квазисопряженные соединения. Модифицирующие реагенты, принадлежащие разным классам химических соединений, могут оказывать различного рода влияние на свойства фотоактивного материала и характеристики устройств.

1.6.1 Углеводороды и их галогенпроизводные

В литературе описаны примеры использования углеводородов и их галогенпроизводных в качестве молекулярных модификаторов для ПСЭ. Например, введение тонкого (2 нм) пассивирующего слоя тетратетраконтана $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{42}\text{CH}_3$ между фотоактивным материалом MAPbI_3 и фуллереновым электрон-акцепторным слоем C_{60} повышает устойчивость перовскитных ФЭП к факторам окружающей среды [151]. Очевидно, что стабилизирующий эффект в первую очередь связан с гидрофобными свойствами углеводородного модификатора.

Также было обнаружено, что нанесение раствора адамантана на поверхность перовскитной пленки позволяет снизить чувствительность ПСЭ к воздействию солнечного

света [152]. Возможно, в данном случае повышение стабильности связано с инкапсулирующими свойствами объемного модификатора, введение которого препятствует выделению летучих продуктов фотолиза перовскитного полупроводника.

Поверхностные дефекты перовскитного материала, проявляющиеся в координационной ненасыщенности галогенид-ионов, приводят к возникновению ловушек положительных зарядов. Такие дефекты, сконцентрированные на границе перовскитного полупроводника с дырочно-акцепторным слоем, препятствуют эффективному транспорту дырок. Создание пассивирующего покрытия из иодпентафторбензола способствует залечиванию отрицательно заряженных дефектов [153]. Данный эффект связан с формированием молекулами модификатора супрамолекулярных связей «галоген-галоген» с галогенид-ионами перовскитного полупроводника: атом иода в иодпентафторбензоле имеет частичный положительный заряд, в связи с чем данное соединение является сильным донором галогенной связи.

1.6.2 Производные фуллерена

Одним из важнейших преимуществ фуллеренового каркаса является возможность его модификации различными функциональными группами, включая фосфонатные, карбоксильные и аминные, что позволяет настраивать его свойства применительно к конкретным задачам. В частности, применение производных фуллерена с фосфонатными группами в качестве модификаторов перовскитного фотоактивного слоя позволяет снизить рекомбинационные потери на границе перовскит/PC₆₁BM в инвертированных перовскитных солнечных элементах [154-155]. Кроме того, сообщалось, что использование (4-(1',5'-дигидро-1'-метил-2'H-[5,6]фуллерено-C₆₀-I_h-[1,9-с]пиррол-2'ил)фенилфосфоновой кислоты) (CPPA) (Рисунок 1.4) как пассиватора верхней границы перовскитного материала способствовало повышению эксплуатационной стабильности солнечных элементов [154]. Так, инкапсулированные устройства с CPPA сохраняют 89% от начального значения после 1000 ч испытаний в режиме отслеживания точки максимальной мощности (MPPT) под воздействием света.

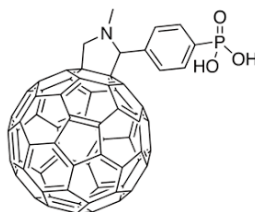


Рисунок 1.4 — Структурная формула CPPA

1.6.3 Соединения кремния

Соединения кремния, обладающие гидрофобными свойствами, могут быть использованы для создания инкапсулирующего покрытия на поверхности перовскитного слоя. В частности, дополнительный слой из трихлор(3,3,3-трифторпропил)силана (Рисунок 1.5а) может послужить эффективным гидрофобным покрытием за счет наличия концевой группы $-\text{CF}_3$ в структуре, а также по причине склонности данного соединения к реакциям гидроксिलирования [156]. Так, даже незначительное содержание воды вблизи слоя трихлор(3,3,3-трифторпропил)силана может спровоцировать образование силанолов, которые способны вступать в реакции межмолекулярной сшивки с формированием сетки силоксановых связей Si-O-Si . Гидрофобное покрытие с аналогичными свойствами может быть сформировано с помощью трихлор(октил)силана (Рисунок 1.5б) [157] и полидиметилсилоксана (Рисунок 1.5в) [158]. Соединения кремния, вступающие в реакции с водой, могут быть добавлены непосредственно в раствор прекурсора перовскитного материала [159-160]. К примеру, введение тетраэтоксисилана (Рисунок 1.5г) в состав перовскитного предшественника не только повышает влагостойкость образуемого перовскитного слоя, но и снижает концентрацию дефектов на границах перовскитных зерен путем координации ионов Pb^{2+} [161-162].

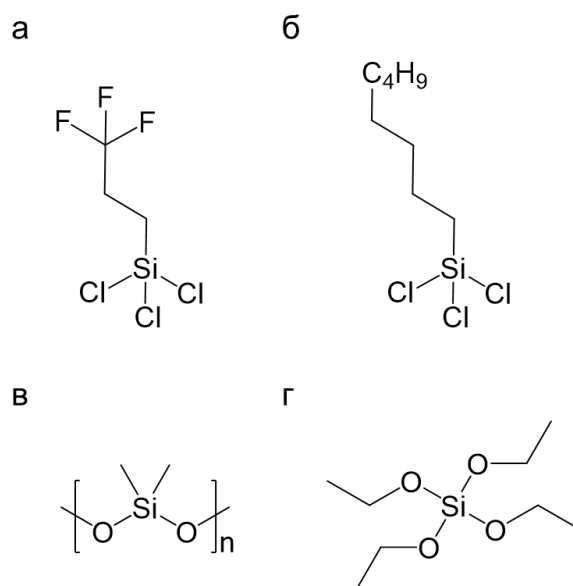


Рисунок 1.5 — Структурные формулы а) трихлор(3,3,3-трифторпропил)силана, б) трихлор(октил)силана, в) полидиметилсилоксана и г) тетраэтоксисилана

Перспективным подходом является применение аminosиланов, молекулы которых содержат как силановый фрагмент, обеспечивающий формирование защитного слоя и гидрофобизацию поверхности, так и аминогруппу, отвечающую за пассивацию дефектов в перовскитном материале. В работе Lin et al., опубликованной в журнале Science в 2024 году, было проведено систематическое исследование влияния молекулярного строения аminosилановых модификаторов (Рисунок 1.6а-е), нанесенных из газовой фазы (Рисунок 1.6ж), на свойства перовскитных пленок [163]. Показано, что модификатор АЕАРТМС с двумя аминогруппами (первичной и вторичной) обеспечивает 60-кратное увеличение квантового выхода фотолюминесценции (ФЛ), практически не нарушая кристалличность перовскитной фазы, тогда как обработка модификатором с одной аминогруппой (АРТМС) приводит к деструкции перовскитной фазы. Согласно расчетам методом теории функционала плотности (DFT), модификатор АЕАРТМС образует несколько координационных связей N-Pb и O-Pb с поверхностью перовскитного материала, селективно пассивируя дефекты, связанные с иодными вакансиями. Модифицирующий реагент (АЕ)₂АРТМС с большим числом аминогрупп также способствовал повышению ФЛ перовскитных пленок, однако спровоцировал ухудшение транспорта зарядов в солнечных элементах из-за формирования более толстого изолирующего слоя пассиватора.

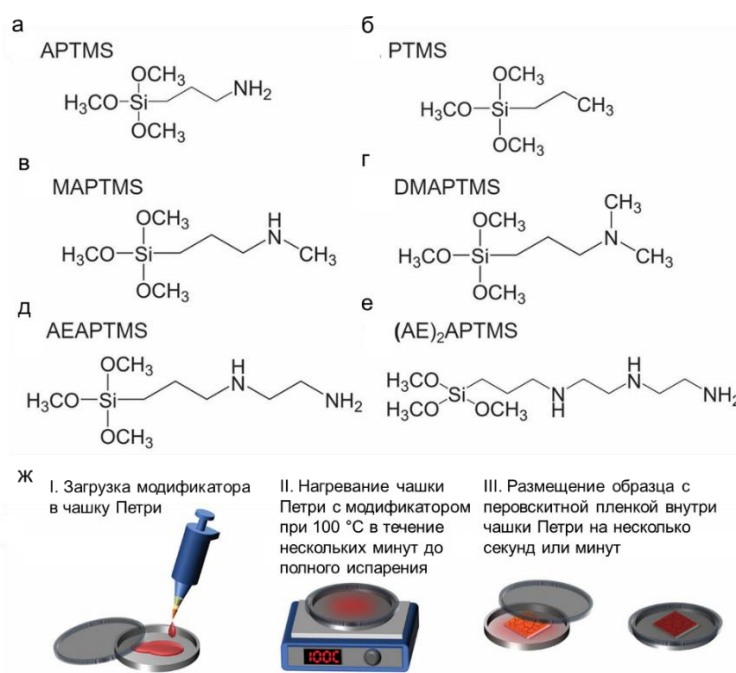


Рисунок 1.6 — Структурные формулы аminosилановых производных а) АРТМС, б) РТМС, в) МАРТМС, г) ДМАРТМС, д) АЕАРТМС, е) (АЕ)₂АРТМС. ж) Схема процесса нанесения пассивирующих молекул на пленку перовскитного материала методом их осаждения из газовой фазы [163]

Ключевым результатом данной работы стало значительное повышение стабильности устройств с модификатором AEAPTMS: пассивированные устройства сохраняли 95% начальной эффективности более 1500 ч при 85 °C и 50-60% относительной влажности, тогда как контрольные образцы демонстрировали деградацию уже после 600 ч. Таким образом, было показано, что аминокфункционализированные силаны с оптимальной структурой представляют собой перспективный подход к созданию ПСЭ с повышенной стабильностью на воздухе.

1.6.4 Серосодержащие соединения

Соединения, обладающие тиольными группами, могут использоваться для пассивации поверхности перовскитных пленок ввиду способности атомов серы координировать ионы свинца Pb^{2+} [140, 164-166]. Аналогичными свойствами могут обладать гетероциклические серосодержащие соединения, например, производные тиафена [167-169], а также органические соединения с сульфидными [170] и дисульфидными [171] функциональными группами.

В частности, липоевая кислота представляет собой дисульфидное производное 6,8-дитиооктановой кислоты. При нагревании выше 60 °C липоевая кислота склонна к полимеризации; продуктом такой реакции является полимер, содержащий в своей структуре как дисульфидные, так и карбоксильные группы (рисунок 7) [171].

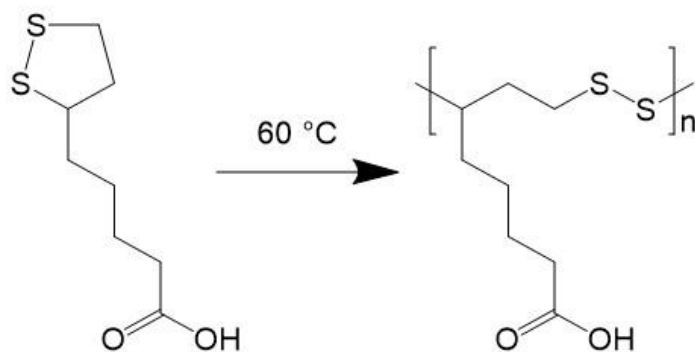


Рисунок 1.7 — Реакция полимеризации липоевой кислоты

Пассивирующее покрытие на основе данной кислоты может быть нанесено на поверхность электрон-транспортного слоя TiO_2 , где при нагревании происходит процесс полимеризации модификатора. Последующее нанесение фотоактивного слоя поверх пассивированного TiO_2 позволяет получить перовскитные пленки с меньшей концентрацией дефектов. Вероятно, функциональные группы $-COOH$ полимера залечивают дефекты, связанные с кислородными вакансиями на поверхности диоксида титана, в то

время как группы -S-S- связывают ионы Pb^{2+} в перовскитном слое. Добавка липоевой кислоты может быть введена в антирастворитель, в таком случае прогрев образцов вызывает одновременную кристаллизацию перовскитной фазы и полимеризацию кислоты-модификатора. Предположительно, молекулы полимера локализуются на границах перовскитных зерен, вступая в координационные взаимодействия с ионами Pb^{2+} как при помощи дисульфидных, так и при помощи карбоксильных групп.

Также в литературе описаны примеры использования сульфоновых кислот и их солей в качестве модифицирующих реагентов [172-174]. Функциональные группы $-SO_3H$ и $-SO_3^-$ образуют координационные связи с ионами Pb^{2+} , таким образом стабилизируя фотоактивный материал.

Применение сульфониевых солей $[RR'R''S^+]X^-$ в качестве молекулярных модификаторов позволяет снизить чувствительность ПСЭ к воздействию влаги воздуха [175]. Кроме того, триметилсульфониевые галогениды $(CH_3)_3S^+X^-$ способны образовывать низкоразмерные (1D) перовскитные структуры $(CH_3)_3SPbX_3$, обладающие большой ШЗ и повышенной влагостойкостью [176-177]. Нанесение раствора $(CH_3)_3SCl$ поверх фотоактивного материала приводит к формированию 1D-перовскитной фазы $(CH_3)_3SPbI_3$ на поверхности 3D-перовскитной фазы $(CsMAFA)PbI_{3-x}Br_x$. Тонкое покрытие из такой низкоразмерной фазы препятствует деградации солнечных элементов на воздухе, сдерживает миграцию ионов в близлежащий зарядово-транспортный слой, а также снижает концентрацию поверхностных дефектов в 3D-перовскитном материале [178].

Особого внимания заслуживают сульфониевые соли с арильными заместителями, которые сочетают пассивирующие свойства серосодержащих соединений с гидрофобностью и способностью к π - π -стекинговым взаимодействиям. В работе Suo et al. было показано, что обработка пленок $FAPbI_3$ иодидом диметил(фенилэтил)сульфония (DMPEI) пассивирует поверхностные дефекты, подавляет фазовый переход $\alpha \rightarrow \delta$ и формирует гидрофобный защитный слой [179].

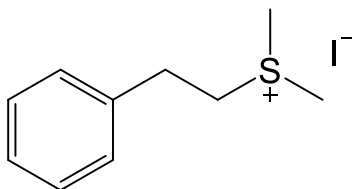


Рисунок 1.8 — Структурная формула иодида диметил(фенилэтил)сульфония (DMPEI)

Утверждается, что в отличие от аммонийных пассиваторов, сульфониевые катионы не образуют упорядоченных 2D-фаз; это позволяет сохранять высокую проводимость и

эффективность транспорта заряда в устройствах. Солнечные элементы с применением DMPEI продемонстрировали сравнительно высокую стабильность с сохранением более 99% начальной эффективности после 4500 ч в условиях облучения светом в инертной атмосфере (при комнатной температуре).

1.6.5 Фосфорсодержащие соединения

Фосфониевые соли с алкильными заместителями также могут образовывать низкоразмерные перовскитные структуры [180]. Замещение 10% катионов МА катионами тетрабутилфосфония (Bu_4P^+) в растворе прекурсора MAPbI_3 позволяет получить перовскитный материал с пониженной размерностью квази-2D, устройства на основе такого материала показали повышенную стабильность на воздухе [181].

Органические производные фосфина как молекулярные модификаторы могут выступать в роли оснований Льюиса, способных образовывать координационные связи с ионами Pb^{2+} [182]. Однако трис(пентафторфенил)фосфин (Рисунок 1.8), напротив, является сильной кислотой Льюиса, поскольку данное соединение содержит три перфторированных фенильных заместителя, оттягивающих электронную плотность от атома фосфора [135]. Трис(пентафторфенил)фосфин обладает схожими свойствами с рассмотренным ранее иодпентафторбензолом. Такие кислоты Льюиса способны уменьшать концентрацию дефектов, связанных с координационной ненасыщенностью галогенид-ионов.

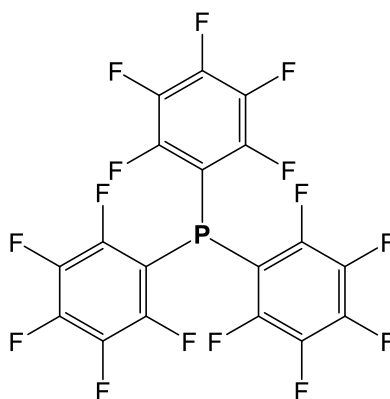


Рисунок 1.9 — Структурная формула трис(пентафторфенил)фосфина

Фосфиноксиды также могут применяться в качестве молекулярных модификаторов, поскольку данные соединения обладают донорными группами $\text{P}=\text{O}$, способными связываться с ионами свинца при помощи координационных взаимодействий [135, 183-186], а также образовывать водородные связи с катионами МА, FA [187]. Интересно, что для фосфиноксидных пассиваторов была выявлена следующая

закономерность: более сильные водородные связи между пассиватором и органическими катионами перовскитной фазы коррелируют с подавлением начальной деградации (*burn-in*) устройств, что указывает на ключевую роль межмолекулярных взаимодействий в стабилизации фотоактивного материала [187].

Фосфоновые кислоты [188], их эфиры [135] и соли [189] могут быть еще более эффективными молекулярными модификаторами, поскольку дополнительные атомы кислорода усиливают взаимодействие между модифицирующим реагентом и ионами Pb^{2+} перовскитной фазы. Кроме того, группы Р-ОН в структуре фосфоновых кислот способны к формированию водородных связей с органическими катионами перовскитного материала [188].

1.6.6 Бораны и бороновые кислоты

Трис(пентафторфенил)боран (BCF) (Рисунок 1.10) является сильной кислотой Льюиса и применяется в качестве *p*-допанта для таких дырочно-акцепторных материалов, как spiro-OMeTAD [190] и РТАА (поли[бис(4-фенил)(2,5,6-триметилфенил)амин]) [191-193]. Однако было установлено, что даже в случае нанесения раствора допанта поверх слоя РТАА, молекулы BCF склонны диффундировать сквозь дырочно-транспортный материал к поверхности перовскитного слоя [193]. BCF как кислота Льюиса способен пассивировать поверхностные дефекты, связанные с координационной ненасыщенностью иодид-анионов перовскитного материала [194]. Кроме того, сообщалось, что атом бора склонен взаимодействовать с катионами FA с образованием связи B-N, в то время как атомы фтора способны связываться с ними посредством водородных связей [195]. В другой работе было показано, что в случае нанесения покрытия из BCF поверх перовскитной пленки с последующим прогревом образцов происходит вторичная кристаллизация перовскитных зерен [196], вследствие которой сокращается число дефектов, локализованных на межзеренных границах фотоактивного материала.

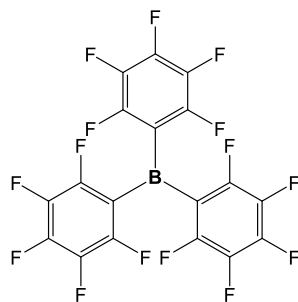


Рисунок 1.10 — Структурная формула трис(пентафторфенил)борана (BCF)

Бороновые кислоты с органическими заместителями, например, производные фенилбороновой кислоты $\text{BPh}(\text{OH})_2$, могут взаимодействовать с перовскитным материалом путем образования водородных связей с галогенид-ионами $\text{B}-\text{OH}\cdots\text{X}^-$ [197] и прочных координационных связей с ионами Pb^{2+} перовскитного полупроводника [198].

1.6.7 Спирты и простые эфиры

Органические соединения с гидроксильными группами способны к образованию координационных связей с катионами свинца [199], а также водородных связей с органическими катионами [200] и галогенид-анионами [201-202] перовскитного материала. Аналогично соединения с алкоксильными группами могут координировать катионы Pb^{2+} [203-204] и образовывать водородные связи с катионами MA, FA [205]. Совокупность этих взаимодействий обеспечивает пассивацию дефектов в перовскитном материале: координация с Pb^{2+} устраняет глубокие ловушечные состояния, а водородные связи с органическими катионами и галогенид-анионами стабилизируют кристаллическую решетку и подавляют миграцию ионов.

В работе Lee et al. в качестве молекулярных модификаторов впервые использованы карамелизованные производные сахарозы [206]. Авторы установили, что термическая деструкция сахарозы приводит к образованию продуктов, содержащих карбонильные и гидроксильные группы. Было показано, что именно карбонильные группы играют основную роль в пассивации дефектов, тогда как гидроксильные группы оказывают противоположный эффект. Использование карамелизованной сахарозы позволило достичь рекордного КПД 25,26% (сертифицировано 25,07%) среди устройств с природными модификаторами и сохранить более 80% эффективности после 1000 ч на свету.

Таким образом, в одних молекулах OH-группы выступают как эффективные координационные центры, а в других могут создавать избыточные водородные связи, нарушающие кристаллизацию перовскитного материала.

1.6.8 Кетоны и хиноны

Сообщается, что соединения, функционализированные карбонильными группами, способны оказывать влияние на процесс кристаллизации перовскитной фазы [137]. Например, ацетилацетон, добавленный в раствор прекурсора $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, позволяет получать пленки с повышенной кристаллическостью и улучшенной морфологией [207].

Вероятно, данный эффект объясняется тем, что две карбонильные группы хелатируют катионы Pb^{2+} , как следствие, кристаллизация перовскитной пленки замедляется.

В отличие от летучего ацетилаcetона, бензохинон является твердым веществом, молекулы которого продолжают находиться в составе фотоактивного слоя даже после кристаллизации перовскитных пленок. Введение бензохинона в раствор предшественника перовскитного материала приводит к улучшению морфологии пленок $MAPbI_3$ и повышению стабильности устройств на основе модифицированного фотоактивного материала [208-210]. Предположительно, данный модификатор способен как координировать катионы свинца Pb^{2+} , так и взаимодействовать с катионами МА посредством образования водородных связей $C=O \cdots H-N$.

Современные исследования развивают данную концепцию, переходя от эмпирического подбора карбонильных соединений к направленному дизайну молекул с регулируемой донорной способностью [211]. Установлено, что важным фактором, определяющим эффективность бензохиноновых модификаторов, выступает основность по Льюису атома кислорода карбонильной группы. Данный параметр напрямую зависит от индуктивного и мезомерного эффектов заместителей в молекуле модификатора. Например, варьирование таких эффектов в производных бензохинона (путем введения донорных групп, таких как $-CH_3$ или $-OCH_3$, или акцепторных, таких как $-F$ или $-Cl$) позволяет настраивать электронную плотность на фрагменте $C=O$. Введение электронодонорных заместителей повышает основность групп $C=O$, что усиливает координационное взаимодействие с ионами Pb^{2+} на стадии образования промежуточных фаз при кристаллизации пленки. Как следствие, это замедляет кристаллизацию перовскитного материала, способствует росту крупных зерен и снижает плотность дефектов в формирующейся пленке.

1.6.9 Карбоновые кислоты и их производные

Летучие карбоновые кислоты, в частности, муравьиная [212] и уксусная [213] кислоты, могут быть введены в раствор предшественника перовскитного материала с целью повышения растворимости его компонентов и улучшения морфологии пленок на его основе. Использование нелетучих карбоновых кислот и их солей в качестве молекулярных модификаторов позволяет уменьшить концентрацию дефектов, связанных с координационно ненасыщенными ионами Pb^{2+} [214-217]. Также соединения с карбоксильными группами способны к образованию водородных связей $C-O-H \cdots X^-$ с галогенид-ионами перовскитного материала, таким образом препятствуя их миграции

[218-220]. В то же время, анионы карбоновых кислот могут образовывать водородные связи с органическими катионами $\text{C}-\text{O}^-\cdots\text{H}-\text{N}^+$ [221] и координационные связи с ионами Pb^{2+} [222].

Кроме того, была выявлена корреляция между числом карбоксильных заместителей в фенильном кольце и эффективностью солнечных элементов на основе модифицированного фотоактивного слоя [223]. Использование модификаторов на основе ди- и трикарбоновых кислот привело к усилению взаимодействия с перовскитным материалом в сравнении с монокробоновой кислотой. Кроме того, терефталевая и бензол-1,3,5-трикарбоновая кислоты способны к одновременной координации катионов Pb^{2+} фотоактивного слоя и катионов Sn^{2+} электрон-транспортного материала SnO_x . В таком случае снижается концентрация дефектов как внутри перовскитного слоя, так и на межслоевой границе $\text{SnO}_x/\text{MAPbI}_3$.

Соединения со сложноэфирными группами аналогичным образом способны образовывать координационные связи с катионами Pb^{2+} [224-226], а также взаимодействовать с органическими катионами [227]. Кроме того, модификаторы с нитрильными группами способны координировать ионы Pb^{2+} [225, 228-229] и Cs^+ [230]. Соединения, функционализированные амидными группами, также могут взаимодействовать с перовскитной фазой путем образования координационных связей с катионами Pb^{2+} [231] и образовывать водородные связи $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}^+$ и $\text{C}-\text{N}-\text{H}\cdots\text{X}^-$ с органическими катионами и галогенид-анионами фотоактивного материала [232-233]. В частности, добавка ацетамида в раствор прекурсора $(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$ способствует равномерной кристаллизации перовскитного материала и укрупнению перовскитных зерен, поскольку молекулы модификатора активно взаимодействуют с катионами свинца в растворе и таким образом напрямую влияют на кристаллизацию пленки [234].

В работе Geng et al. было проведено систематическое сравнение трех структурно похожих молекул, содержащих карбоксильную и трифторметильную группы: 4-(трифторметил)бензойного ангидрида (TFBA), этилового эфира 4-(трифторметил)бензойной кислоты (TFB) и 4-(трифторметил)бензойной кислоты (PTF) (Рисунок 1.11a) [235]. Молекулы TFBA, TFB и PTF являются бифункциональными пассиваторами, которые одновременно взаимодействуют с двумя типами дефектов на поверхности перовскитного материала. Во-первых, карбоксильные группы ($-\text{COOH}$) взаимодействуют с координационно ненасыщенными ионами Pb^{2+} , подавляя безызлучательную рекомбинацию носителей заряда. Во-вторых, трифторметильная группа ($-\text{CF}_3$) образует водородные связи $\text{F}\cdots\text{H}-\text{N}^+$ с катионами FA, что стабилизирует

органические катионы в решетке и замедляет их миграцию; это было косвенно подтверждено сдвигом сигналов FA на спектрах ^1H ЯМР. Среди трех исследованных молекул модификатор PTF продемонстрировал наибольшую эффективность благодаря оптимальной пространственной конфигурации и наличию двух активных (для взаимодействия с перовскитной фазой) центров без стерических препятствий.

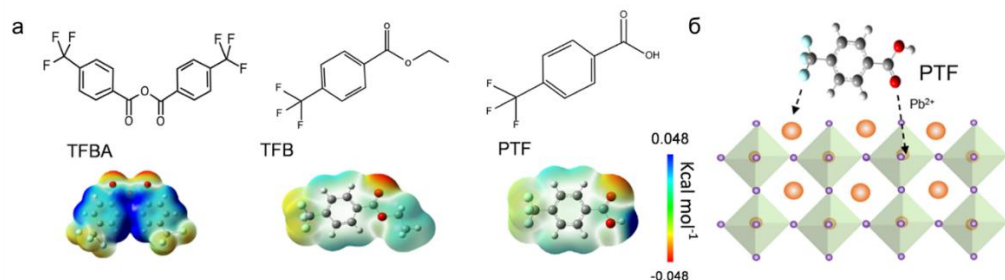


Рисунок 1.11 — а) Структурные формулы и распределение электростатического потенциала для пассивирующих молекул TFBA, TFB и PTF (слева направо); б) схема, иллюстрирующая механизм связывания молекул пассиваторов с дефектами на поверхности перовскитной фазы [235]

1.6.10 Несопряженные полимеры

Несопряженные полимеры могут использоваться в качестве покрытий с гидрофобными, изолирующими и инкапсулирующими свойствами. Например, нанесение полистирола на поверхность MAPbI_3 позволяет снизить чувствительность фотоактивного слоя к воздействию тепла и факторов окружающей среды [236-237]. Примечательно, что билатеральная (двойная межслоевая) пассивация перовскитного слоя полистиролом, то есть введение полимера между фотоактивным слоем и обоими зарядово-транспортными материалами, приводит к еще большей стабильности ПСЭ [238]. Было показано, что добавление полистирола в антирастворитель приводит к замедленной кристаллизации перовскитной фазы с укрупнением перовскитных зерен. Утверждается также, что зарядово-транспортный слой, пассивированный полистиролом, характеризуется меньшей смачиваемостью и более гладкой поверхностью, вследствие чего фотоактивный материал, нанесенный на пассивированную поверхность, может обладать улучшенной морфологией. Кроме того, предполагается, что использование тонких покрытий из непроводящих полимерных материалов приводит к подавлению рекомбинации носителей заряда на межслоевых границах [156, 239-240].

1.6.11 Сопряженные и квазисопряженные соединения

Многие низкомолекулярные сопряженные и квазисопряженные соединения также были исследованы в качестве молекулярных модификаторов для перовскитных фотоактивных материалов. Например, рубрен, или 9,10,11,12-тетрафенилнафтацен (Рисунок 1.12), является углеводородом с сопряженной π -системой, который способен связываться с органическими катионами перовскитной фазы при помощи катион- π -взаимодействий, таким образом препятствуя их миграции [241]. Поскольку сопряженные низкомолекулярные соединения являются органическими полупроводниками, молекулярные модификаторы данного класса могут быть подобраны таким образом, чтобы их введение в фотоактивный слой не затрудняло транспорт заряженных частиц между перовскитным полупроводником и зарядово-транспортными материалами, в то время как пассивирующие свойства модификаторов сохранялись [242-245].

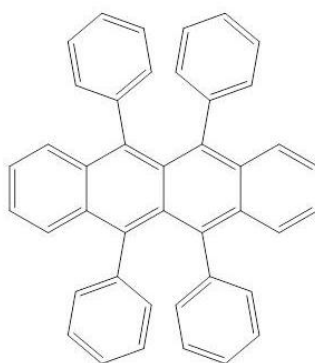


Рисунок 1.12 — Структурная формула рубрена

Сопряженные высокомолекулярные соединения, в отличие от несопряженных полимеров, обладают полупроводниковыми свойствами. Кроме того, многие сопряженные полимеры имеют энергетические уровни, схожие по положению с энергетическими уровнями перовскитного материала и в ряде случаев способствуют эффективной передаче носителей заряда от перовскитного слоя к зарядово-транспортным слоям [246-249].

1.6.12 Азотсодержащие соединения

Модификаторы с аминогруппами способны координировать ионы свинца [143], а также встраиваться в катионные вакансии A^+ (V_A^-) при протонировании аминогруппы [214, 250]. Некоторые молекулярные модификаторы, функционализированные аммонийными группами, позволяют получать двумерные (слоистые) перовскитные структуры [150].

Такие перовскитные фазы с пониженной размерностью описываются общей формулой $(A')_2A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$, где $[A']^+$ — однозарядный органический катион, $n=1-\infty$ [251]. Структуры подобного типа имеют название фаз Раддлсдена-Поппера. В случае комплексных галогенидов свинца двумерные слои образуются из связанных между собой октаэдров $[PbX_6]^{4-}$, заключенных между органическими спейсерами $[A']^+$. Значение n в формуле $(A')_2A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$ отображает толщину перовскитного слоя между слоями спейсеров, выраженную в числе октаэдров $[PbX_6]^{4-}$ (Рисунок 1.13) [252-253].

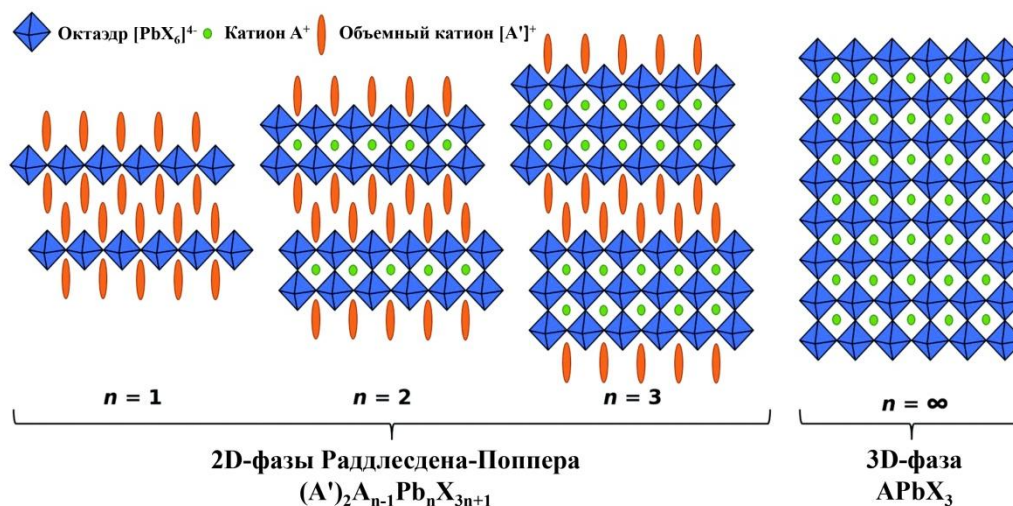


Рисунок 1.13 — Сравнение кристаллических структур 2D-фаз Раддлсдена-Поппера (слева) и 3D-фазы $APbX_3$ (справа)

По сравнению с 3D-перовскитными материалами слоистые перовскитные фазы обладают повышенной устойчивостью к воздействию кислорода и влаги воздуха [254-255]. Кроме того, 2D-перовскиты характеризуются гораздо меньшей подвижностью ионов, так как имеют в своей структуре слои из объемных органических катионов [149, 256]. Поскольку амины с объемными органическими заместителями характеризуются низкой летучестью, низкоразмерные перовскитные структуры на основе соответствующих аммонийных катионов являются термически и химически более стабильными [257]. Кроме того, солнечные элементы на основе 2D-перовскитных фотоактивных материалов характеризуются повышенной фотостабильностью [258].

2D-размерные перовскитные полупроводники обладают более широкой запрещенной зоной и, как следствие, более узким спектром поглощения по сравнению с 3D-перовскитными материалами [259]. Большая ширина запрещенной зоны 2D-перовскитов связана с изоляционными свойствами большинства органических катионов $[A']^+$, введение

которых, к тому же, может повлиять на угол связи Pb–X–Pb между октаэдрами $[\text{PbX}_6]^{4-}$, поскольку при отклонении данного угла от 180° ШЗЗ материала возрастает [260]. Кроме того, так как энергия экситонной связи напрямую зависит от диэлектрической проницаемости среды, солнечные элементы на основе слоистых перовскитных материалов характеризуются меньшей эффективностью преобразования энергии [261-262].

Введение органических аммонийных солей в антирастворитель (осадитель) в некоторых случаях позволяет получать перовскитные пленки с 3D/2D-гетеропереходом [263]. При этом на поверхности 3D-перовскитного материала APbX_3 происходит формирование тонкой слоистой фазы $(\text{A}')_2\text{A}_{n-1}\text{Pb}_n\text{X}_{3n+1}$. В некоторых случаях 3D/2D-гетеропереход образуется при нанесении растворов аммонийных солей поверх уже закристаллизованной перовскитной пленки [264]. Эффективность ФЭП на основе двуслойных 3D/2D-перовскитных материалов часто близка к эффективности 3D-перовскитных фотоэлементов [265]. Кроме того, метод образования низкоразмерных структур поверх трехмерного перовскитного материала часто позволяет получать ПСЭ с повышенной стабильностью [266-267].

С увеличением числа n в формуле $(\text{A}')_2\text{A}_{n-1}\text{Pb}_n\text{X}_{3n+1}$ свойства 2D-размерных перовскитных фаз приближаются к свойствам 3D-перовскитных материалов ($n=\infty$). Так, слоистые структуры с числом $n>3$ обладают спектром поглощения, сравнимым со спектром поглощения 3D-размерных перовскитных материалов [257]. Стоит отметить, что попытки создания 2D-перовскитных пленок с числом $n>3$ чаще всего приводят к получению фаз смешанного типа. Среди охарактеризованных индивидуальных слоистых структур наибольшая толщина органо-неорганического слоя между спейсерами с $n=7$ была обнаружена в системе $(\text{BA})_2\text{MA}_6\text{Pb}_7\text{I}_{22}$, где BA — n -бутиламмоний [268]. Таким образом, в большинстве случаев при упоминании слоистых структур с числом $n>3$ подразумеваются смешанные (квази-2D) фазы, состоящие из слоистых структур с различными значениями n .

Введение солей органических аминов в перовскитный материал не всегда приводит к образованию фаз Раддлсдена-Поппера [143]. Предположительно, некоторые молекулярные модификаторы данного класса способны пассивировать дефекты, связанные с вакансиями катионов A^+ (V^{-1}_{A}) на границах и поверхности зерен комплексных галогенидов свинца, не приводя к кристаллизации 2D-фаз. Кроме того, органические молекулы с аммонийными группами могут связываться с галогенид-ионами посредством водородной связи $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{X}^-$, тем самым препятствуя их миграции. Также в случае некоторых молекулярных модификаторов возможно образование фаз Диона-Якобсона с общей формулой $(\text{A}'')\text{A}_{n-1}\text{Pb}_n\text{X}_{3n+1}$, где $[\text{A}'']^{2+}$ — двухзарядный органический катион [149, 269-270].

Фазы Диона-Якобсона характеризуются меньшей степенью искажения кристаллической структуры перовскита по сравнению с фазами Раддлсдена-Поппера [271] (Рисунок 1.14), в связи с чем обладают более узкой запрещенной зоной [272].

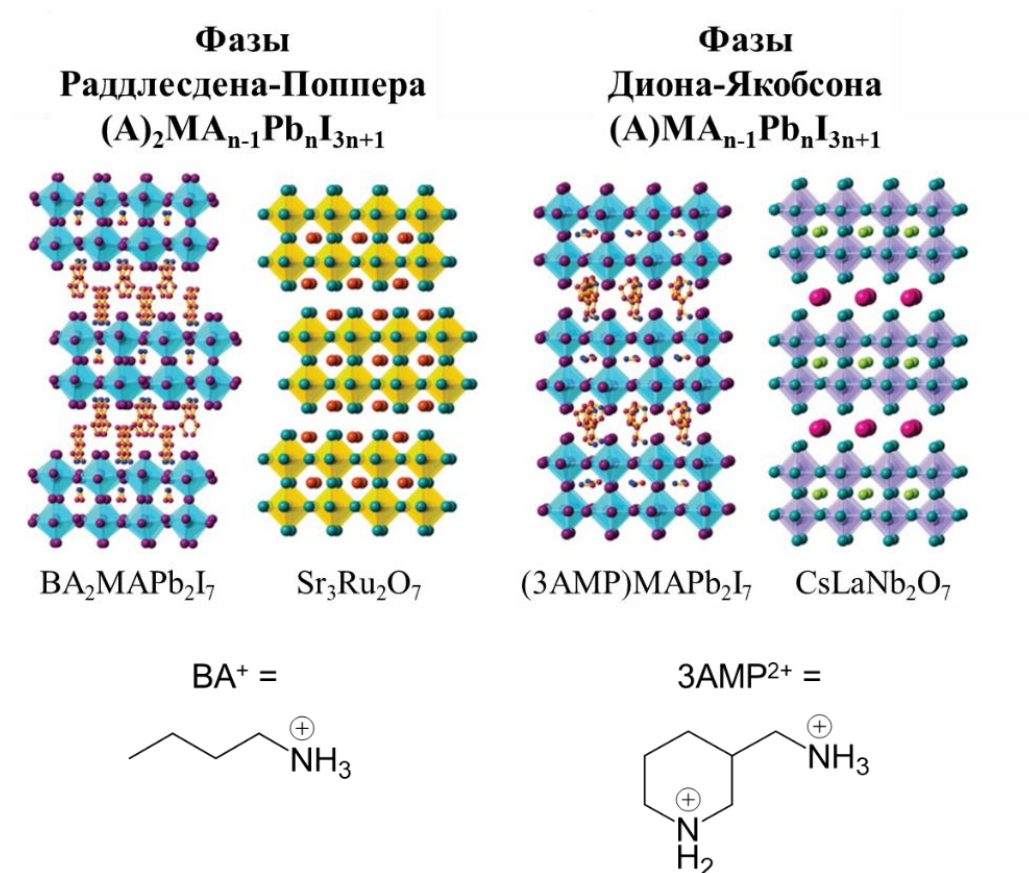


Рисунок 1.14 — Сравнение кристаллических структур фазы Раддлсдена-Поппера $BA_2MAPb_2I_7$ (слева) и фазы Диона-Якобсона $(3AMP)MAPb_2I_7$ (справа). BA^+ — катион бутиламмония, $3AMP^{2+}$ — катион на основе дипротонированного 3-(аминометил)пиперидина

Молекулярные модификаторы на основе азотсодержащих гетероциклов могут выступать в роли оснований Льюиса, таким образом снижая количество дефектов, связанных с координационно ненасыщенными ионами Pb^{2+} [273-274]. Кроме того, дигидрогалогениды N-гетероциклов с функциональными аминогруппами могут применяться для создания двумерных перовскитных материалов со структурой Диона-Якобсона [275].

Таким образом, применение органических аминов и их солей, а также функционализированных N-гетероциклов в качестве молекулярных модификаторов является перспективным подходом, направленным на повышение внутренней термической и фотохимической стабильности комплексных галогенидов свинца со структурой перовскита.

1.7 Обзор молекулярных модификаторов на основе производных аминов, N-гетероциклов и других азотсодержащих соединений

Азотсодержащие соединения являются наиболее распространенным классом молекулярных модификаторов в перовскитной фотовольтаике благодаря их универсальности и структурной гибкости. Соединения данного класса стали основой для большинства стратегий пассивации и продолжают привлекать внимание исследователей как наиболее перспективный класс модификаторов для создания высокоэффективных и стабильных ПСЭ.

1.7.1 Первичные амины и их соли

Широкий спектр первичных алифатических аминов и их солей (от этил- до додециламмония) был исследован в качестве молекулярных модификаторов для перовскитных солнечных элементов [152, 276-295]. Арилзамещенные производные, в частности, производные анилина [228, 296-299], бензиламина [293, 296, 300-303] и 2-фенилэтиламина [256, 277, 301, 304-307], привлекают дополнительное внимание благодаря способности к π - π -стэкинговым взаимодействиям [308]. Однако лишь в немногих работах оценивалась стабильность модифицированных устройств в инертной атмосфере или с использованием инкапсуляции. В частности, было показано, что введение иодида бутиламмония способствует формированию квази-2D структуры и повышает эксплуатационную стабильность инкапсулированных ПСЭ [253]. Добавка олеиламина в состав прекурсора перовскитного полупроводника позволяет сохранить начальную эффективность устройств в течение 1000 ч в режиме МРРТ, тогда как немодифицированные устройства теряют 42% эффективности уже после 350 ч [288]. Стабилизирующий эффект добавки связывают с формированием высокоупорядоченной полупроводниковой перовскитной пленки и пассивирующего покрытия на ее поверхности, препятствующего рекомбинации носителей заряда.

Наиболее детально был исследован иодид 2-фенилэтиламмония (PEAI). Наличие этиленового мостика обеспечивает гибкость катиона PEA и способность к «подстройке» под структуру перовскитного полупроводника, что способствует формированию более устойчивых 2D-фаз на поверхности фотоактивного материала [254, 270]. Сообщается, что для устройств на основе 3D/2D-гетероперехода на основе смешанного катионного перовскитного материала и PEA_2PbI_4 было достигнуто сохранение 90% начальной эффективности после 800 ч в режиме МРРТ в инертной атмосфере, тогда как контрольные

устройства показали сохранение $<50\%$ в тех же условиях [305]. Кроме того, утверждается, что тонкое покрытие PEA_2PbI_4 препятствует миграции галогенид-ионов в область дырочно-транспортного слоя в ПСЭ с конфигурацией $n-i-p$, тем самым повышая стабильность устройств [306]. Так, пассивированные ПСЭ сохраняют 60% от значения первоначальной эффективности после 100 часов выдерживания при температуре $85\text{ }^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере азота, в то время как немодифицированные ПСЭ показали меньшую стабильность с сохранением менее 40% от изначального значения КПД в тех же условиях.

На сегодняшний день отношение научного сообщества к образованию 2D-фаз при пассивации перовскитного материала сложно назвать однозначно положительным, поскольку данные о влиянии поверхностных низкоразмерных фаз на стабильность перовскитного материала и ПСЭ противоречивы. Например, в ряде работ сообщается о возможной миграции катионов модификаторов, склонных к образованию 2D-перовскитных фаз, вглубь 3D-перовскитного полупроводника при повышенной температуре, что нарушает однородность кристаллической структуры фотоактивного материала [309]. В частности, в одной из работ было показано, что катионы PEA могут мигрировать вглубь пленки MAPbI_3 с ее поверхности, в результате чего 3D/2D-гетеропереход превращается в пленку со смешанной размерностью квази-2D [310]. Примечательно, что в некоторых работах процессы миграции катионов модификатора рассматриваются как положительно влияющие на стабильность перовскитного полупроводника и ПСЭ [310-311], тогда как в других работах утверждается, что миграция модификатора приводит к ухудшению эксплуатационной стабильности ПСЭ [312-313].

В одной из публикаций в журнале *Science* производные анилина рассматриваются в качестве перспективных пассиваторов поверхности перовскитного фотоактивного материала [314]. Авторы данной работы сообщают о низкой склонности катионов анилина к образованию перовскитных 2D-фаз вследствие стерического экранирования $-\text{NH}_3^+$ группы анилина фенильным заместителем. Показано также, что гидроиодиды фторзамещенных производных анилина образуют еще более стабильные пассивирующие слои на поверхности перовскитного полупроводника без образования 2D-фаз. Авторы данной работы связывают это с увеличением плотности положительного заряда на $-\text{NH}_3^+$ группе катиона модификатора при введении атомов F в фенильный радикал, что способствует усилению связывания модификатора с перовскитной решеткой. Было показано, что устройства, модифицированные гидроиодидом 3,4,5-трифторанилина характеризуются более высокой стабильностью по сравнению с ПСЭ, пассивированными PEAI или без пассиватора. Однако интересно, что в некоторых других работах иодид

анилиния, напротив, применяется для направленного создания перовскитных материалов с размерностью 2D или квази-2D [315-316].

Следует отметить, что во многих работах, сфокусированных на разработке подходов к повышению стойкости ПСЭ к воздействию влаги, также используются фторсодержащие производные аминов, поскольку такие соединения характеризуются гидрофобными свойствами [317]. Тем не менее, влияние таких модификаторов на стабильность перовскитных полупроводников на свету остается малоизученным.

1.7.2 Вторичные, третичные амины и их соли

Некоторые свободные амины, особенно первичные, способны необратимо вступать в реакции с катионами FA (см. раздел 1.7.8) с выделением аммиака или образованием катионов аммония, при этом в литературе подобные побочные реакции часто рассматриваются как нежелательные [318]. Аналогичные процессы могут происходить в растворе прекурсор перовскитного материала или в готовых пленках при использовании аммонийных солей, если катион модификатора по той или иной причине депротонируется. Наиболее склонными к депротонированию являются первичные аммонийные катионы, поэтому перспективной стратегией решения данной проблемы является использование вторичных и третичных аммонийных солей, катионы которых менее склонны к депротонированию благодаря стерическим и электронным эффектам заместителей при атоме азота. В работе Qi et al. проведено систематическое исследование пассивирующей способности трех циклогексильных производных: иодида циклогексиламмония (CHAI) с первичной аммонийной группой, иодида метилциклогексиламмония (MCHAI) со вторичной аммонийной группой и иодида *N,N*-диметилциклогексиламмония (DMCHAI) с третичной аммонийной группой [319]. Показано, что *N*-метилирование модификатора препятствует депротонированию аммонийной группы и подавляет нежелательные реакции с катионами FA на поверхности перовскитной фазы. Устройства с DMCHAI достигли КПД 26,06 % и показали повышенную термическую стабильность. Эти результаты подчеркивают, что стерическая защита аммонийной группы является эффективной стратегией подавления депротонирования и повышения термической стабильности перовскитных ФЭП.

Среди вторичных аминов и аммонийных солей, исследованных в ПСЭ, можно выделить галогениды диметиламмония [320-321], диэтиламмония [264, 298, 322], бензилэтиламмония [323]. Подобно первичным аммонийным соединениям, молекулярные модификаторы в виде солей вторичных аминов с галогеноводородными кислотами

способны образовывать низкоразмерные фазы при введении в состав перовскитного полупроводника. В частности, сообщается, что нанесение раствора бромида диэтиламмония поверх пленки MAPbI_3 с последующим прогревом подложек приводит к формированию 3D/2D-гетероперехода [264]. Кроме того, происходит вторичная кристаллизация 3D-перовскитного материала с увеличением размера зерен, вследствие чего сокращается концентрация межзеренных дефектов. Инкапсулированные солнечные элементы на основе такого 3D/2D-гетероперехода сохраняют 95% изначальной эффективности спустя 30 часов облучения светом, в то время как эффективность контрольных устройств на основе 3D-перовскитного слоя упала ниже 95% от начального значения спустя 20 часов на свету.

Интересный пример сравнения солей первичного (иодид *n*-бутиламмония, BAI) и третичного (иодида триметиламмония, TMAI) аминов в качестве модификаторов представлен в работе Zhou et al. [324]. Было показано, что при кристаллизации пленок $(\text{TMA}_{0.03}\text{MA}_{0.97})\text{PbI}_3$ на поверхности и границах зерен формируется низкоразмерная фаза TMAPbI_3 , распределенная более равномерно, чем в случае использования BAI . Авторы объясняют это тем, что катион TMA адсорбируется на всех гранях зерен с сопоставимой вероятностью, тогда как BA , обладающий более высокой плотностью положительного заряда, более чувствителен к поверхности граней, обогащенных MA , где его адсорбция затруднена электростатическим отталкиванием. В результате пленки $(\text{TMA}_{0.03}\text{MA}_{0.97})\text{PbI}_3$ имели более гладкую поверхность и меньшую концентрацию дефектов по сравнению с чистым MAPbI_3 и $(\text{BA}_{0.03}\text{MA}_{0.97})\text{PbI}_3$. Сообщается, что слой TMAPbI_3 на поверхности и границах перовскитных зерен препятствует миграции ионов, обеспечивая сохранение 90% начальной эффективности после 1008 ч освещения, тогда как в случае немодифицированных устройств наблюдается снижение КПД на 50% в тех же условиях.

1.7.3 Соли с четвертичными аммонийными катионами

Молекулярные модификаторы на основе четвертичных аммонийных солей также способны приводить к формированию перовскитных фаз с пониженной размерностью. Например, материал $(\text{TePA}_{0.02}\text{MA}_{0.98})\text{PbI}_3$, где TePA — тетрапропиламмоний, характеризуется размерностью квази-2D [325]. Устройства на основе таких модифицированных пленок продемонстрировали повышенную термо- (при 60 °C) и фотостабильность (в режиме MPPT) в условиях инертной атмосферы аргона. Полученные ПСЭ сохраняют 84% первоначального значения КПД спустя 500 часов воздействия тепла,

в то время как КПД устройств на основе немодифицированного MAPbI_3 снижается более чем на 50% в тех же условиях.

В другой работе описано формирование 3D/2D-гетероперехода путем нанесения бромида *n*-гексилтриметиламмония на поверхность пленки $(\text{FAPbI}_3)_{0.95}(\text{MAPbBr}_3)_{0.05}$ [326]. Показано, что инкапсулированные устройства на основе модифицированного перовскитного полупроводника сохраняют 95% начального значения КПД спустя 1370 часов тестирования на свету в режиме MPPT, тогда как немодифицированные ПСЭ теряют более 75 % эффективности уже после 100 часов.

В ряде случаев формирование низкоразмерных перовскитных фаз вследствие применения четвертичных аммонийных солей не наблюдается. Например, в одной из работ обработка пленок MAPbI_3 бромидом цетилтриметиламмония (СТАBr) не приводит к образованию 2D-фазы, но эффективно снижает концентрацию поверхностных дефектов [327]. Аналогичным эффектом обладает хлорид (2-гидроксиэтил)триметиламмония (холина хлорид) [328].

В работе Cao et al. предложен подход к пассивации дефектов в ПСЭ с использованием цвиттер-ионной четвертичной аммонийной соли на основе иодида 2-(диметиламмония)этилметакрилата (DMAEMA-I) [329]. Термогравиметрический анализ показал, что температура разложения DMAEMA-I составляет 207,5 °C (Рисунок 1.15), что подтверждает его термическую стабильность в процессе кристаллизации перовскитных пленок. Сообщается, что благодаря наличию положительно заряженного четвертичного аммонийного катиона пассиватор DMAEMA-I способен пассивировать отрицательно заряженные антиструктурные дефекты Pb-I. Важным преимуществом DMAEMA-I является структурная совместимость модификатора с решеткой перовскитного материала: расстояние между функциональными группами катиона DMAEMA-I (3.45 Å) согласуется с параметрами кристаллической решетки перовскитной фазы, что снимает механические напряжения на границе перовскит/пассиватор и подавляет миграцию ионов.

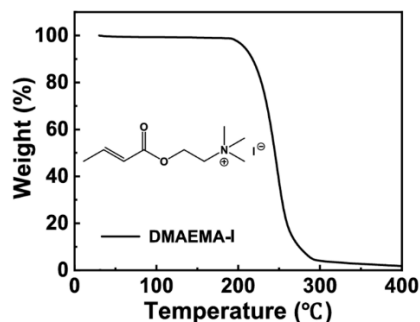


Рисунок 1.15 — Результаты термогравиметрического анализа DMAEMA-I [329]

Действительно, четвертичные аммонийные соли часто характеризуются повышенной термической стабильностью, в связи с чем потенциально могут повышать термическую стабильность перовскитного материала и ПСЭ. В частности, в работе Zuo et al. показано, что применение пассиватора на основе четвертичной диаммонийной соли позволило повысить термическую стабильность ПСЭ в инертной атмосфере [330].

1.7.4 Диамины, триамины и их соли

В случае применения диаминов и их солей в качестве молекулярных модификаторов может происходить формирование слоистых фаз Диона-Якобсона [308, 320, 331-333]. Преимущество диаммонийных катионов заключается в возможности образования одновременно двух водородных связей с октаэдрами $[\text{PbI}_6]^{4-}$, что приводит к усилению взаимодействий между соседними неорганическими слоями и увеличивает жесткость структуры с одновременным подавлением депротонирования катионов модификатора; все это способствует повышению стабильности слоистой фазы.

В работе Peng et al. проведено сравнение стабильности устройств, пассивированных иодидом 2-фенилэтиламмония (PEAI) и диидидом 1,4-бутандиаммония (BDAI₂), в условиях облучения светом при повышенной температуре (85 °C, 200 мВт/см²) [334]. Показано, что контрольные устройства (без пассивации) сохраняют около 65 % начальной эффективности в течение 200 ч, тогда как устройства с моно-аммонийной пассивацией (PEAI) демонстрируют более быструю деградацию, сохраняя лишь около 35% начальной эффективности за тот же период. Авторы связывают это с тем, что разложение 2D-фазы PEAИ приводит к образованию металлического свинца и увеличению концентрации дефектов, в частности, вакансий иода, что ускоряет миграцию иодид-анионов в дырочно-транспортный слой и вызывает его деградацию. В тех же условиях устройства с диаммонийной пассивацией (при использовании BDAI₂) показывают значительно более высокую стабильность, сохраняя более 90 % начальной эффективности после 200 ч. Благодаря эффективному подавлению миграции иодид-анионов фазой Диона-Якобсона (Рисунок 1.16) стабильность устройств с BDAI₂ значительно превзошла таковую как для контрольных устройств без пассивации, так и для устройств с PEAИ.

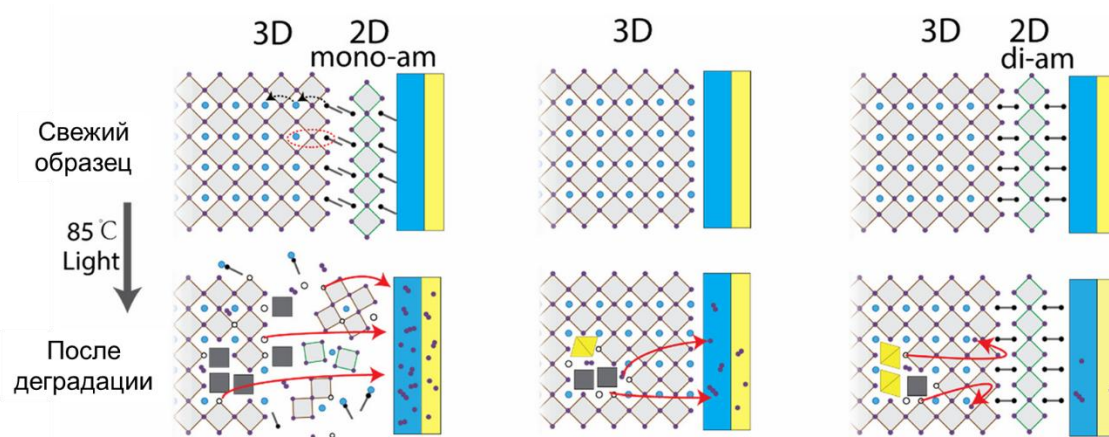


Рисунок 1.16 — Схема деградации перовскитной пленки с PEAI (слева), без пассиватора (посередине), с BDAI₂ (справа) [334]

Помимо FA-содержащих перовскитных материалов, диаммонийные соли применяются для стабилизации неорганических составов на основе CsPbI₃. К примеру, введение небольшого количества тригидроиодида диэтилентриамин (DETA·3HI) в раствор прекурсора CsPbI₃ способствует стабилизации фотоактивной перовскитной фазы α -CsPbI₃ [335]. Утверждается, что ионные взаимодействия между аммонийными группами молекулярного модификатора и анионами I⁻ фотоактивного материала, препятствуют наклону октаэдров [PbI₆]⁴⁻ относительно друг друга. Благодаря стабилизации межоктаэдрического угла Pb-I-Pb = 180° нежелательный фазовый переход может быть заблокирован.

1.7.5 Циклические амины и их соли

В качестве модификаторов для перовскитных ФЭП были исследованы многие циклические амины и их производные. Например, гидроиодид 1,3-пропиленимина (азетидина) (Рисунок 1.17а) [336-337], гексаметилентетрамин (уротропин) (Рисунок 1.17б) [338], дигидроиодид пиперазина (Рисунок 1.17в) [339], 1-(метилсульфонил)пиперазин (Рисунок 1.17г) [340], тетрафторборат 1-бутил-метилпиперидиния (Рисунок 1.17д) [341], а также дигидроиодиды 3-(аминометил)пиперидина (Рисунок 1.17е) и 4-(аминометил)пиперидина (Рисунок 1.17ж) [269, 275, 342-343].

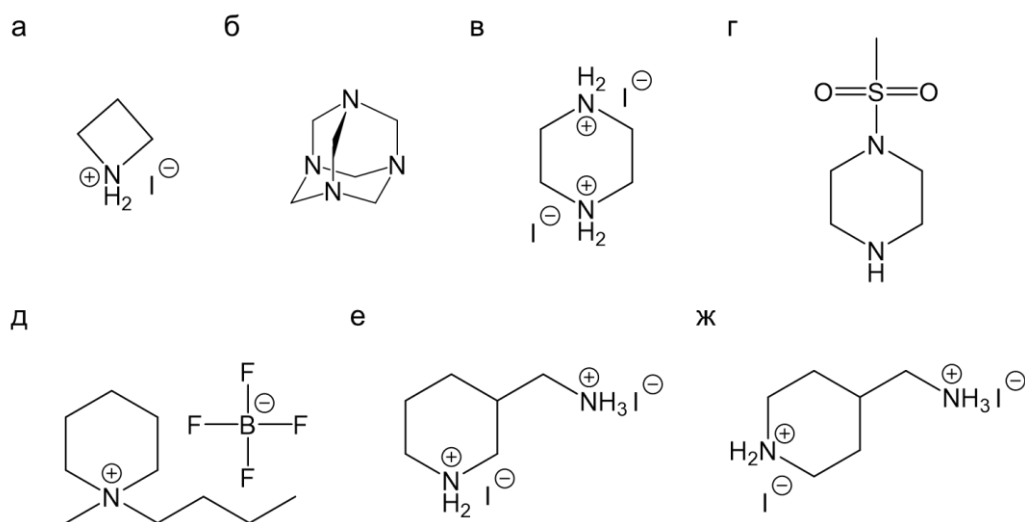


Рисунок 1.17 — Структурные формулы а) гидроиодида азетидина, б) уротропина, в) дигидроиодида пиперазина, г) 1-(метилсульфонил)пиперазина, д) тетрафторбората 1-бутил-метилпиперидиния; дигидроиодидов е) 3-(аминометил)пиперидина и ж) 4-(аминометил)пиперидина

В частности, было показано, что использование иодида азетидиния в качестве молекулярного модификатора способствует повышению эксплуатационной стабильности ПСЭ в инертной атмосфере азота [336]. Также было обнаружено, что использование тетрафторбората 1-бутил-метилпиперидиния $[BMP][BF_4]$ позволяет повысить фотостабильность инкапсулированных перовскитных солнечных элементов при температуре 85 °C [341].

1.7.6 Производные пиррола, имидазола, тиазола и 1,2,4-триазола

Известно, что протонирование атома азота в пиррольной структуре (Рисунок 1.18а) приводит к нарушению ароматичности системы, в связи с чем пиррол обладает очень слабыми основными свойствами [344]. Тем не менее, сообщается, что введение пиррола в раствор предшественника перовскитного материала позволяет получить фотоактивный материал с улучшенной морфологией [273], несмотря на слабые координационные взаимодействия между пиррольным атомом N и катионами Pb^{2+} во время кристаллизации перовскитной пленки.

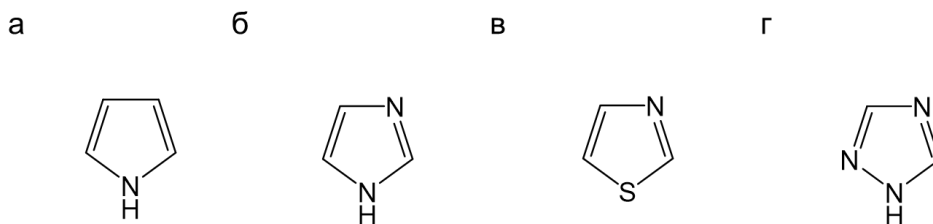


Рисунок 1.18 — Структурные формулы а) пиррола, б) имидазола,
в) тиазола, г) 1,2,4-триазола

Имидазол содержит в своей структуре один еще один атом азота в составе фрагмента C=N (Рисунок 1.18б), в связи с чем он является более сильным основанием, чем пиррол [344]. По данной причине имидазол и его производные могут рассматриваться в качестве пассивирующих агентов, способных к более эффективным координационным взаимодействиям с ионами Pb^{2+} . Различные производные имидазола были исследованы в качестве молекулярных модификаторов в ПСЭ. Устройства на основе модифицированных фотоактивных материалов продемонстрировали повышенную стабильность при выдерживании в атмосфере воздуха [345-347], а также в условиях воздействия тепла [348-349] и света [350-352].

Помимо имидазольных производных, в качестве эффективных пассиваторов могут выступать галогениды имидазолиния. В частности, в работе Taddei et al. показано, что добавление этилендиамина (EDA) в раствор прекурсора широкозонного перовскитного материала $(FA_{0,83}Cs_{0,17})Pb(I_{0,75}Br_{0,25})_3$ приводит к улучшению структурной однородности и стабильности пленок на воздухе [353]; при этом было показано, что EDA реагирует с FA в растворе с образованием имидазолиниевых катионов (Imn) (Рисунок 1.19). Аналогичный подход был реализован в работе Minh et al., где раствор EDA наносился на поверхность готовой пленки $FAPbI_3$, что приводило к формированию низкоразмерной фазы $ImnPbI_3$ на поверхности 3D-перовскитного слоя [354].

По сравнению с пирролом тиазол (Рисунок 1.18в) также обладает повышенными основными свойствами. Сообщалось, что молекулярные модификаторы на основе тиазола [169] и его производных [355-356] повышают стабильность перовскитных фотопреобразователей на воздухе.

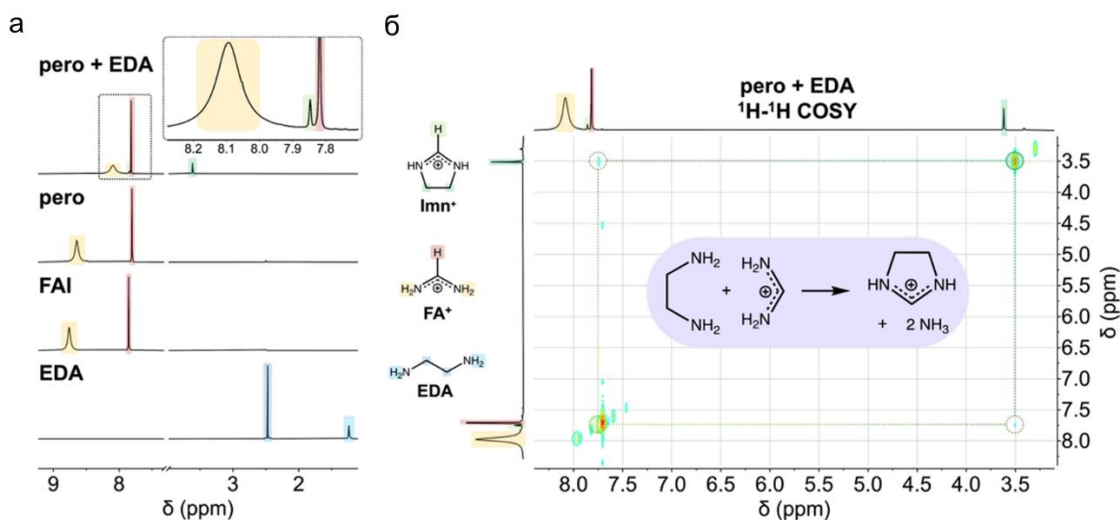


Рисунок 1.19 — а) Спектры ^1H ЯМР для растворов EDA, FAI и перовскитного материала (pero) ($\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.75}\text{Br}_{0.25})_3$ без и с добавлением 10 мол. % EDA в DMCO-d_6 ; б) Спектр ^1H - ^1H COSY ЯМР для раствора перовскитного материала с добавлением EDA, демонстрирующий спин-спиновое взаимодействие между протонами; на вставке показана схема реакции FA с EDA с образованием 2-имидазолиния (Imn).

Наличие одного пиррольного и двух пиридиновых атомов азота в составе фрагментов $\text{C}=\text{N}$ наделяет молекулы 1,2,4-триазола амфотерными свойствами (Рисунок 1.18г) [357]. Сообщается, что, поскольку 1,2,4-триазол обладает делокализованной системой π -электронов, применение его производных в качестве молекулярных модификаторов способствует эффективному транспорту заряженных частиц внутри фотоактивного материала [358]. Кроме того, ионные жидкости на основе производных триазола позволяют повысить эксплуатационную стабильность ПСЭ на воздухе [359].

1.7.7 Производные пиридина, пиразина, 1,3,5-триазина

Производные пиридина как основания Льюиса способны координировать ионы Pb^{2+} , тем самым снижая концентрацию дефектов в перовскитном материале [274, 360-362]. Функционализация пиридина различными донорными группами способствует усилению взаимодействия между молекулярным модификатором и перовскитным материалом [363-365]. Так, покрытие пленки MAPbI_3 раствором 2-меркаптопиридина приводит к большому повышению стабильности ПСЭ, чем в случае использования пиридина, поскольку меркаптогруппа наделяет молекулярный модификатор более сильными хелатирующими свойствами [165]. Важной характеристикой производных пиридина является способность связывать молекулярный иод, образующийся в процессе деградации

перовскитных полупроводников. Так, на примере аминопиридиновых производных было показано, что пиридиновый азот, обладающий неподеленной электронной парой, выступает в роли донора электронов и образует комплекс с переносом заряда с молекулой I_2 (акцептором), таким образом замедляя деградацию перовскитного материала [366].

Дигидрогалогениды аминозамещенных пиридинов могут применяться для создания перовскитных слоистых фаз Диона-Якобсона $(A'')A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$. Так, в 2018 году были получены солнечные элементы на основе фотоактивного слоя $(4AMPY)MA_3Pb_4I_{13}$, где $4AMPY$ — катион на основе дипротонированного 4-(аминометил)пиридина, эффективность данных фотоэлементов составила 5,69% [275]. В случае использования материала $(3AMPY)MA_3Pb_4I_{13}$, где $3AMPY$ — катион на основе дипротонированного 3-(аминометил)пиридина, устройства показали КПД 9,20%. Влияние данных модификаторов на внутреннюю стабильность фотоактивного слоя исследовано не было.

Кроме того, аминометилпиридины способны вступать в реакции с катионом FA с образованием новых амидиниевых катионов. В частности, в работе Jiang et al., обсуждалось, что обработка поверхности перовскитной пленки 3-пиколиламином способствует образованию катионов *N*-(3-метилпиридин)формамидиния вследствие такой реакции [367]. Авторы подчеркивают, что образующиеся амидиниевые катионы способствуют повышению эффективности и стабильности ПСЭ на свету.

По сравнению с пиридином диазины и триазины обладают более слабыми основными свойствами, однако наличие дополнительных атомов азота в их структуре, предположительно, позволяет координировать большее количество катионов Pb^{2+} . Например, в работе Moon-Soo Lee et al., пиразин рассматривается в качестве сшивающего агента, способного к одновременному координированию близкорасположенных катионов Pb^{2+} , принадлежащих соседним зернам перовскитной фазы [368]. В 2026 году в журнале *Nature Energy* была опубликована работа, в которой сообщается о высокой стабильности перовскитных фотовольтаических модулей на основе 3D/2D-гетероперехода, образующегося при пассивации 3D-перовскитного полупроводника раствором бензогуанамина (BGA), который является производным 1,3,5-триазина (Рисунок 1.20) [369]. Применение пассиватора BGA способствует эффективной пассивации галогенидных и катионных вакансий, а образующаяся 2D-фаза подавляет миграцию ионов, что благоприятно сказывается на стабильности устройств (Рисунок 1.20). Было показано, что перовскитные модули, пассивированные BGA, сохраняют 95% начального значения КПД в течение 5000 часов на свету при 85 °C, что является рекордным значением среди перовскитных фотовольтаических модулей, испытанных в аналогичных условиях.

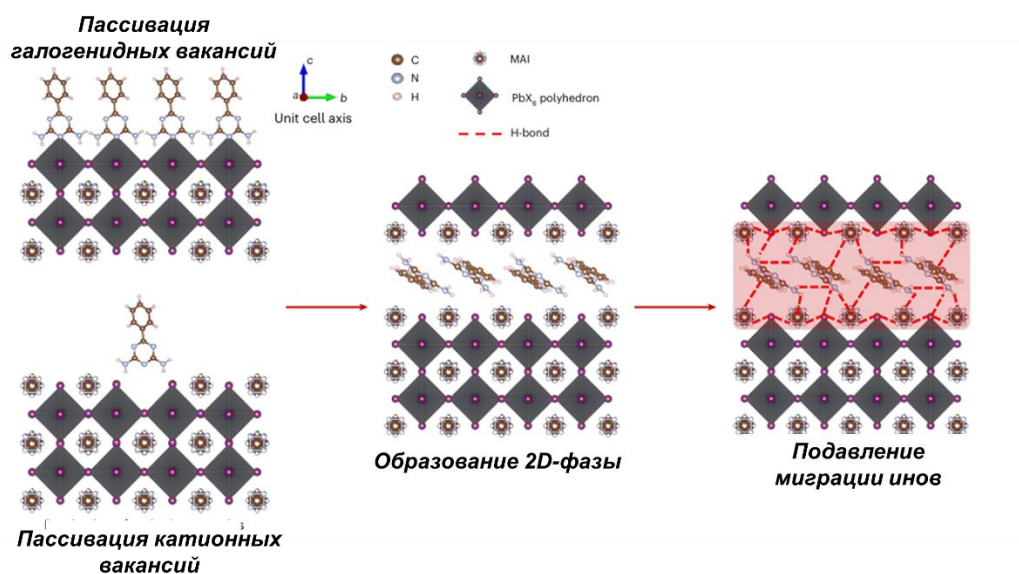


Рисунок 1.20 — Иллюстрация механизмов стабилизации перовскитного материала молекулами BGA [369]

1.7.8 Амидины и их производные

Для модификации ПСЭ в последнее время часто применяются соединения, принадлежащие к классу амидинов и их производных. В частности, было обнаружено, что диазабициклоундецен (DBU), являющийся бициклическим амидином (Рисунок 1.21), способен связывать молекулярный иод, который может образовываться в растворе прекурсора перовскитного материала [370]. Это происходит за счет донорно-акцепторного взаимодействия между атомом азота амидинового фрагмента (основание Льюиса) и молекулой I_2 (кислота Льюиса) с образованием комплекса с переносом заряда.

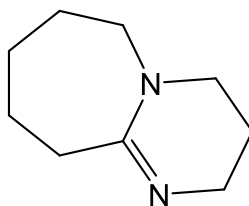


Рисунок 1.21 — Структурная формула DBU

Преимуществом амидиниевых солей по сравнению с традиционными аммонийными солями является устойчивость их катионов к депротонированию под действием света и тепла [371]. В работе Yang et al. была предложена стратегия амидинирования модификаторов для повышения термической стабильности пассивирующего слоя на

поверхности перовскитной пленки [372]. Авторы сравнили две серии пассиваторов: с аммонийной ($-\text{NH}_3^+$) и с амидиниевой [$-\text{C}(\text{NH}_2)_2^+$] группами.

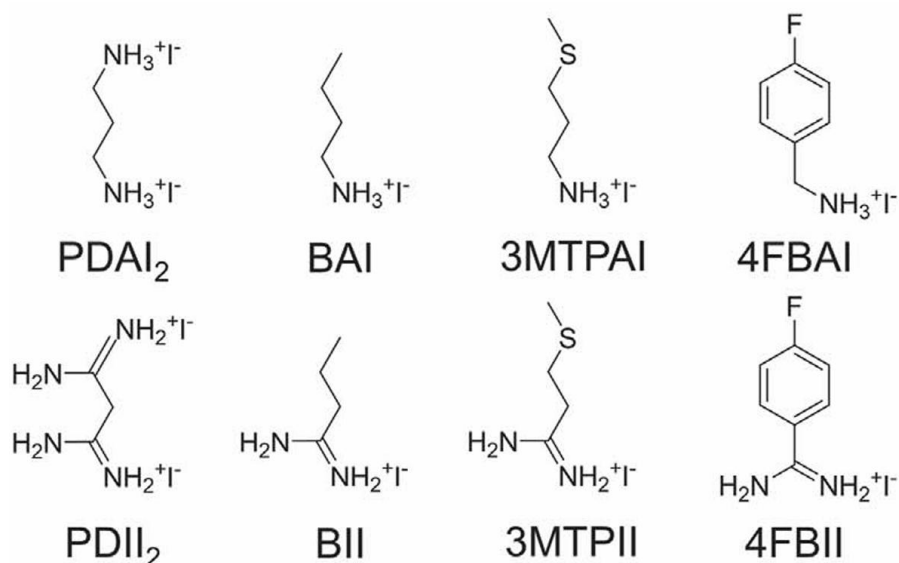


Рисунок 1.22 — Структурные формулы пассиваторов, использованных в работе Yang et al. [372].

Аммонийные соли (верхний ряд): PDAI_2 , BAI , 3MTPAI и 4FBAl . Гидроиодиды амидиниевых аналогов (нижний ряд): PDII_2 , BII , 3MTPII и 4FBII

Важное отличие катионов амидиниевых пассиваторов заключается в резонансной делокализации положительного заряда по N-C-N фрагменту, что не только повышает их термодинамическую стабильность, но и увеличивает число возможных центров для образования водородных связей с галогенид-анионами до четырех, тогда как аммонийные аналоги способны формировать не более трех. DFT-расчеты показали, что энергия диссоциации связи N-H в амидиниевых лигандах на 13-29% выше, чем в соответствующих аммониевых аналогах. Кроме того, значения pK_a амидиниевых модификаторов более чем на 10% превышают таковые для аммонийных аналогов, что указывает на их существенно более низкую склонность к депротонированию. Показано, что инкапсулированные устройства с амидиниевой пассивацией (PDII_2) сохранили 90% начального КПД после 1130 ч испытаний на свету при 85 °C в режиме MPPT, тогда как устройства с пассиватором PDAI_2 показали снижение эффективности на 35% от начального значения за тот же период.

Проблема депротонирования аммонийных пассиваторов была детально исследована в работе Wang et al. на примере иодидов широко используемых 2-фенилэтиламмония (PEA) и бутиламмония (BA) [318]. Авторы показали, что в FA-содержащих перовскитных полупроводниках в условиях облучения светом при повышенной температуре катионы PEA и BA депротонируются до соответствующих аминов, которые затем вступают в реакцию с

катионами FA (Рисунок 1.23) с образованием катионов (фенилэтиламино)метаниминия (РЕАМА) и (бутиламино)метаниминия (ВАМА).

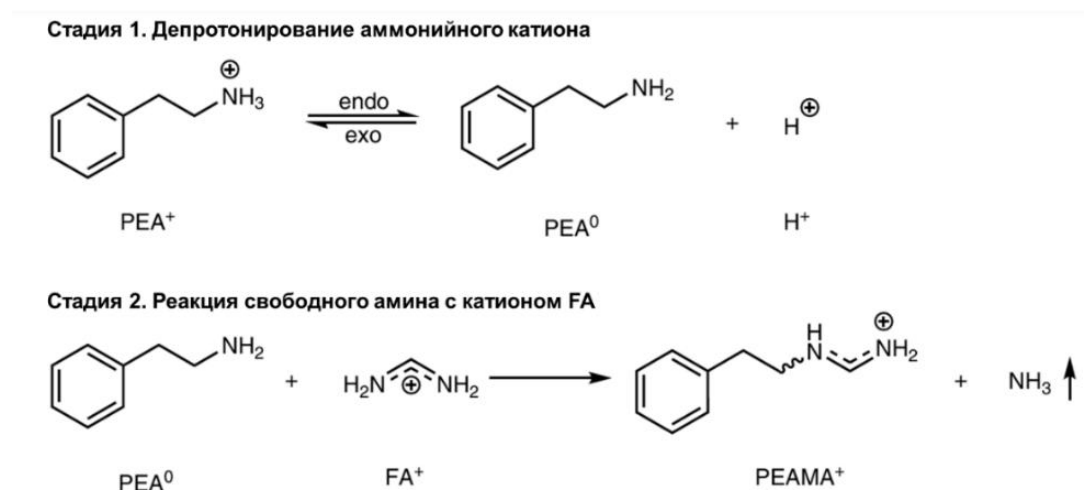


Рисунок 1.23 — Схема реакции депротонирования катиона РЕА с последующим присоединением к FA и образованием катиона РЕАМА [318]

По мнению авторов, такая необратимая реакция приводит к деградации пассивирующего слоя и снижению стабильности устройств на свету. Интересно, что сами продукты присоединения, РЕАМА и ВАМА, характеризуются высокими значениями pK_a (~12,0), что делает их устойчивыми к дальнейшему депротонированию и совместимыми с FA-содержащими перовскитными материалами. Замена пассиваторов с аммонийными катионами РЕА и ВА на амидиниевые аналоги (РЕАМАИ и ВАМАИ) позволила инкапсулированным устройствам сохранить более 90 % начальной эффективности после 1500 ч на свету при 90 °С в режиме холостого хода, тогда как устройства с РЕАИ и ВАИ демонстрировали значительную деградацию уже на ранних стадиях испытаний.

Как было упомянуто в разделе 1.7.7, аналогичный механизм образования амидиниевых катионов характерен для аминопроизводных пиридина [366, 373]. Методом ¹H ЯМР и масс-спектрометрии показано, что 3-(2-аминометил)пиридин (3-РyМА) и 3-(2-аминоэтил)пиридин (3-РyЕА) реагирует с катионами FA на поверхности перовскитной пленки с образованием объемных катионов МРyFA и ЕРyFA соответственно. В отличие от РЕАМА, продукты данных реакций имеют пиридиновый атом азота, благодаря чему дополнительная пассивация дефектов осуществляется за счет кислотно-основного взаимодействия Льюиса между пиридиновым азотом (основанием) и координационно ненасыщенными ионами Рb²⁺ (кислотой).

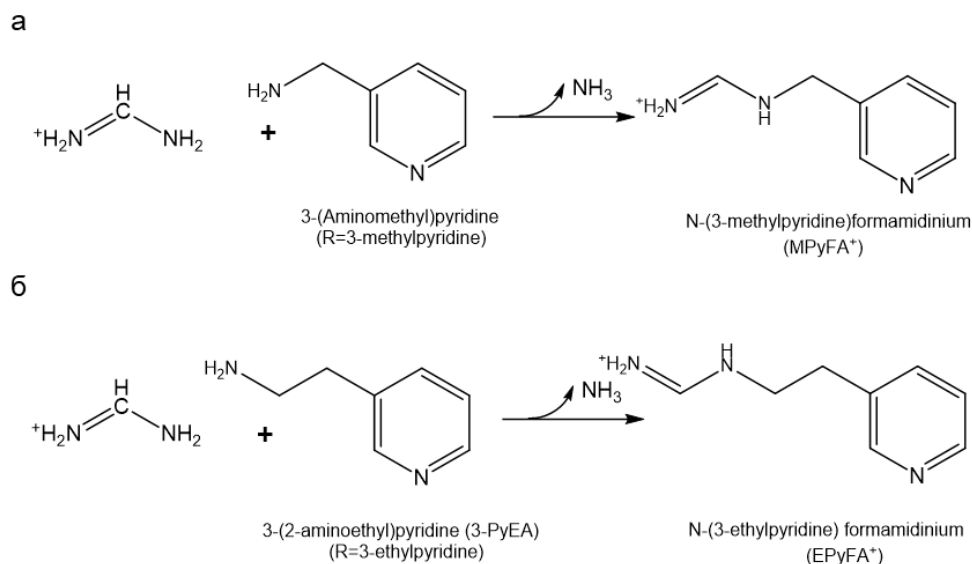


Рисунок 1.24 — Схемы реакций а) 3-РyМА и б) 3-РyЕА с катионами FА и образованием соответствующих амидиниевых катионов МРyFА и ЕРyFА [366, 373]

В 2026 году была опубликована работа [374], в которой обсуждалось, что продукты присоединения аминопиридинов к FА могут существовать в виде двух резонансных изомеров, причем одна из резонансных структур может быть доминирующей и определяется строением катиона. Показано, что для 2-замещенного производного 2-РyМА доминирует поляризованная форма (Рисунок 1.25), тогда как для 3-замещенного (3-РyМА) более стабильна неполяризованная структура. Это различие, по мнению авторов, влияет на способность модификатора к взаимодействию с поверхностью перовскитного слоя и, как следствие, на его пассивирующую эффективность.

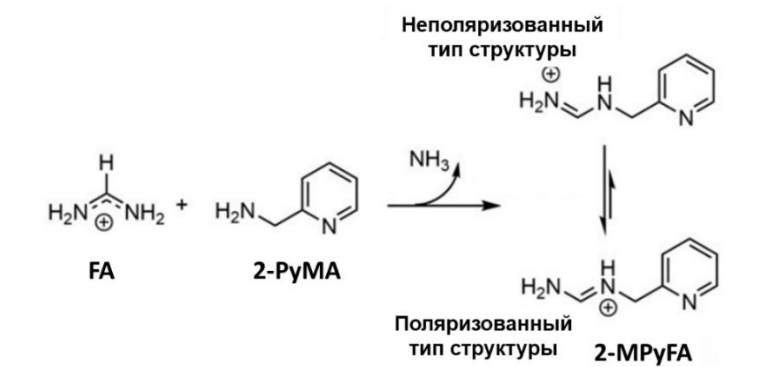


Рисунок 1.25 — Схемы реакции 2-РyМА с катионом FА, в результате которой образуются структуры резонансных изомеров неполяризованного и поляризованного типа с доминированием последнего [374]

Авторы данной работы предложили использовать 2,6-бис(аминометил)пиридин (2,6-ВАМРy) в качестве предшественника амидиниевого катиона. Молекулярная структура 2,6-ВАМРy, сочетающая полярные аммонийные группы и структурно жесткий пиридиновый фрагмент (Рисунок 1.26а), обеспечивает направленное электростатическое взаимодействие с реагирующими катионами FA, что способствует селективному образованию единственного стабильного изомера амидиниевого дикатиона 2,6-DMPy[(FA)₂]²⁺ с поляризованным типом структуры (Рисунок 1.26в).

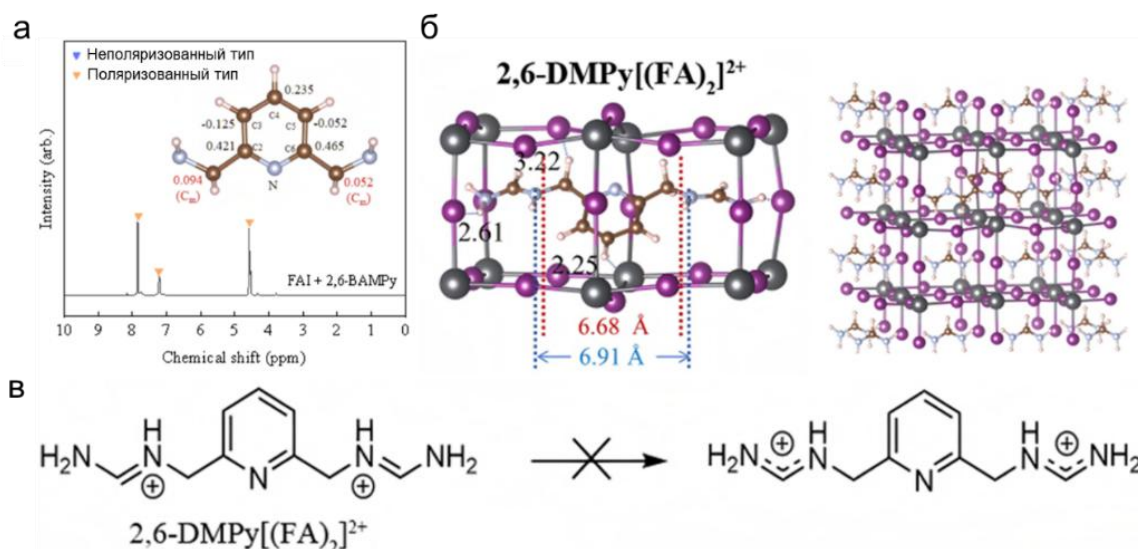


Рисунок 1.26 — а) Структурная формула 2,6-ВАМРy и спектр ¹H ЯМР для двухкомпонентного раствора 2,6-ВАМРy+FAI (показано образование поляризованной изомерной формы амидиниевого дикатиона); б) расчетное положение катионов 2,6-DMPy[(FA)₂]²⁺ в решетке перовскитной фазы; в) схема, иллюстрирующая формирование единственного стабильного изомера амидиниевого дикатиона с поляризованной структурой [374]

Благодаря поляризованной структуре амидиниевые дикатионы 2,6-DMPy[(FA)₂]²⁺ демонстрируют высокое сродство к кристаллической решетке перовскитного полупроводника (Рисунок 1.26б), что способствует направленной кристаллизации фотоактивной α-фазы с высокой структурной однородностью. Кроме того, поляризованная структура таких дикатионов обеспечивает сильное электростатическое взаимодействие с дефектами поверхности, что в сочетании с хелатирующей способностью пиридинового азота и наличием двух катионных центров создает прочный и стабильный пассивирующий слой, устойчивый к деградации в условиях повышенных температур. Сообщается, что модифицированные нкапсулированные устройства показали повышенную стабильность с сохранением 91.2% начальной эффективности после 2400 ч испытаний в условиях повышенной температуры (85 °C).

В работах Ugur et al. и Duijnsteet et al. для стабилизации ПСЭ был использован дихлорид метандиаммония (MDACl_2) [375-376]. Методом ^1H ЯМР было показано, что после добавления MDACl_2 в раствор перовскитного предшественника модификатор не остается в исходной форме, а претерпевает серию превращений с образованием гексаметилентетрамина (НМТА, уротропина) и NH_4^+ [376]. В обеих работах было установлено, что активным агентом, ответственным за стабилизацию модифицированного перовскитного FA-содержащего материала, является катион тетрагидротриазиния (ТНТЗ-Н), образование которого может происходить двумя путями: непосредственно из МДА при взаимодействии с FA или через катион уротропина НМТА-Н, который также реагирует с FA с образованием ТНТЗ-Н (Рисунок 1.27) [376]. Этот подход аналогичен стратегии *in situ* образования имидазолия при введении этилендиамина в раствор перовскитного прекурсора в работе Taddei et al. [353], но с образованием шестичленного цикла и еще более высокой стабильностью образующегося катиона.

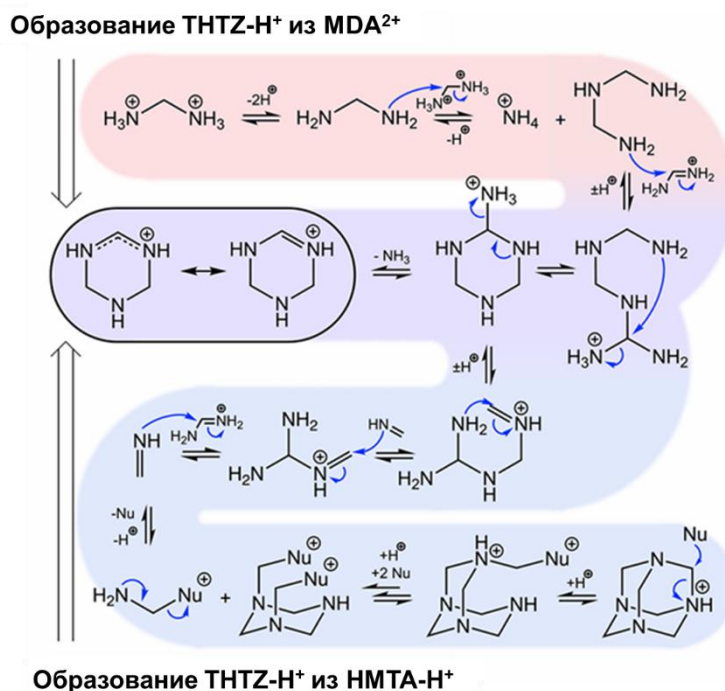


Рисунок 1.27 — Предполагаемый механизм образования катиона ТНТЗ-Н из МДА (слева сверху) или НМТА-Н (справа внизу) через образование 2 эквивалентов метанимина и последующую реакцию с FA. Nu – любой доступный нуклеофил в растворе [376]

Сообщается, что катионы ТНТЗ-Н встраиваются в перовскитную структуру, взаимодействуют с катионами с FA и вызывают локальное искажение кубооктаэдрической симметрии, при этом стабилизируя фотоактивную фазу $\alpha\text{-FAPbI}_3$ [376]. Кроме того, методом DFT было показано, что этот катион характеризуется высоким значением pK_a

(~27,84) благодаря делокализации положительного заряда между двумя атомами азота и атомом углерода [375]. Сообщается, что THTZ-H позволил значительно повысить эксплуатационную стабильность солнечных элементов на основе широкозонного перовскитного полупроводника [375].

Кроме того, в работе Tang et al. было показано формирование продукта присоединения FA к пропилендиамину, образующемуся при депротонировании модификатора на основе диодида пропилендиаммония [377]. Однако авторы этой работы рассматривают данную реакцию как нежелательную и вводят метансульфовую кислоту в раствор прекурсора перовскитного материала для подавления депротонирования катионов пропилендиаммония. Еще одним подходом для ингибирования подобных реакций является использование солей третичных аминов вместо первичных [319].

Таким образом, амидиниевые соединения являются перспективным классом молекулярных модификаторов, устойчивых к депротонированию благодаря резонансной делокализации заряда. Важно отметить, что в FA-содержащих перовскитных материалах некоторые амины и аммонийные соли превращаются *in situ* в амидиниевые аналоги, что в зависимости от структуры может приводить как к стабилизации, так и к деградации пассивирующего слоя и поверхности перовскитной фазы.

1.7.9 Гуанидин и его производные

Гуанидиний (Рисунок 1.28а) представляет собой малый катион, способный к встраиванию в перовскитную решетку [378, 379]. Благодаря наличию нескольких N-H связей катионы гуанидиния способен формировать до шести водородных связей с неорганическим перовскитным каркасом [380], что потенциально может способствовать стабилизации перовскитной структуры и эффективной пассивации дефектов.

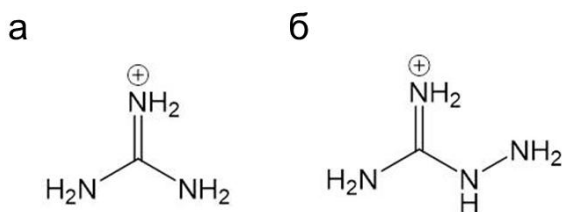


Рисунок 1.28 — Структурные формулы катионов а) гуанидиния (Gua) и б) амингуанидиния (AG)

В ограниченной концентрации катионы гуанидиния способны встраиваться в кристаллическую структуру MAPbI₃ с сохранением 3D-перовскитной фазы [381, 382]. Так, материалы (MA_{1-x}Gua_x)PbI₃ при степени замещения MA в пределах 0 < x < 0,25

характеризуются трехмерной структурой. Кроме того, солнечные элементы на основе $(\text{MA}_{1-x}\text{Gua}_x)\text{PbI}_3$ обладают эксплуатационной стабильностью в инертной атмосфере. В частности, ПСЭ на основе $(\text{MA}_{0.75}\text{Gua}_{0.25})\text{PbI}_3$ сохраняют более 70% от изначального значения КПД спустя 1100 часов тестирования на свету в режиме МРРТ, в то время как эффективность устройств на основе немодифицированного MAPbI_3 в тех же условиях снижается до 40% от начального значения. Также было показано, что нанесение раствора GuaBr на поверхность пленки $(\text{FA}_{0.95}\text{PbI}_{2.95})_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$ приводит к повышению термической стабильности ПСЭ в инертной атмосфере азота [383].

Кроме того, гуанидиний характеризуется высоким значением pK_a благодаря резонансной стабилизации положительного заряда [318]. Экспериментально показано, что введение катионов Gua в FA -содержащие перовскиты не ускоряет деградацию устройств: в условиях 85°C в инертной атмосфере азота модифицированные ПСЭ сохраняют 90% начальной эффективности после 600 ч облучения. Однако, как отмечают авторы, большой ионный радиус Gua может вызывать локальные напряжения в решетке, что ограничивает его применение в качестве пассиватора [318].

В работе Ge et al. [384] предложен подход к использованию хлорида аминогуанидиния (AG) (Рисунок 1.28б) для стабилизации α -фазы FAPbI_3 [384]. Авторы показали, что AG в процессе кристаллизации образует новую одномерную промежуточную фазу AGPbI_3 , которая подавляет образование нежелательной δ -фазы и способствует формированию фотоактивной α -фазы. Благодаря этому удалось повысить КПД устройств с 23,99 % до 25,46 %, а также значительно улучшить их стабильность: ПСЭ показали сохранение 82 % начальной эффективности после 1056 ч при 85°C и сохранение 94,6% после 835 ч освещения в атмосфере азота. Важно отметить, что в данной работе выбор AG в качестве перспективного модификатора был осуществлен с помощью методов машинного обучения при анализе $\sim 10^6$ аннотаций научных публикаций.

1.7.10 Гидразин и его производные

Как было отмечено выше, под воздействием электрического поля и солнечного света может происходить образование молекулярного иода в качестве одного из продуктов деградации MAPbI_3 [385]. Было обнаружено, что катионы гидразиния HA способны восстанавливать молекулярный иод до иодид-анионов, тем самым стабилизируя иод-содержащие фотоактивные материалы [386-387]. Следует отметить, что температура кипения гидразина значительно выше температуры кипения метиламина, это вносит дополнительный вклад в увеличение стабильности перовскитных материалов

($\text{HA}_x\text{MA}_{1-x}$) PbI_3 . Аналогичным стабилизирующим эффектом обладают гидрохлориды пропилгидразина, (2-тиенилметил)гидразина, бензилгидразина, а также мельдоний (Рисунок 1.29) [388-389]. Кроме того, использование мельдония в качестве пассиватора способствует повышению стабильности инкапсулированных устройств на свету и в условиях повышенной температуры [389].

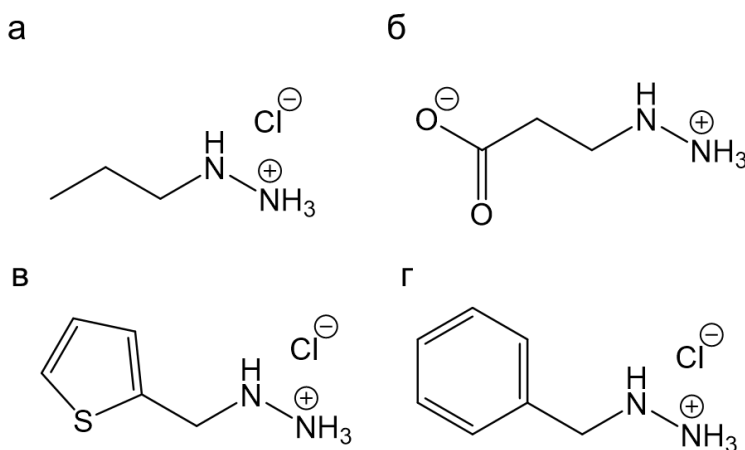


Рисунок 1.29 — Структурные формулы а) гидрохлорида пропилгидразина, б) гидрохлорида (2-тиенилметил)гидразина, в) мельдония, г) гидрохлорида бензилгидразина

1.7.11 Аминокислоты и их гидрогалогениды

Молекулярные модификаторы, принадлежащие классу аминокислот и их гидрогалогенидов, широко применяются для пассивации межслоевых дефектов на границе перовскитного материала с оксидными зарядово-транспортными материалами. Субстраты, поверхность которых (в том числе благодаря применению аминокислотных пассиваторов) обогащена функциональными группами $-\text{NH}_3^+$ или $-\text{NH}_2$, позволяют получать перовскитные пленки с повышенной кристалличностью и улучшенной морфологией [390]. В то же время карбоксильные группы аминокислот эффективно связываются с поверхностью таких материалов, как TiO_2 [144, 390-394], SnO_2 [145], ZnO [395] и NiO_x [396]. Таким образом, аминокислоты и их гидрогалогениды являются модификаторами, способными к предотвращению ловушечной рекомбинации зарядов на межслоевых границах перовскитных солнечных элементов.

Кроме того, карбоксильная группа аминокислоты может связываться с фотоактивным материалом посредством образования водородных связей с органическими катионами и галогенид-анионами перовскитной фазы [397], а также при помощи координационных взаимодействий с ионами Pb^{2+} [398]. Аминокислоты и их гидрогалогениды могут быть введены в раствор предшественника перовскитного

материала [100, 399-400] или нанесены на поверхность фотоактивного слоя [214, 401-405]. Кроме того, было обнаружено, что в результате введения гидроиодида 5-аминовалериановой кислоты (Рисунок 1.30а) в раствор предшественника MAPbI_3 возможно получение перовскитных пленок с размерностью квази-2D [265]; было показано, что солнечные элементы на основе данных материалов характеризуются повышенной фотостабильностью в инертной атмосфере аргона. Кроме того, поверхностная модификация пленок MAPbI_3 раствором (4-диметиламино)бензойной кислоты (Рисунок 1.30б) приводит к повышению термической и эксплуатационной стабильности солнечных элементов в инертной атмосфере азота [398]: ПСЭ на основе пассивированного иодоплюмбата метиламмония сохраняют 81% начального значения КПД спустя 1000 часов прогрева при температуре 85 °С, в то время как эффективность устройств на основе немодифицированного MAPbI_3 снижается на 83% в тех же условиях.

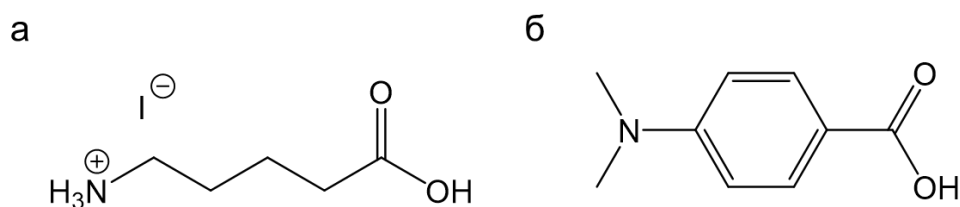


Рисунок 1.30 — Структурные формулы а) гидроиодида 5-аминовалериановой кислоты, б) (4-диметиламино)бензойной кислоты

1.7.12 Полимеры с азотсодержащими функциональными группами

В качестве модифицирующих реагентов для перовскитных материалов могут использоваться поли(4-винилпиридин) и поли(2-винилпиридин) [142, 406-408]. Наличие в молекулярной структуре данных полимеров пиридильных групп способствует пассивации дефектов, связанных с координационной ненасыщенностью катионов Pb^{2+} . Кроме того, сообщается, что пассиватор на основе поли(2-винилпиридина) выполняет барьерную функцию, задерживая летучие продукты распада перовскитной фазы внутри фотоактивного слоя, тем самым способствуя повышению стабильности модифицированных устройств при повышенной температуре (85 °С) в инертной атмосфере [408]. Аналогичными инкапсулирующими и хелатирующими свойствами обладает поливинилкарбазол (PVC) [147].

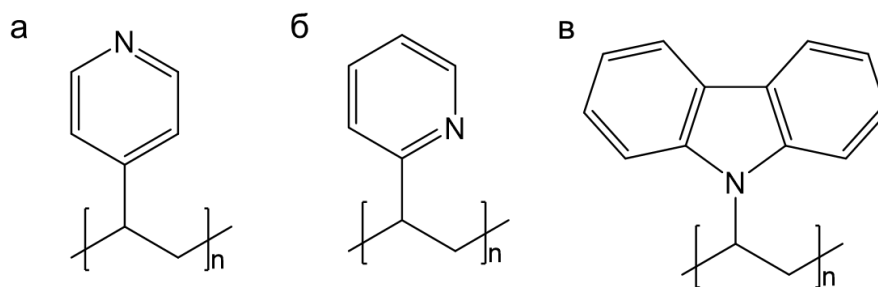


Рисунок 1.31 — Структурные формулы а) поли(4-винилпиридина), б) поли(2-винилпиридина), в) поли(винилкарбазола) (PVC)

В литературе существует несколько примеров применения полиэтиленimina (PEI) (Рисунок 1.32) в качестве молекулярного модификатора. В частности, было показано, что PEI, а также его соли, приводят к снижению чувствительности перовскитных солнечных элементов к воздействию факторов окружающей среды [409-410]. При нанесении пленок $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ с избыточным количеством PbI_2 поверх слоя $\text{PEI} \cdot \text{HI}$ происходит формирование 2D/3D-гетероперехода [411]. Присутствие двумерной слоистой фазы $(\text{PEI-H})_2\text{PbI}_4$, где PEI-H — катион протонированного мономерного звена PEI, приводит к выравниванию энергетических уровней на границе «spiro-OMeTAD-перовскит», а также способствует повышению кристалличности и улучшению морфологии пленок $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. ПСЭ на основе такого 2D/3D-гетероперехода характеризуются повышенной фотостабильностью на воздухе. С другой стороны, результаты спектроскопии ФЛ свидетельствуют о том, что введение полиэтиленimina в пленки MAPbI_3 приводит к возникновению ловушек зарядов, в результате чего снижается эффективность модифицированных ПСЭ [142].

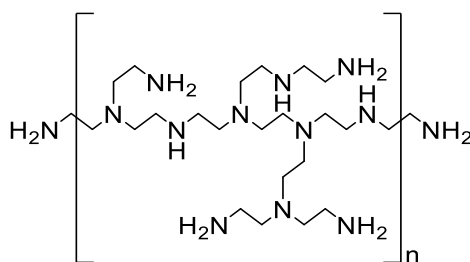


Рисунок 1.32 — Полиэтиленимин

1.8 Проблема недостаточности фундаментального исследования влияния молекулярных модификаторов на внутреннюю стабильность перовскитных материалов

Существует множество работ, описывающих влияние различных молекулярных модификаторов на стабильность ПСЭ на воздухе. Намного меньшее количество

публикаций посвящено исследованию термо- и фотостабильности модифицированных перовскитных фотоэлементов в условиях инкапсуляции или в инертной атмосфере. Несомненно, исключение влияния факторов окружающей среды в значительной степени проливает свет на механизмы стабилизации перовскитного полупроводника различными молекулярными модификаторами. Тем не менее, для однозначного понимания процессов, происходящих во время работы ФЭП на основе модифицированных перовскитных материалов, необходимо исследование термо- и фотостабильности модифицированных пленок комплексных галогенидов свинца в изолированном виде, то есть в отсутствие зарядово-транспортных слоев, которые используются в готовых устройствах и могут влиять на стабильность фотоактивного материала; а также в отсутствие типичных факторов окружающей среды (кислород, влага, CO_2 и др.), то есть в инертной атмосфере.

Далее будут рассмотрены немногочисленные примеры фундаментальных исследований влияния молекулярных модификаторов на термо- или фотостабильность перовскитных пленок в отсутствие внешних факторов окружающей среды.

В 2020 году была опубликована работа сотрудников ИПХФ РАН, посвященная исследованию поливинилкарбазола (PVC) в качестве молекулярного модификатора пленок MAPbI_3 [147]. Было показано, что солнечные элементы на основе PVC-содержащего фотоактивного слоя (Рисунок 1.33) обладают повышенной фотостабильностью в инертной атмосфере азота.

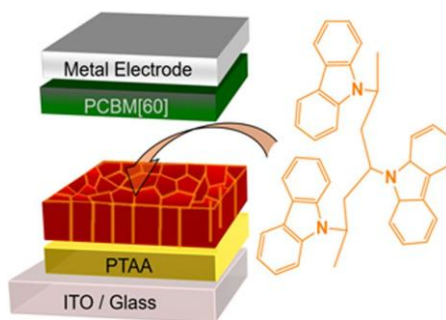


Рисунок 1.33 — Схема перовскитного солнечного элемента (слева) и структурный фрагмент молекулы поливинилкарбазола (PVC) [147]

Было установлено, что в результате введения PVC в фотоактивный материал происходит существенное замедление фотолиза перовскитной фазы. Вероятно, данный эффект связан с барьерными свойствами полимера, благодаря чему затрудняется выделение летучих продуктов разложения MAPbI_3 . Также следует отметить, что молекулярная структура поливинилкарбазола позволяет его молекулам взаимодействовать с перовскитной фазой посредством формирования координационных связей с катионами

Pb^{2+} . Согласно данным оптической спектроскопии и РФА, после 2000 ч выдерживания на свету в инертной атмосфере перовскитные пленки с введением 1-2% PVC сохраняли свои оптические и структурные свойства, тогда как чистый MAPbI_3 почти полностью разлагался с образованием PbI_2 (Рисунок 1.34).

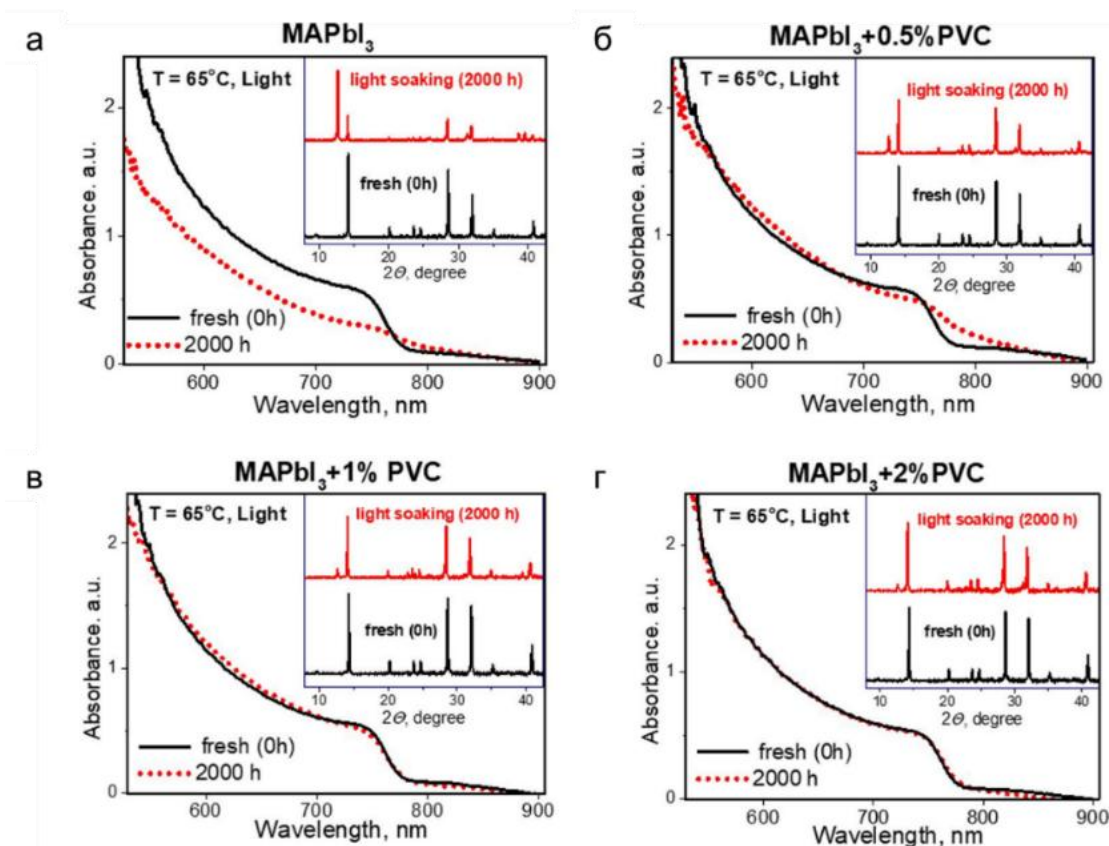


Рисунок 1.34 — Сравнение спектров поглощения и рентгенограмм (на вставках) перовскитных пленок до и после выдерживания на свету при интенсивности облучения $50 \pm 3 \text{ мВт/см}^2$ и температуре $65 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2000 ч для образцов с различным содержанием PVC: а) контрольный, 0 %, б) 0,5 %, в) 1 %, г) 2 % [147]

В 2021 году была опубликована статья по исследованию фотохимической стабильности тонких пленок MAPbI_3 , модифицированных различными производными пиридина (Рисунок 1.35), такими как 4,7-дифенил-1,10-фенантролин (1), 4,4'-бипиридин (2), 4-гидрокси-1,10-фенантролин (3), батocupроин (4), 8-гидроксихинолин (5), 1,10-фенантролин (6) [412].

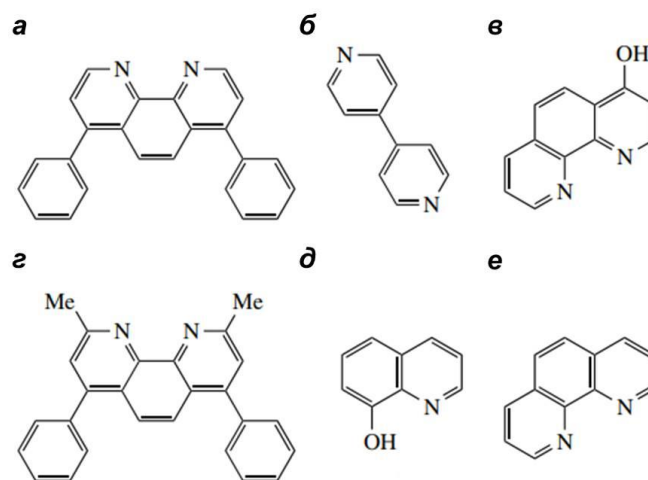


Рисунок 1.35 — Структурные формулы производных пиридина, исследованных в тонких пленках MAPbI_3 в качестве молекулярных модификаторов: а) 4,7-дифенил-1,10-фенантролин (**1**), б) 4,4'-бипиридин (**2**), в) 4-гидрокси-1,10-фенантролин (**3**), г) батокупроин (**4**), д) 8-гидроксихинолин (**5**), е) 1,10-фенантролин (**6**) [412]

Было обнаружено, что введение модификатора **2** в состав фотоактивного материала приводит к повышению фотохимической стабильности перовскитных пленок в условиях облучения светом ($70\text{--}80\text{ мВт/см}^2$) при температуре $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере азота, в то время как контрольный образец в тех же условиях полностью разлагается с образованием PbI_2 и Pb^0 (Рисунок 1.36).

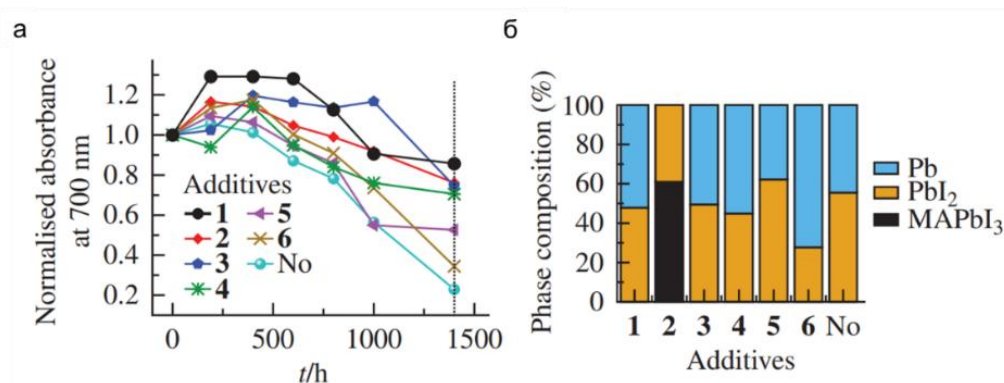


Рисунок 1.36 — Влияние модификаторов **1–6** на фотостабильность тонких плёнок MAPbI_3 . а) Изменение нормированной оптической плотности пленок в процессе облучения светом с модификаторами и без них. б) Фазовый состав пленок с модификаторами и без них после 1400 ч. Условия эксперимента: белый свет ($70\text{--}80\text{ мВт/см}^2$), $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$. Содержание той или иной фазы приблизительно оценивалось по отношению интенсивностей соответствующих рентгеновских дифракционных пиков [412]

С помощью ИК-спектроскопии авторы подтвердили образование комплекса между PbI_2 и модификатором **2**, что, как утверждается, обеспечивает пассивацию дефектов, связанных с координационно ненасыщенными ионами Pb^{2+} . Полученные результаты свидетельствуют о том применение азотсодержащих гетероциклических соединений может быть эффективным способом повышения фотостабильности перовскитного материала. Важное значение имеет правильный подбор модификатора: из шести исследованных соединений положительный эффект наблюдался только в случае использования 4,4'-бипиридина.

В том же году была опубликована работа, в которой было показано, что введение иодида гидразиния (HAI) в раствор прекурсора MAPbI_3 способствует повышению степени кристалличности формирующихся пленок, а также приводит к увеличению размера перовскитных зерен [413]. Модифицированные пленки, характеризующиеся меньшей концентрацией дефектов, показали повышенную стабильность при облучении белым светом (30 мВт/см^2) в инертной атмосфере. В частности, спустя 1200 ч выдерживания на свету немодифицированные пленки претерпели полный фотолиз с образованием иодида свинца и металлического свинца, тогда как пленки с иодидом гидразиния показали отсутствие примесных фаз в тех же условиях (Рисунок 1.37).

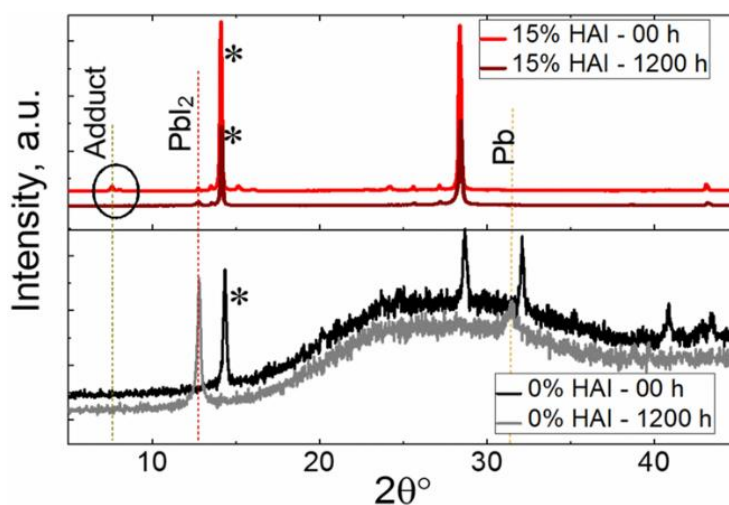


Рисунок 1.37 — Рентгенограммы модифицированной (вверху) и немодифицированной (внизу) пленок MAPbI_3 до и после 1200 ч выдерживания на свету [413]

В 2022 году группой исследователей из МГУ имени М. В. Ломоносова была опубликована работа о применении гидроиодида 11-аминоундекановой кислоты (AUDAI) в качестве молекулярного модификатора в перовскитных солнечных элементах [414]. Было показано, что поверхностная модификация перовскитного материала раствором AUDAI приводит к повышению фотохимической и термической стабильности пленок MAPbI_3 в

инертной атмосфере аргона. В частности, использование раствора пассиватора с оптимальной концентрацией 0,005 М позволило предотвратить фотоиндуцированное образование металлического свинца при облучении перовскитных пленок синим светом (Рисунок 1.38а) и образование PbI_2 в условиях повышенной температуры (110 °С) (Рисунок 1.38б). Повышенная стабильность пленок с AUDAI связана со способностью модификатора эффективно пассивировать дефекты: положительно заряженные вакансии иода и отрицательно заряженные вакансии МА. Кроме того, утверждается, что данный пассиватор за счет водородных связей между концевыми карбоксильными группами формировал на поверхности 3D-перовскитного материала плотный и стабильный мономолекулярный слой, миграция которого в объем перовскитного слоя была затруднена.

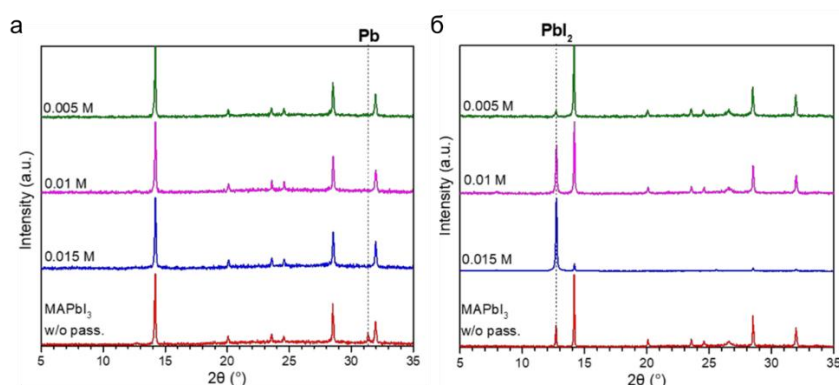


Рисунок 1.38 — Рентгенограммы пленок MAPbI_3 без обработки и с обработкой AUDAI а) после облучения синим светодиодом в перчаточном боксе, заполненном аргоном, в течение 170 ч (450 нм, 20 мВт/см²) и б) после 72 ч при 110 °С в атмосфере аргона [414]

В 2024 году опубликована работа Н. Kim et al., в которой исследовано органических пассиваторов на термическую стабильность перовскитных пленок $[\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,85}\text{MA}_{0,15})_{0,95}]\text{Pb}(\text{I}_{0,85}\text{Br}_{0,15})_3$ в атмосфере азота [415]. Авторы сравнили стабилизирующую способность серии низкомолекулярных модификаторов с изоцианатными группами и разным числом основных групп (от 2 до 15), разной молекулярной массой (от 222 до 2071 г/моль) и разной степенью стерической затрудненности (Рисунок 1.39). В данной работе было показано, что более высокое число центров связывания (основных групп, которые потенциально могут взаимодействовать с ионами Pb^{2+} перовскитного материала) обеспечивает более эффективную пассивацию дефектов за счет усиления связывания молекулы пассиватора с перовскитной фазой. В то же время увеличение числа основных групп в пассиваторе приводило к нежелательному уменьшению размера перовскитных зерен. Оптимальное сочетание высокого числа центров связывания, молекулярной массы и выраженной стерической затрудненности

молекулярной структуры реализовалось в модификаторе (IUI)₃PO, что позволило одновременно увеличить размер зерен перовскитной фазы, обеспечить эффективную пассивацию дефектов, связанных с координационно ненасыщенными ионами Pb²⁺, и значительно повысить термическую стабильность фотоактивного материала. Так, при нагревании до 190 °С перовскитная пленка с (IUI)₃PO сохраняла 82% исходной оптической плотности, тогда как непассивированная пленка показала сохранение лишь 60% в тех же условиях.

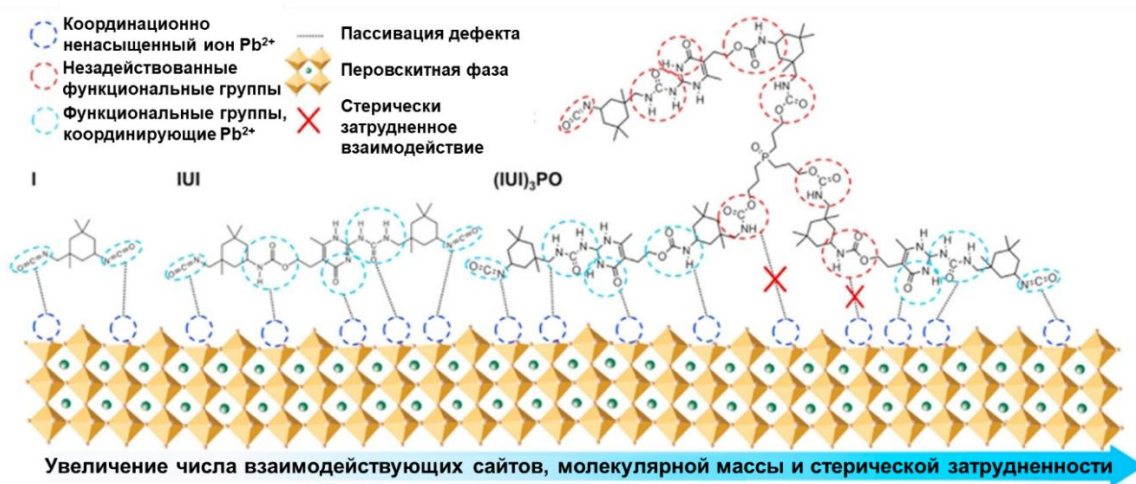


Рисунок 1.39 — Схематическая иллюстрация эффекта пассивации дефектов при варьировании числа центров связывания, молекулярной массы и степени стерической затрудненности пассиваторов. Молекулярные формулы пассиваторов показаны слева направо для I, IUI, (IUI)₃PO [415]

В работе Peng et al. авторы сравнили фотохимическую стабильность пленок слоистых фаз Раддлсдена-Поппера PEA_2PbI_4 и Диона-Якобсона BDAPbI_4 , образованных катионами 2-фенилэтиламмония (PEA) и бутилендиаммония (BDA) соответственно [334]. Результаты исследования показали, что пленки PEA_2PbI_4 уже после 20 ч выдерживания при 85 °С и облучении светом в инертной атмосфере деградируют с образованием PbI_2 и металлического свинца (Рисунок 1.40 слева). При этом полное разложение пленок PEA_2PbI_4 наблюдается уже после 200 ч испытаний. Авторы связывают деградацию «моно-аммонийного» 2D-перовскитного материала с депротонированием катионов PEA под действием света и тепла, что инициирует реакцию образовавшегося амина с PbI_2 , приводящую к восстановлению Pb^{2+} до Pb^0 и выделению HI или I_2 . В аналогичных условиях пленки «ди-аммонийного» 2D-перовскитного материала BDAPbI_4 сохраняют фазовый состав и не демонстрируют признаков разложения даже после 200 ч испытаний (Рисунок 1.40 справа).

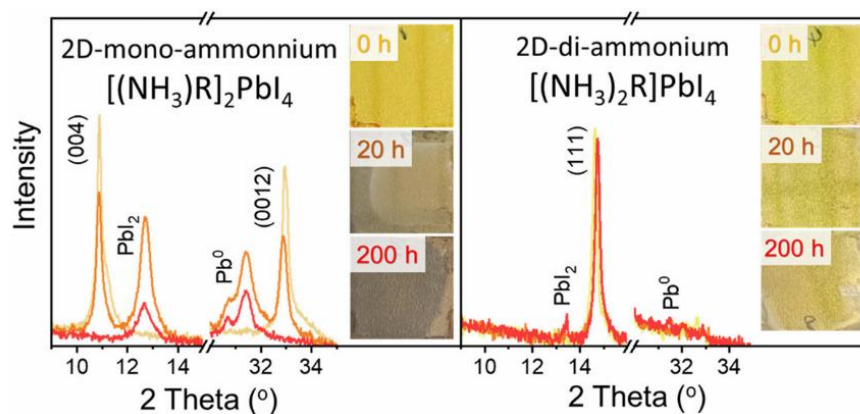


Рисунок 1.40 — Рентгенограммы пленок чистых 2D-перовскитных материалов PEA_2PbI_4 (слева) и BDAPbI_4 (справа), выдержанных в течение различного времени при 85°C и облучении светом (200 мВт/см^2) в инертной атмосфере [334]

Кроме того, в данной работе было исследовано влияние «моно-аммонийной» и «ди-аммонийной» пассивации (Рисунок 1.41а) на стабильность 3D-перовскитных пленок $(\text{Cs}_{0.05}\text{MA}_{0.10}\text{FA}_{0.85})\text{Pb}(\text{I}_{2.75}\text{Br}_{0.25})$. В случае использования PEAI в процессе облучения светом при повышенной температуре в инертной атмосфере на спектрах ФЛ пассивированных пленок наблюдалось исчезновение сигналов $n = 1$ и $n = 2$ для 2D-фаз Раддлсдена-Поппера (Рисунок 1.41б) и появление пиков, соответствующих фазам $n \geq 3$, что указывает на миграцию пассиватора вглубь 3D-перовскитного материала и перестройку 2D-слоя [334].

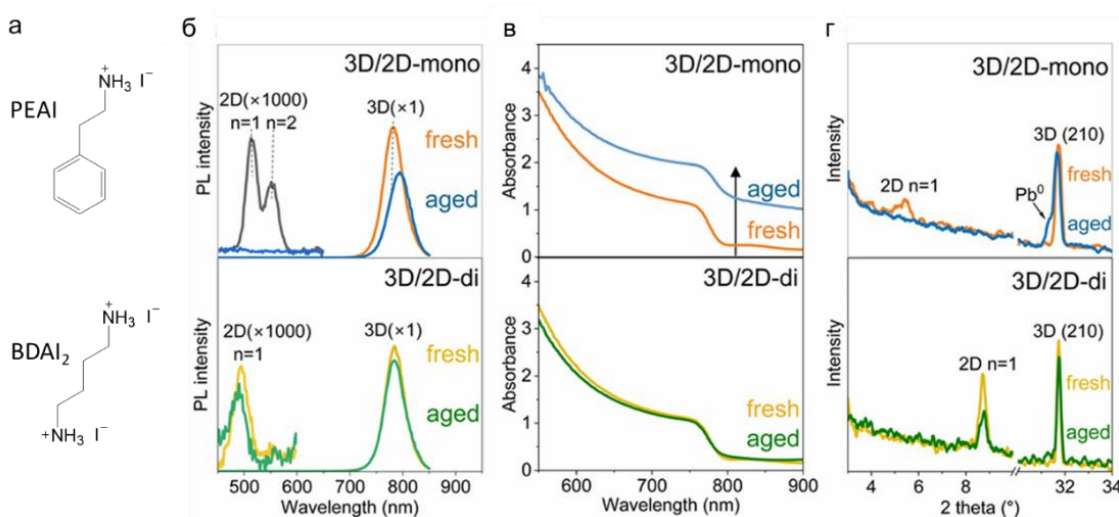


Рисунок 1.41 — а) Структурные формулы пассиваторов PEAI (сверху) и BDAI_2 (снизу); сравнение б) спектров PL, в) спектров поглощения в УФ-видимом свете, г) рентгенограмм пассивированных пленок 3D-перовскитного материала $(\text{Cs}_{0.05}\text{MA}_{0.10}\text{FA}_{0.85})\text{Pb}(\text{I}_{2.75}\text{Br}_{0.25})$ до и после облучения светом при повышенной температуре в инертной атмосфере [334]

Примечательно, что на рентгенограммах пленки с пассиватором PEAI фиксировалось появление рефлексов металлического свинца (Рисунок 1.41г), а в УФ-видимых спектрах поглощения наблюдалось увеличение оптической плотности (Рисунок 1.41в), что авторы связывают со светорассеянием из-за образовавшихся частиц Pb^0 . Пленки с «ди-аммонийной» пассивацией (с применением BDAI₂), напротив, продемонстрировали значительно более высокую стабильность в аналогичных условиях: изменения на спектрах ФЛ и рентгенограммах были менее выраженными, а Pb^0 не обнаруживался (Рисунок 1.41, нижний ряд). Таким образом, 2D-слой на основе ди-аммонийного катиона BDA, показавший повышенную собственную фотостабильность, эффективно защитил 3D-перовскитный материал от деградации на свету в условиях повышенной температуры.

Таким образом, анализ немногочисленных работ, посвященных исследованию термо- и фотостабильности перовскитных пленок в инертной атмосфере, показывает, что оптимально подобранные молекулярные модификаторы действительно способны повышать внутреннюю фотохимическую и термическую стабильность комплексных галогенидов свинца. Однако существующих данных недостаточно для установления систематических закономерностей между структурой модификатора и его стабилизирующей способностью, а также для прогнозирования эффективности модификаторов в зависимости от катионного состава перовскитного полупроводника.

1.9 Заключение к главе 1

Проведенный анализ литературы свидетельствует о том, что ПСЭ являются одной из наиболее быстро развивающихся фотовольтаических технологий, однако их широкое внедрение сдерживается низкой внутренней стабильностью перовскитных полупроводников на свету и при повышенных температурах. Показано, что, хотя влияние влаги и кислорода может быть нивелировано инкапсуляцией, ключевым препятствием на пути к коммерциализации перовскитных ФЭП остается деградация перовскитного материала, обусловленная фотохимическими и термическими процессами, приводящими к образованию PbI_2 , Pb^0 и летучих продуктов распада.

Среди стратегий повышения стабильности перовскитных материалов наиболее перспективным является применение молекулярных модификаторов, способных пассивировать дефекты, формировать защитные 2D-фазы, препятствовать миграции ионов и подавлять выделение летучих продуктов распада перовскитного материала. Особый интерес представляют азотсодержащие соединения как наиболее распространенный класс модификаторов для ПСЭ.

Несмотря на обилие публикаций, большинство работ ограничены изучением единичных модификаторов, что не позволяет установить систематические закономерности между структурой молекулы модификатора и его стабилизирующим действием. Существует лишь малое число исследований, в которых стабильность перовскитных пленок оценивается в инертной атмосфере, что необходимо для понимания «чистых» механизмов свето- или термоиндуцированной деградации комплексных галогенидов свинца. Кроме того, практически отсутствуют систематические исследования радиационной стойкости комплексных галогенидов свинца, в том числе модифицированных.

Таким образом, необходимо систематическое исследование закономерностей между структурными особенностями молекулярных модификаторов и их стабилизирующей способностью, что позволит перейти от эмпирического подбора модификаторов к их направленному дизайну для получения стабильных ПСЭ для применения как в наземных условиях, так и в космосе.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы

Иодид свинца (PbI_2 , 99,9%) был приобретен у компании Lanhit Ltd. (Россия), иодид цезия (CsI , 99,9%) был получен от Aldrich (США). Иодид формамидиния (FAI , 99%), иодид метиламмония (MAI , 99%), хлорид свинца (PbCl_2 , 99,9%), метиловый эфир [6,6]-фенил- C_{61} -бутановой кислоты (PC_{61}BM , 99%), поли[бис(4-фенил)(4-метилфенил)амин] (РТА, 99%) и поли[бис(4-фенил)(2,5,6-триметилфенил)амин] (РТАА, 99%), были получены от FOMaterials LTD (Россия). Иодид натрия (NaI , 99%) был приобретен у компании Acros (Бельгия). Батокупроин (BCP, 99,9%), батофенантролин (BPhen, 99,9%), иодоводородная кислота (HI , 57% водный раствор) были получены от Sigma-Aldrich (США).

Использованные растворители включали ацетон (осч, Экос-1, Россия), петролейный эфир (ч, Экос-1), диэтиловый эфир (хч, Экос-1), этилацетат (осч, Экос-1), изопропиловый спирт (осч, Экос-1), метанол (99,9%, Acros Organics), *N,N*-диметилформамид (ДМФА, безводный, 99,8%, Sigma-Aldrich), диметилсульфоксид (ДМСО, безводный, 99,9%, Sigma-Aldrich), хлорбензол (99,9%, Sigma-Aldrich), *N,N*-диметилацетамид (DMAc, 99%), толуол (99,9%, Sigma-Aldrich), *N*-метилпирролидон (NMP, 99,9%, Sigma-Aldrich), дихлорметан (99,9%, Sigma-Aldrich). Стеклянные подложки с покрытием FTO и ITO (сопротивление 14-15 Ом/кв.) были приобретены у Kintec (Китай). Предметные стекла (25×25 мм) были нарезаны из стандартных боросиликатных предметных стекол, приобретенных у Isolab GmbH (Германия).

Предшественники для синтеза модификатора A^{24} : C_{60}Cl_6 (99%), *N*-Вос-этилендиамин (99%) — были получены от FOMaterials LTD. Образцы соответствующих коммерческих аминов для синтеза модификаторов A^1 - A^8 , A^{10} - A^{14} , A^{17} - A^{22} были предоставлены FOMaterials LTD. Порошки модификаторов A^9 , A^{15} - A^{16} , A^{25} - A^{27} , A^{29} - A^{35} были предоставлены FOMaterials LTD. Дигидрохлорид октенидина, использованный в качестве предшественника для синтеза A^{23} , был предоставлен к.х.н. И. В. Седовым (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Модификатор A^{28} (4,6,10-тригидрокси-3,5,7-триметил-1,4,6,10-тетраазаадамantan-1-ий хлорид) был предоставлен д.х.н. А. Ю. Сухоруковым (ИОХ РАН). Гидрохлорид 1-(пиридин-3-илметил)пиперазина (**3-PMPCl**) был получен В. С. Большаковой (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Гидрохлорид тирамина (**TACl**, >98%) был получен от Alladin Scientific (Китай).

2.2 Исследованные модификаторы

Общая методика синтеза пассиваторов представляет собой реакцию между коммерческим органическим амином и иодоводородной кислотой с образованием гидроиодида исходного амина (Схема 1). Для расширения библиотеки соединений помимо первичных аминов для синтеза гидроиодидов также были использованы вторичные амины; ди-, три- и полиамины; гетероциклические соединения. В качестве растворителя для такой реакции чаще всего использовался изопропиловый спирт (iPrOH). Полнота протекания реакции контролировалась путем оценивания pH реакционной смеси, значение которого должно соответствовать слабокислой среде в случае простых аминов и слабощелочной/нейтральной среде в случае производных пиридина (чтобы не допустить протонирование пиридинского атома азота). После протекания реакции соответствующий гидроиодид осаждали либо путем введения в реакционную смесь менее полярных растворителей (этилацетат, диэтиловый эфир, петролейный эфир), либо путем упаривания растворителя на ротационном испарителе. Полученный осадок промывали изопропанолом, этилацетатом или диэтиловым эфиром для удаления излишков неорганических кислот, после чего осушали в вакуумном сушильном шкафу. По вышеописанной методике были получены модификаторы **A¹-A⁸**, **A¹⁰-A¹⁴**, **A¹⁷-A²²**.

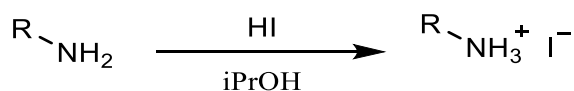


Схема 1 — Общая схема синтеза пассиваторов

Дигидроиодид октенидина (**A²³**) синтезировали анионным обменом из соответствующего дигидрохлорида с использованием NaI в метанольно-водной среде (Схема 2). В колбу на 100 мл помещали раствор дигидрохлорида октенидина (1 г) в смеси H₂O (7 мл) и MeOH (2,4 мл). При перемешивании добавляли метанольный раствор NaI (0,24 г/мл) (2,4 мл). Выпадал светло-желтый осадок. Смесь выдерживали в морозильной камере 1 сутки. Осадок отфильтровывали, промывали водой для удаления NaCl. Сухой остаток лиофилизировали 4-5 суток. Получено 1.1091 г продукта, выход 85.9%.

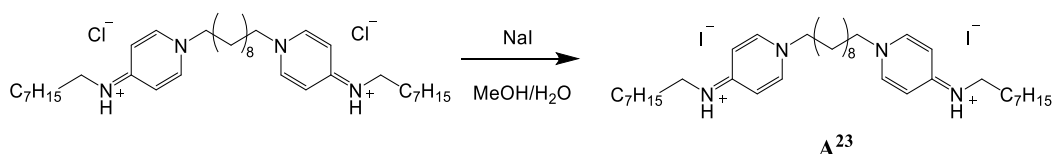


Схема 2 — Схема получения дигидроиодида октенидина из дигидрохлорида октенидина

Производное фуллерена $C_{60}H(NHCH_2CH_2NH_3I)_5$ (**A²⁴**) получали в две стадии из $C_{60}Cl_6$ (Схема 3). На первой стадии к раствору $C_{60}Cl_6$ в сухом толуоле добавили *N*-Вос-этилендиамин (1:12 мол. экв.) и перемешивали 1 ч при комнатной температуре, после чего растворитель упарили. Сухой остаток растворили в этилацетате, осадок (соль избыточного этилендиамина и HCl) отфильтровали. Фильтрат оставили на ночь, затем добавили петролейный эфир. Выпавший осадок отделили центрифугированием. Полученный продукт $C_{60}H(NHCH_2CH_2NH-Boc)_5$ использовали для синтеза целевого соединения **A²⁴**. На второй стадии $C_{60}H(NHCH_2CH_2NH-Boc)_5$ растворили в изопропиловом спирте и добавили HI (1:6 мол. экв.). Реакционную смесь оставили в темноте на сутки. На следующий день растворитель удалили на ротационном испарителе при 49 °С, после чего продукт дополнительно очищали петролейным эфиром: осадок многократно промывали (с периодической заменой растворителя) до обесцвечивания маточного раствора.

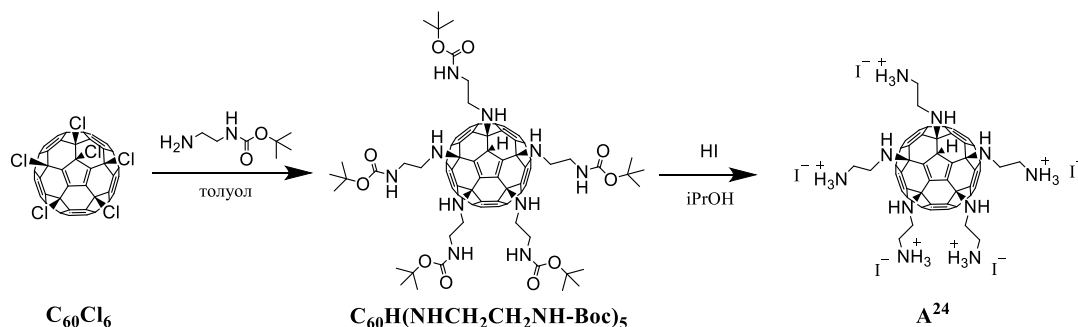


Схема 3 — Схема получения аминопроизводного фуллерена **A²⁴**

Структурные формулы модификаторов, исследованных в рамках данной диссертационной работы, представлены на Рисунок 2.1. Реагенты **A¹**-**A³⁵** использовались для исследования влияния модификации на внутреннюю стабильность пленок перовскитного материала на свету, среди них **A⁹** и **A³⁰** являются неионными соединениями, тогда как остальные представлены в виде иодидов и гидроиодидов (исключение — **A²⁸**, являющийся гидрохлоридом). Модификаторы **3-PMPCl** и **TACl** (Рисунок 2.1, нижний ряд) были разработаны для модификации ПСЭ.

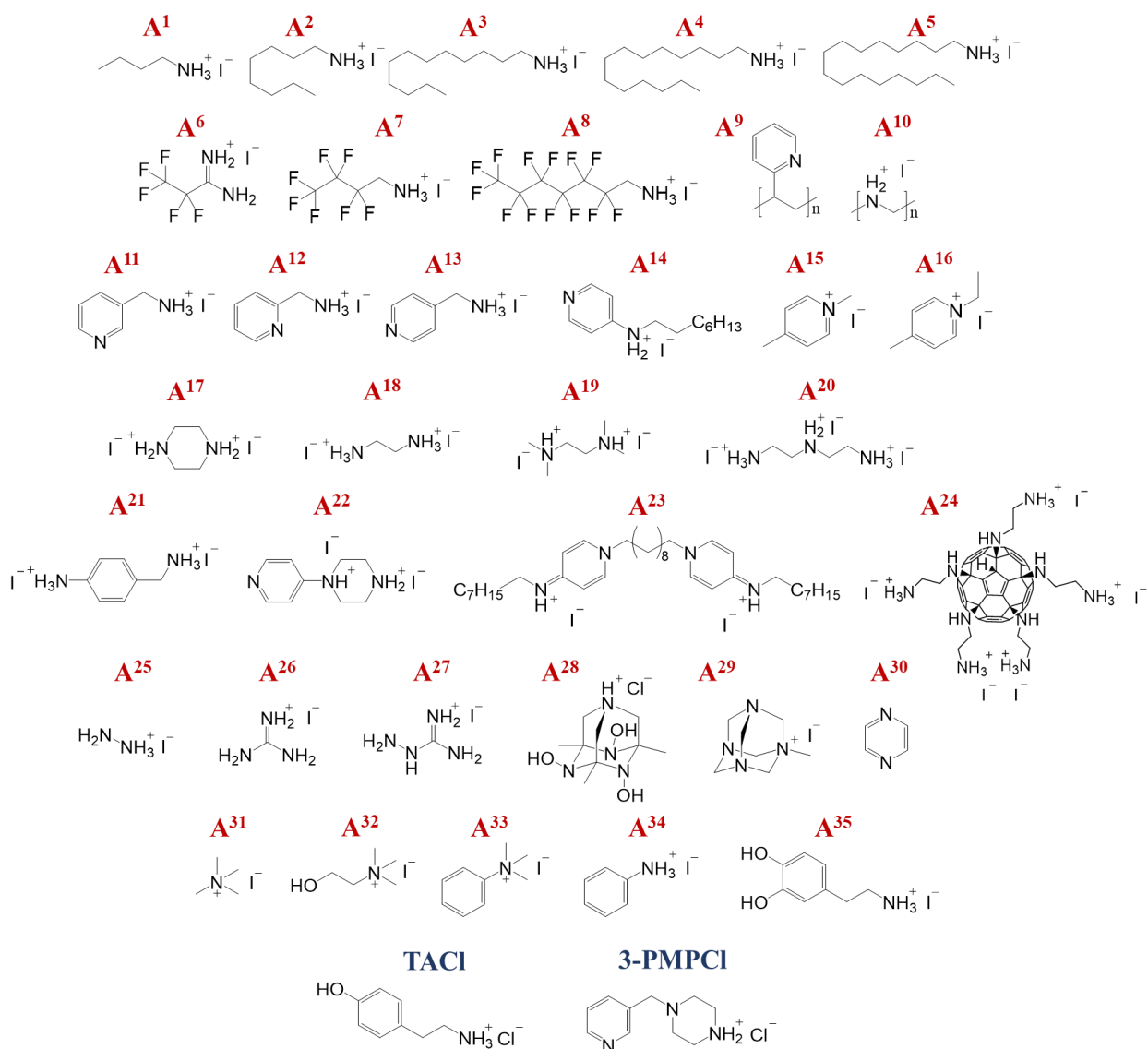


Рисунок 2.1 — Структурные формулы модификаторов A^1 - A^{35} , TACl и 3-PMPCl

2.3 Изготовление растворов предшественников комплексных галогенидов свинца

Во всех экспериментах концентрации модификаторов нормировали по числу катионных центров в молекуле. Например, если молекула модификатора содержит два катионных центра, его количество было уменьшено в 2 раза по сравнению с количеством однозарядных катионных добавок, чтобы обеспечить эквимоллярное соотношение активных центров во всех экспериментах. Таким образом, общее количество катионных центров модификатора соответствовало ~ 5 мол. % для пленок на основе MAPbI_3 , $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$ и $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ относительно катионов Pb^{2+} . В случае перечисленных материалов модификаторы добавлялись непосредственно в раствор предшественника перовскитного материала, тогда как в случае FAPbI_3 модификаторы были исследованы в качестве

пассивирующих покрытий и наносились на уже закристаллизованные пленки FAPbI_3 из отдельных растворов (метод пост-обработки или поверхностной модификации).

2.3.1 Модификация пленок MAPbI_3

Раствор прекурсора для немодифицированного MAPbI_3 с концентрацией 1,35 М готовили растворением стехиометрических количеств MAI и PbI_2 в безводном ДМФА. Растворы прекурсора для модифицированных материалов $\text{MAPbI}_3+\text{A}^n$ получали растворением соответствующего модификатора A^n из расчета 0,0675 ммоль модификатора (~5 мол. %) с однозарядным катионом; 1,3163 ммоль MAI и 1,35 ммоль PbI_2 в 1 мл безводного ДМФА, растворы перемешивали при 70 °С 2 часа.

2.3.2 Модификация пленок FAPbI_3

Раствор прекурсора для немодифицированного FAPbI_3 с концентрацией 1,3 М готовили растворением стехиометрических количеств FAI и PbI_2 в безводной смеси DMAc:NMP (1:1 об./об.), растворы перемешивали в условиях комнатной температуры 2 часа.

В качестве пассиваторов были исследованы реагенты A^6 , A^{10} - A^{13} , A^{15} - A^{17} , A^{18} , A^{20} , A^{23} , A^{32} - A^{33} , A^{35} . Для нанесения пассивирующих покрытий были изготовлены растворы модификаторов A^n с концентрацией 5 мМ в изопропиловом спирте или смеси дихлорметан:хлорбензол (9:1 об./об.) в зависимости от растворимости того или иного модификатора. Так, модификаторы A^{10} , A^{15} , A^{16} , A^{23} растворяли в смеси дихлорметан:хлорбензол (9:1 об./об.), тогда как остальные модификаторы были растворены в изопропиловом спирте.

Для исследования пленок $\text{FAPbI}_3+\mathbf{3-PMPCl}$ методом IR s-SNOM были изготовлены пленки немодифицированного FAPbI_3 и аналогичные пленки с добавлением модификатора $\mathbf{3-PMPCl}$ согласно методике, разработанной коллективом под руководством профессора Wei Chen (лаб. HUST, Китай) [416].

2.3.3 Модификация пленок $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$

Раствор прекурсора для пленок немодифицированного $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$ (конечная концентрация 1,3 М) получали растворением 0,14 ммоль CsI , 1,44 ммоль FAI и 1,4 ммоль PbI_2 в 1 мл безводной смеси DMAc:DMCO (9:1 об./об.), растворы перемешивали в условиях комнатной температуры 2 часа.

Растворы прекурсора для модифицированных пленок $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3 + \text{A}^n$ готовили с добавлением соответствующего модификатора A^n из расчета 0,065 ммоль модификатора (~5 мол. %) с однозарядным катионом; 0,1521 ммоль CsI; 1,1154 ммоль FAI и 1,3 ммоль PbI_2 в 1 мл безводной смеси DMAc:DMCO (9:1 об./об.), растворы перемешивали в условиях комнатной температуры 2 часа.

2.3.4 Модификация пленок $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$

Раствор прекурсора для пленок немодифицированного $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ (конечная концентрация 1,4 М) получали растворением 0,14 ммоль CsI, 0,21 ммоль MAI, 1,05 ммоль FAI и 1,4 ммоль PbI_2 в 1 мл безводной смеси ДМФА:DMCO (4:1 об./об.), раствор перемешивали в условиях комнатной температуры 2 часа.

Растворы прекурсора для модифицированных пленок $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3 + \text{A}^n$ готовили с добавлением соответствующего модификатора A^n из расчета 0,07 ммоль модификатора (~5 мол. %) с однозарядным катионом; 0,1365 ммоль CsI; 0,2048 ммоль MAI; 1,0238 ммоль FAI и 1,4 ммоль PbI_2 в 1 мл безводной смеси ДМФА:DMCO (4:1 об./об.), растворы перемешивали в условиях комнатной температуры 2 часа.

Модификаторы A^5 и A^8 были исключены из эксперимента ввиду негативного влияния на кристаллизацию пленок в заданной концентрации.

2.4 Нанесение пленок комплексных галогенидов свинца

Для испытаний на фотостабильность пленки перовскитного материала наносились на предметные стекла. Для испытаний на радиационную стойкость при воздействии электронов и γ -лучей пленки наносились на пластиковые подложки из полиимиды или ПЭТ по причине их более высокой радиационной стойкости по сравнению со стеклом, дополнительные образцы для СЭМ и РФЭС были приготовлены на стеклянных подложках с покрытием FTO. В случае облучения нейтронами и протонами все образцы наносились на полиимидные подложки с толщиной 40 мкм.

Предметные стекла и подложки FTO очищались ультразвуком в серии растворителей: дистиллированная вода, ацетон, изопропиловый спирт по 15 минут в каждом, с последующей сушкой потоком сжатого воздуха. Затем предварительно очищенные подложки подвергались плазменной обработке на воздухе (остаточное давление 10^{-2} мбар, 150 Вт) в течение 5 минут на установке для очистки подложек для электронных устройств в кислородной плазме 08-2С (объем камеры 2,5 л, частота 40 кГц, мощность 150 Вт).

Полиимидные подложки очищались ультразвуком в ацетоне в течение 15 минут, затем осушались потоком сжатого воздуха и подвергались плазменной обработке на воздухе в течение 3 минут для удаления остаточных органических загрязнений и улучшения смачиваемости подложек. Для предотвращения деформации при нанесении пленок перовскитного полупроводника полиимидные подложки фиксировали на предметных стеклах тонким двусторонним скотчем и отсоединяли от стекла перед прогревом образца на плитке.

Изготовление пленок проводили в контролируемой бескислородной атмосфере в перчаточном боксе с атмосферой азота. Нанесение пленок перовскитного материала и пассивирующих покрытий производилось с использованием спинкоутера Laurell Technologies, установленного внутри перчаточного бокса.

Все приготовленные растворы перед нанесением фильтровали через шприцевые фильтры с PTFE-мембраной (диаметр пор 0,45 мкм). Температура внутри перчаточного бокса поддерживалась на уровне 22-24 °C.

2.4.1 Нанесение модифицированных пленок MAPbI₃

Аликвоту 45 мкл соответствующего раствора прекурсора наносили на стеклянную подложку 25×25 мм, вращающуюся со скоростью 3000 об/мин. На 8-9-й секунде процесса в центр пленки приливали 120 мкл безводного хлорбензола. Точное время добавления антирастворителя (хлорбензола) было оптимизировано для каждой системы. Образцы вращали с той же скоростью в течение дополнительных 40 с, затем отжигали на горячей плитке при 100 °C в течение 5 мин.

2.4.2 Нанесение модифицированных пленок FAPbI₃

Для нанесения пленок FAPbI₃ аликвоту раствора прекурсора (55 мкл) наносили на стеклянную подложку 25×25 мм, вращающуюся со скоростью 3600 об/мин. На 30-й секунде процесса в центр пленки приливали 120 мкл безводного толуола. Образцы вращали с той же скоростью в течение дополнительных 10 с, затем отжигали на горячей плитке при 90 °C в течение 2 мин, а затем при 135-145 °C в течение 30 мин.

Для поверхностной модификации пленок FAPbI₃ 20 мкл раствора соответствующего модификатора наносили методом спин-коутинга при 3000 об/мин в течение 30 с. Образцы отжигали при 100 °C в течение 5 мин.

2.4.3 Нанесение модифицированных пленок ($\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$)

Аликвоту 55 мкл соответствующего раствора прекурсора наносили на стеклянную подложку 25×25 мм, вращающуюся со скоростью 3600 об/мин. На 20-й секунде процесса в центр пленки приливали 80-100 мкл безводного толуола. Вращение продолжали в течение дополнительных 15 с, затем образцы отжигали на горячей плитке при 120 °С в течение 5 мин. Точное время добавления антирастворителя (толуола) и длительность вращения подложки были оптимизированы для каждой системы.

2.4.4 Нанесение модифицированных пленок ($\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75}\text{PbI}_3$)

Аликвоту 100 мкл соответствующего раствора прекурсора наносили на неподвижную подложку размером 25×25 мм, которую затем вращали со скоростью 4000 об/мин. На 29-й секунде процесса нанесения в центр пленки приливали 105 мкл безводного хлорбензола. Вращение подложки продолжалось в течение дополнительных 30-80 с, затем образцы отжигали на горячей плитке при 95-100 °С в течение 5 мин. Время введения антирастворителя (хлорбензола) и длительность вращения подложки были оптимизированы для каждой системы.

2.5 Исследование взаимодействий между модификаторами и компонентами перовскитного предшественника методом спектроскопии ЯМР

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^1H , ^{133}Cs регистрировали при комнатной температуре на спектрометре Bruker AVANCE III с рабочей частотой 500 МГц. Масс-спектры регистрировали с использованием времяпролетного (MALDI-TOF) масс-спектрометра Autoflex Speed TOF/TOF (SmartBeam II laser, 355 nm) от компании Bruker в ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Обработку полученных спектров ЯМР и масс-спектров производили в программе MestReNova 15.0.0-34764.

Для подготовки образцов с модификаторами A^{2+} , TACl , 3-PMPCl 0,027 ммоль соответствующего модификатора смешивали с 0,027 ммоль того или иного компонента перовскитного предшественника (FAI , MAI , CsI , PbI_2) в 650-700 мкл ДМСО- d_6 внутри перчаточного бокса, затем полученные растворы переносили в ампулы. В качестве контрольных образцов использовали образцы с 0,027 ммоль FAI , MAI , MABr или CsI без добавления модификатора, а также образец чистого модификатора с аналогичной концентрацией.

В случае образца **TACl**+РТАА навеску РТАА (0,7 мг) смешали с навеской **TACl** (0,4 мг) и растворили в 700 мкл смеси CDCl_3 : DMCO-d_6 (1:5 об./об.). В качестве образцов сравнения использовались индивидуальные растворы РТАА и **TACl** в смеси CDCl_3 : DMCO-d_6 с аналогичными концентрациями соединений и соотношением растворителей.

Для исследования взаимодействий модификаторов $\text{A}^1\text{-A}^{35}$ с FAI методом спектроскопии ЯМР навеску каждого модификатора растворяли в 600 мкл DMCO-d_6 , затем полученные растворы переносили в ампулы. Массы модификаторов нормировали по числу катионных центров в молекуле. Например, если молекула модификатора содержит два катионных центра, его количество было уменьшено в 2 раза по сравнению с количеством однозарядных катионных добавок, чтобы обеспечить эквимольное соотношение активных центров во всех образцах. Таким образом, общее количество катионных центров модификатора в каждом образце соответствовало 0,01 ммоль. После регистрации спектров ^1H в каждую ампулу добавили 50 мкл раствора FAI (34,4 мг/мл) в DMCO-d_6 . Таким образом, количество FAI в каждом образце составило 0,01 ммоль. Для исследования протекания возможных реакций между катионами FA и модификаторами при повышенной температуре образцы растворов $\text{A}^n\text{+FAI}$ в DMCO-d_6 в закрытых ампулах прогревались 24 часа при 85°C в термостатируемом сушильном шкафу (при атмосферном давлении).

2.6 Изготовление перовскитных солнечных элементов

Перовскитные солнечные элементы конфигурации p-i-n с использованием модификаторов **TACl** и **3-PMPCl** были изготовлены коллективами под руководством проф. Xueqing Xu (GIEC, г. Гуанчжоу, Китай) и Wei Chen (HUST, г. Ухань, Китай) соответственно. Подробные методики изготовления и характеристики устройств представлены в публикациях [416, 417].

Ниже представлены методики изготовления ПСЭ с модификаторами A^{23} , A^{28} и A^{29} .

2.6.1 ПСЭ на основе модифицированных пленок $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$

Подложки ИТО очищали по методике очистки стеклянных подложек, описанной выше. Раствор РТА в хлорбензоле (2,5 мг/мл) наносили на спин-коутере на подложки ИТО при 3500 об/мин в течение 30 с. Затем образцы отжигали внутри перчаточного бокса при 120 °C в течение 15 мин.

Раствор предшественника немодифицированного $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$ готовили путем растворения 0,174 ммоль CsI, 1,276 ммоль FAI и 1,45 ммоль PbI_2 в 1 мл смеси DMAc:DMCO (9:1 об./об.).

Раствор предшественника $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$ с содержанием модификатора A^{23} 2,5 мол. % готовили путем растворения 0,036 ммоль A^{23} , 0,170 ммоль CsI, 1,244 ммоль FAI и 1,45 ммоль PbI_2 в 1 мл смеси DMAc:DMCO (9:1 об./об.).

Для получения растворов с содержанием модификатора A^{23} 0,5 и 0,25 мол. % растворы немодифицированного и модифицированного (2,5 мол. % A^{23}) предшественников смешивали в объемном соотношении 4:1 и 9:1 соответственно.

Далее раствор соответствующего прекурсора перовскитного полупроводника наносили на спин-коутере при 4000 об/мин в течение 80 с. Кристаллизацию пленки инициировали добавлением 130 мкл хлорбензола на 36-й секунде процесса. Полученные пленки отжигали при 110 °C в течение 3 мин.

Раствор PC_{61}BM в хлорбензоле (30 мг/мл) наносили поверх пленок перовскитного материала при 1500 об/мин в течение 30 с. Затем в высоком вакууме (6×10^{-6} мбар) напыляли Ag или Al электроды (120 нм), активная площадь устройств составила 0,22 см².

2.6.2 ПСЭ на основе модифицированных пленок $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$

Подложки ИТО очищали по методике, описанной выше. Раствор РТА в хлорбензоле (2,5 мг/мл) наносили на спин-коутере на подложки ИТО при 3500 об/мин в течение 30 с. Затем образцы отжигали внутри перчаточного бокса при 120 °C в течение 15 мин.

Раствор предшественника немодифицированного $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ (1,4 M) получали растворением 0,14 ммоль CsI, 0,21 ммоль MAI, 1,05 ммоль FAI и 1,4 ммоль PbI_2 в 1 мл безводной смеси DMAc:DMCO (4:1 об./об.).

Раствор предшественника $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ с содержанием модификатора A^{28} или A^{29} , равным 5 мол. %, готовили путем растворения 0,07 ммоль модификатора, 0,170 ммоль CsI, 1,244 ммоль FAI и 1,45 ммоль PbI_2 в 1 мл смеси DMAc:DMCO (9:1 об./об.). Растворы предшественников для материалов с меньшим содержанием модификатора получали путем смешения предшественников немодифицированного и модифицированного (5 мол.%) перовскитов.

Для получения растворов предшественников хлорсодержащего перовскитного полупроводника $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{Pb}(\text{I}_{0,95}\text{Cl}_{0,05})_3$ вместо 1,4 ммоль PbI_2 вводили 1,295 ммоль PbI_2 и 0,105 ммоль PbCl_2 , загрузки остальных компонентов не менялись.

Для получения пленок на основе $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ раствор соответствующего предшественника наносили при 4000 об/мин, спустя 30 секунд на пленку приливали 55 мкл хлорбензола в качестве антирастворителя, затем раскручивали образец еще 10-12 секунд, после чего прогревали 2 минуты на горячей плитке при 115 °С.

Для получения пленок на основе $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{Pb}(\text{I}_{0,95}\text{Cl}_{0,05})_3$ раствор соответствующего предшественника наносили на спинкоутере при 4000 об/мин. На 44-й секунде процесса на пленку наносили 75 мкл безводного хлорбензола в качестве антирастворителя, после чего образец раскручивался еще 9 с. Затем образцы переносили на горячую плитку и отжигали при 128 °С в течение 2,5 мин.

Поверх перовскитного слоя наносили раствор PC_{61}BM в хлорбензоле (30 мг/мл) при 2700 об/мин в течение 30 с. Через 3-5 ч методом термического испарения в вакууме (6×10^{-6} мбар) последовательно наносили ВСП (3 нм), Mg (30 нм, скорость 0.3 Å/с) и Ag (90 нм, скорость 1-1.5 Å/с). Активная площадь устройств составляла 0,22 см².

2.7 Исследование фотостабильности пленок комплексных галогенидов свинца и ПСЭ в инертной атмосфере

Для исследования внутренней фотохимической стабильности пленок комплексных галогенидов свинца были использованы специальные деградационные камеры, интегрированные в перчаточный бокс с атмосферой азота (содержание H_2O , $\text{O}_2 < 0,1$ ppm) (Рисунок 2.2). Внутри бокса на держателе с системой охлаждения в виде вентиляторов размещали образцы, под которыми находилось стеклянное окно. За окном, снаружи бокса, располагалась самодельная установка, снабженная белыми светодиодами, имитирующими солнечный свет (интенсивность света была приближена к стандартным условиям испытания солнечных элементов).

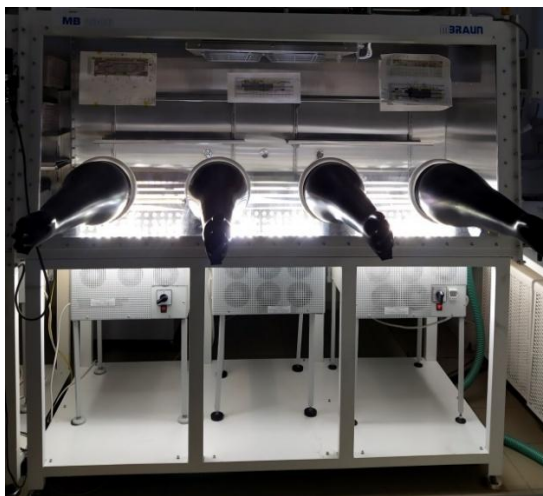


Рисунок 2.2 — Перчаточный бокс с тремя деградационными установками

Поведение образцов в ходе освещения отслеживалось путем периодического измерения спектров поглощения в УФ и видимой области. По окончании эксперимента все образцы были исследованы методом рентгенофазового анализа. Также репрезентативные образцы были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и различных методов микроскопии.

2.8 Исследование радиационной стойкости пленок комплексных галогенидов свинца

Для радиационных испытаний образцы герметично упаковывали в перчаточном боксе с атмосферой азота (O_2 , $H_2O < 0,1$ ppm). Для облучения протонами применялась вакуумная упаковка для обеспечения эффективного теплоотвода. Выбор сверхвысоких доз при воздействии радиации был обусловлен необходимостью выявления механизмов деградации, не проявляющихся при низких дозах облучения.

Облучение γ -лучами выполнялось на установке Гамматок-100 (ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка) с источником ^{60}Co (мощность дозы 2 Гр/с). После накопления первой дозы (10 кГр) упаковку вскрывали в перчаточном боксе, проводили характеризацию образцов, затем упаковывали повторно для следующего облучения. Конечные дозы 10-20 МГр были накоплены последовательно (по 2-3 МГр за цикл).

Облучение электронами проводили на ускорителе UELR-10-10S (УрФУ, г. Екатеринбург) со средней энергией 8,5 МэВ, током пучка 200 мкА, флюенсом 3×10^{16} е/см². Облучение протонами осуществлялось на циклотроне TR-24 (УрФУ, г. Екатеринбург) с энергией 18 МэВ, флюенсом 10^{16} р/см², током пучка 0,2-300 мкА. Равномерность облучения обеспечивалась фокусировкой пучка. Оценка максимальной температуры образцов при облучении не превышала 70 °С.

Облучение нейтронами проводили на импульсном ядерном реакторе в РФЯЦ-ВНИИТФ (г. Снежинск) до накопления флюенса 10^{13} н/см². Образцы облучали в статическом режиме. Флюенс нейтронов измеряли с помощью детекторов RIDN-2 и активационным методом; погрешность измерения не превышала 20% при доверительной вероятности 0,95. Температура образцов во время облучения составляла 13 ± 1 °С. Средняя энергия нейтронов деления ^{235}U составила около 2 МэВ, спектр энергии излучения охватывает широкий диапазон (от долей эВ до десятков МэВ) с максимумом вероятности около 0,7 МэВ. Температуру контролировали термосопротивлением ТСМ-0196.

2.9 Методы характеристики пленок комплексных галогенидов свинца

Спектры оптического поглощения перовскитных пленок в УФ и видимой области были измерены с помощью двухканального оптоволоконного спектрометра AvaSpec-2048-2, интегрированного в перчаточный бокс фирмы MBraun.

Спектры фотолюминесценции (PL) измеряли в атмосфере азота с использованием спектрометра Ocean Insight QE Pro и лазера с длиной волны 450 нм в качестве источника возбуждения, интегрированных в перчаточный бокс.

Спектры фотолюминесценции в зависимости от мощности пучка лазера для пленок $\text{MAPbI}_3 + \text{A}^{28}$ измеряли в атмосфере азота с использованием спектрофлуориметра Horiba.

Рентгенограммы перовскитных пленок были получены с использованием рентгеновского дифрактометра Aeris производства Malvern PANalytical B.V. с излучением $\text{CuK}\alpha$.

РФЭС спектры перовскитных пленок были измерены с помощью спектрометра PHI XPS 5000 Versaprobe (ULVAC Physical Electronics, США), оснащенного сферическим кварцевым монохроматором и анализатором энергии, работающим в диапазоне энергий связи от 0 до 1500 эВ. Разрешающая способность прибора составляет менее 0,5 эВ. Перед исследованием образцы были выдержаны в условиях вакуума в течение 40 минут, далее измерения проводились в условиях 10⁻⁷ Па. Для транспортировки образцы были упакованы в воздухонепроницаемые конверты. Распаковка конвертов и установка образцов в спектрометр были произведены в течение 1-3 минут для минимизации воздействия факторов окружающей среды на пленки перовскитного материала.

Микрофотографии перовскитных пленок были получены при помощи сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss LEO SUPRA 25 (Германия). Разрешение прибора 2 нм на 1 кВ, ускоряющее напряжение 0,5-20 кВ, увеличение 12-500000х, разрешение снимков 3072х2304 пкс. Предварительно образцы были закреплены на предметном столике внутри перчаточного бокса. Длительность пребывания образцов на воздухе составила около 1 минуты во время установки столика в микроскоп.

ИК-спектры молекулярных модификаторов были измерены на спектрометре Perkin Elmer Spectrum 100 в режиме ослабленного полного отражения (ATR) с использованием призмы ZnSe/алмаз.

Поверхность перовскитных пленок была исследована с помощью системы сканирующей ближнепольной ИК-микроскопии Neaspec (Германия). Данная установка

позволяет проводить анализ распределения поглощения ИК-сигнала на выбранной частоте, соответствующей пику поглощения в ИК-диапазоне молекулярного модификатора, с пространственным разрешением около 25-35 нм.

Оптические изображения были получены с использованием конфокального сканирующего лазерного микроскопа Optelics Hybrid (Lasertec, Йокохама, Япония) с ксеноновой лампой и лазером 405 нм в качестве источников освещения.

Топология поверхности перовскитных пленок была исследована с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа NTEGRA Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Россия).

Для модификаторов A^{28} и A^{29} квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT) выполняли с использованием пакета программ Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP). Подробная методика расчета представлена в публикации [418].

Для модификатора A^{22} квантово-химические расчеты выполняли в пакете PRIRODA с использованием обменно-корреляционного функционала PBE и расширенного базисного набора для валентных электронов C, N, O, S, I, Pb: [5s5p2d/3s3p2d] и H: [5s1p/3s1p] с применением псевдопотенциала SBK, подробная методика расчета представлена в публикации [419].

Квантово-химические расчеты, связанные с модификатором **3-PMPCl**, выполнялись с использованием пакета VASP. Классические молекулярно-динамические расчеты с полным атомным разрешением выполняли с использованием программы LAMMPS. Подробные методики расчетов представлены в публикации [416].

Квантово-химические расчеты, связанные с модификатором **TACl**, выполнялись с использованием пакета GAUSSIAN 16 с гибридным функционалом B3LYP, базисным набором 6-311++G* и поправкой на дисперсионное взаимодействие D3, подробная методика расчетов представлена в публикации [417].

2.10 Методы характеристики ПСЭ

Характеризацию устройств проводили внутри перчаточного бокса MBraun в атмосфере азота при облучении солнечным симпулятором KHS Steuernagel (Германия), спектр которого приближен к АМ 1,5G, мощностью 100 мВт/см² с использованием измерительных источников Advantest R6240A. Вольт-амперные характеристики (J-V, ВАХ) регистрировали сканированием в прямом и обратном направлениях со скоростью развертки напряжения 200 мВ/с. Плотность светового потока калибровали по кремниевому диоду с

известной спектральной чувствительностью. Установка для измерения спектров EQE включала ксеноновую лампу мощностью 300 Вт в качестве источника света и автоматический монохроматор производства LOMO Instruments (Россия). Регистрацию и обработку сигнала проводили с использованием синхронного усилителя SR510 в сочетании с оптическим прерывателем SR540 (Stanford Research Instruments, США).

Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Влияние молекулярных модификаторов на фотохимическую стабильность пленок комплексных галогенидов свинца в инертной атмосфере

3.1.1 Обоснование выбора молекулярных модификаторов

В литературе описаны примеры материалов состава $(\text{RNH}_3)_2\text{MA}_{39}\text{Pb}_{40}\text{I}_{121}$ с размерностью квази-2D, использование которых позволяет одновременно повышать стабильность и эффективность ПСЭ [420-422]. С учетом данных результатов в настоящей работе была исследована фотохимическая стабильность пленок $(\text{A})_2(\text{CSyMA}_x\text{FA}_{1-x-y})_{39}\text{Pb}_{40}\text{I}_{121}$, где **A** — условное обозначение однозарядного катиона молекулярного модификатора, вводимого в состав перовскитного полупроводника в соотношении, эквивалентному ~5 мол. % однозарядного катиона модификатора относительно ионов Pb^{2+} . Данная концентрация выбрана как оптимальная для выявления стабилизирующего эффекта модифицирующих реагентов: она достаточно высока, чтобы обеспечить выраженное влияние модификатора на свойства материала, но при этом не превышает значений, при которых, согласно литературным данным, наблюдается существенное снижение фотоэлектрических характеристик квази-2D материалов. Кроме того, такая загрузка модификатора приближенно моделирует его локальную концентрацию на поверхности пленки перовскитного полупроводника с поверхностной модификацией. В таком случае концентрация модификатора значительно выше объемной за счет локализации пассивирующих молекул на границах зерен и поверхности перовскитной фазы при формировании пассивирующего покрытия.

Для систематического исследования влияния молекулярных модификаторов на фотохимическую стабильность пленок комплексных галогенидов свинца различного катионного состава был составлен набор из 35 азотсодержащих соединений **A**¹-**A**³⁵ (Рисунок 2.1). Выбор каждого модификатора обусловлен его структурными особенностями, такими как длина и строение углеводородного радикала, наличие ароматических фрагментов, число катионных центров, присутствие гидроксильных групп или фторированных алкильных цепей, а также потенциальная способность к образованию низкоразмерных перовскитных фаз или пассивации дефектов на поверхности и границах зерен. Такой подход позволяет выявить общие закономерности между строением органического катиона и его способностью подавлять светоиндуцированную рекристаллизацию, фазовую сегрегацию и фотолиз комплексных иодоплюмбатов.

3.1.2 Стабильность модифицированных пленок MAPbI₃

Для исследования влияния набора молекулярных модификаторов на фотохимическую стабильность пленок MAPbI₃ добавки модифицирующих реагентов вводились непосредственно в раствор прекурсора MAPbI₃. Такой подход позволяет модификаторам присутствовать на всех этапах формирования пленки (зарождение, рост кристаллитов, формирование границ зерен) и, возможно, в некоторых случаях встраиваться в решетку перовскитного полупроводника или локализоваться на межзеренных границах непосредственно в момент их образования. Свежеизготовленные немодифицированные пленки MAPbI₃ были охарактеризованы методом РФА, который показал сохранение тетрагональной решетки перовскитной фазы для всех образцов. Однако в некоторых случаях модификация пленок приводила к формированию дополнительных низкоразмерных (2D) перовскитных фаз, что подтверждается появлением характерных для них рефлексов при углах $2\theta < 10^\circ$. В частности, на Рисунок 3.1 приведены рентгенограммы для немодифицированной пленки MAPbI₃ и пленок с модификаторами A¹¹, A¹², A¹³. Показано, что в случае модифицированных образцов помимо рефлексов 3D-фазы MAPbI₃ также появляются низкоинтенсивные сигналы при $2\theta = 6,7; 8,2; 9,7^\circ$.

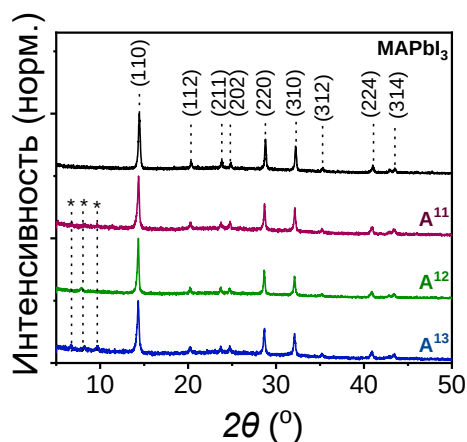


Рисунок 3.1 — Рентгенограммы для немодифицированной пленки MAPbI₃ и пленок MAPbI₃ с модификаторами A¹¹, A¹², A¹³ (сверху вниз). Символом «*» отмечены положения сигналов, соответствующих 2D-перовскитным фазам. Над сигналами 3D-фазы MAPbI₃ в скобках указаны индексы Миллера (hkl), соответствующие тетрагональной решетке с пространственной группой *I4/mcm*

В ходе облучения светом для немодифицированной пленки MAPbI₃ наблюдается снижение оптической плотности в диапазоне 700-770 нм, соответствующему краю

поглощения перовскитной фазы вследствие процессов фотолиза (Рисунок 3.1 слева). Динамика спектров поглощения данного образца 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) (Рисунок 3.1 слева). 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 MAPbI_3 принимает значение $\sim 0,25$, что свидетельствует о практически полной деградации перовскитной фазы (Рисунок 3.1 слева). Следует отметить, что $RA^{700\text{ нм}}_{1460\text{ ч}}$ для данного образца приближается к $\sim 0,1$ (Рисунок 3.2а сверху).

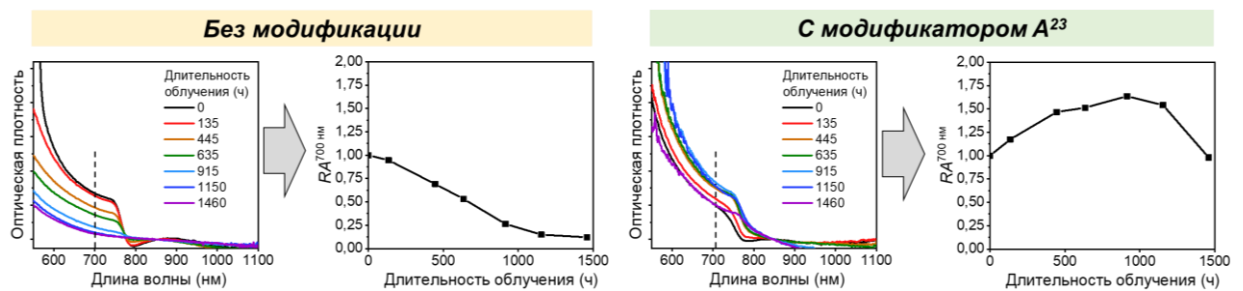


Рисунок 3.1 — Динамика спектров поглощения для пленок MAPbI_3 без модификации (слева) и с модификатором A^{23} (справа) при облучении светом, а также соответствующие графики зависимости относительной оптической плотности при 700 нм ($RA^{700\text{ нм}}$) от длительности облучения светом

Применение отдельных модификаторов (например, A^{23}) позволило значительно стабилизировать данный материал. В частности, для пленки с модификатором A^{23} наблюдается рост параметра $RA^{700\text{ нм}}$ в течение 915 ч, обусловленный светоиндуцированной рекристаллизацией материала, с последующим снижением данного параметра (Рисунок 3.1 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 (Рисунок 3.2а внизу), что указывает на высокую степень сохранности фотоактивного материала.

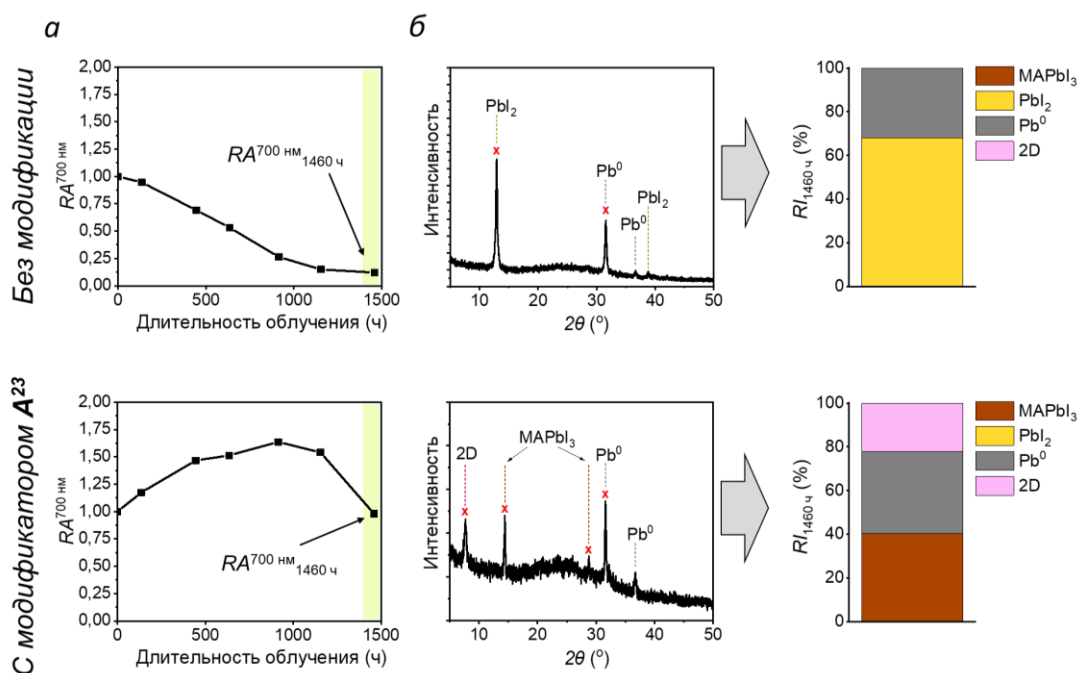


Рисунок 3.2 — а) Графики зависимости относительной оптической плотности при 700 нм ($RA^{700 \text{ nm}}$) от длительности облучения светом с указанием значения параметра $RA^{700 \text{ nm}}_{1460 \text{ ч}}$;

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 «X» на рентгенограммах отмечены рефлексы, использованные при построении диаграмм $RI_{1460 \text{ ч}}$

Фазовый состав пленок после 1460 ч облучения светом был охарактеризован методом РФА, который показал полную деградацию перовскитной фазы в случае немодифицированного $MAPbI_3$ с образованием PbI_2 и Pb^0 (Рисунок 3.2б, верхний ряд). Однако использование некоторых модификаторов позволило значительно стабилизировать данный материал. В частности, фазовый состав образца с модификатором A^{23} представляет собой частично сохраненную перовскитную фазу, Pb^0 как продукт неполного фотолиза образца, а также 2D-фазу, кристаллизация которой была спровоцирована светом (Рисунок 3.2б, нижний ряд). 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 (Рисунок 3.2б справа, Таблица 3.1):

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

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.

Таблица 3.1 — Список рефлексов, использованных при построении диаграмм $RI_{t \text{ ч}}$.

Фаза	Рефлекс	Значение $2\theta, ^\circ$	Ссылка
МАРbI ₃ (3D-фаза)	(110)	~14,4	[88]
	(220)	~28,8	[88]
PbI ₂	(001)	~12,9	[423]
Pb ⁰	(111)	~31,5-31,6	[424]
2D-фазы	все рефлексы	$\leq 10,5$	[425]

С целью исследования влияния набора модификаторов на фотохимическую стабильность пленок МАРbI₃ были проанализированы диаграммы $RI_{0 \text{ ч}}$ (Рисунок 3.3а) и $RI_{1460 \text{ ч}}$ (Рисунок 3.3б) для сравнения фазового состава образцов, а также диаграммы $RA^{700 \text{ нм}}_{1460 \text{ ч}}$ для сравнения оптических свойств пленок после 1460 ч на свету (Рисунок 3.3в).

Показано, что модификаторы **A¹¹**, **A¹⁷**, **A¹⁹-A²⁰**, **A²³**, **A²⁸** обеспечивают повышенную стабильность как фазового состава, так и оптических свойств МАРbI₃ ($RI_{1460 \text{ ч}}^{\text{МАРbI}_3} > 30\%$ и $RA^{700 \text{ нм}}_{1460 \text{ ч}} > 40\%$) (Рисунок 3.3б-в).

Кроме того, из полученных результатов были определены наименее эффективные модификаторы для материалов на основе МАРbI₃. В частности, использование солей алкиламинов (**A²-A⁵**) позволяет сохранить лишь незначительную долю перовскитной фазы и часто приводит к увеличению вклада металлического свинца на диаграммах $RI_{1460 \text{ ч}}$ (Рисунок 3.3б). Кроме того, к малоэффективным модификаторам ($RI_{1460 \text{ ч}}^{\text{МАРbI}_3} \leq 15\%$) можно гидроиодиды фторированных алкиламинов и амидина (**A⁶-A⁸**), полимерные модификаторы (**A⁹-A¹⁰**), иодиды 4-пиколиламмония (**A¹³**) и *n*-октил-4-пиридинаммония (**A¹⁴**), иодиды *N*-алкилированных 4-метилпиридинов (**A¹⁵-A¹⁶**), производных гидразина и гуанидина (**A²⁵-A²⁷**), иодидов 1-метилуротропин-1-ия (**A²⁹**), пирозин (**A³⁰**), соли тетраметиламмония (**A³¹**) и анилина (**A³⁴**) (Рисунок 3.3б).

Следует отметить, что использование иодидов 1-тетрадециламмония (**A⁴**), 1*H*,1*H*-пентадекафтороктиламмония (**A⁸**), *n*-октил-4-пиридинаммония (**A¹⁴**) и анилина (**A³⁴**) приводит к заметному ухудшению стабильности пленок МАРbI₃ уже после 635 ч воздействия света (Рисунок 3.4а-г). Предположительно, наличие длинных гидрофобных, в том числе фторированных, алкильных заместителей может провоцировать разрушение

перовскитной фазы на свету, например, вследствие миграции молекул модификатора при освещении.

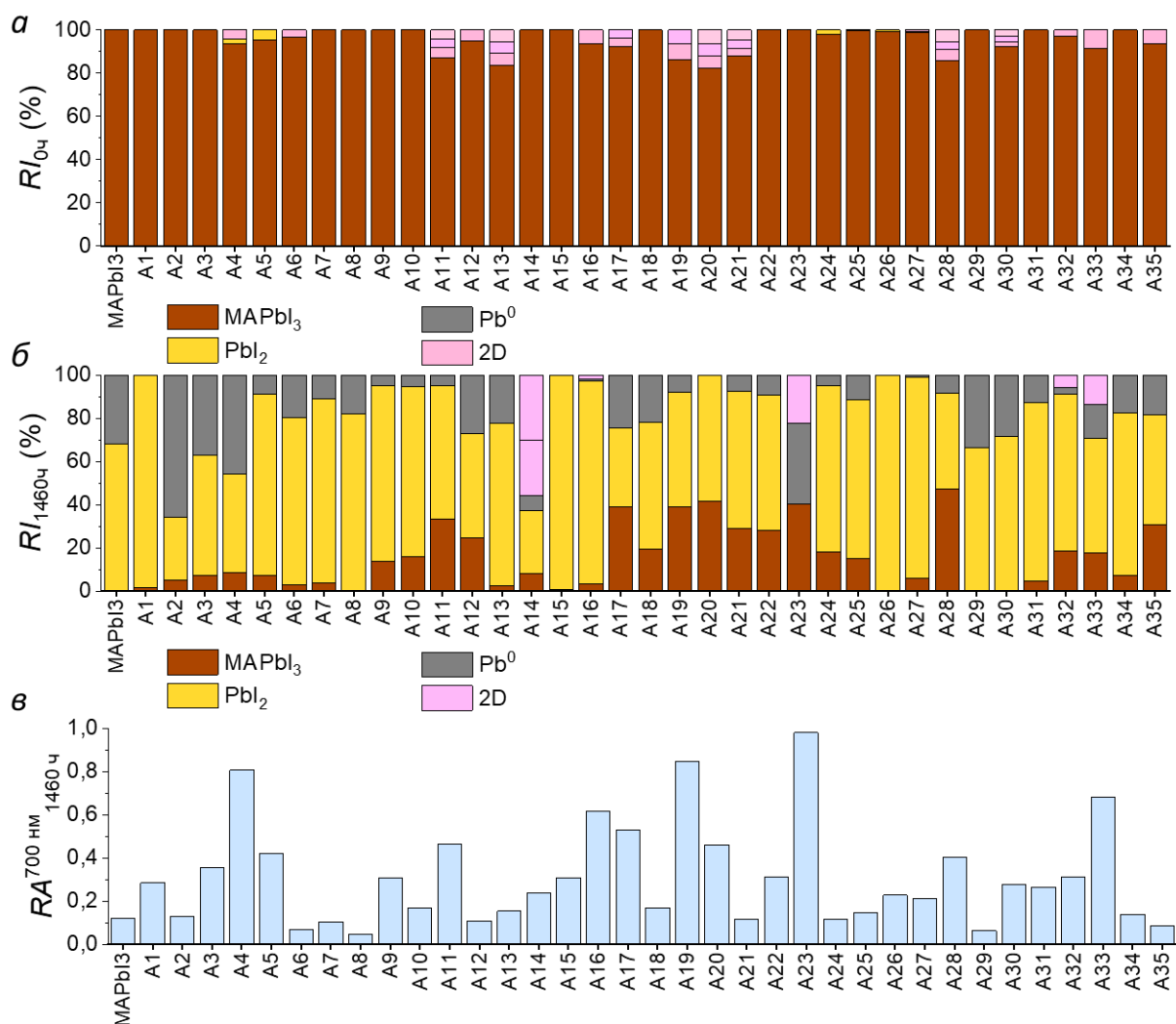


Рисунок 3.3 — а) Диаграмма $RI_{0\text{ч}}$ для оценки фазового состава пленок до облучения светом;
 б) диаграмма $RI_{1460\text{ч}}$ для оценки фазового состава пленок после 1460 ч на свету;
 в) относительная оптическая плотность пленок при 700 нм после 1460 ч облучения светом ($RA_{700\text{ нм}}^{1460\text{ ч}}$). Обозначение «MAPbI₃» соответствует немодифицированной пленке MAPbI₃, тогда как обозначение «An» соответствует модифицированной пленке MAPbI₃, где n – номер соответствующего модификатора

Примечательно, что в случае образца с модификатором **A⁴** наблюдается относительно высокое значение оптической плотности в области 600-750 нм после 355 ч на свету и далее (Рисунок 3.4а слева) вследствие повышения вклада светорассеяния, которое может быть связано с рекристаллизацией пленки, предположительно, связанной с образованием нестабильных квази-2D или 2D-фаз при облучении светом, в результате чего происходит значительная деградация морфологии образца. О процессах рекристаллизации

также свидетельствует исчезновение рефлекса (110) фазы MAPbI_3 на рентгенограмме облученного образца, тогда как рефлекс (220) MAPbI_3 сохраняется, что свидетельствует о переориентации кристаллитов (Рисунок 3.4а справа). Использование модификатора A^{14} также вызывает рекристаллизацию пленки на свету с сегрегацией 2D-фазы (Рисунок 3.3в).

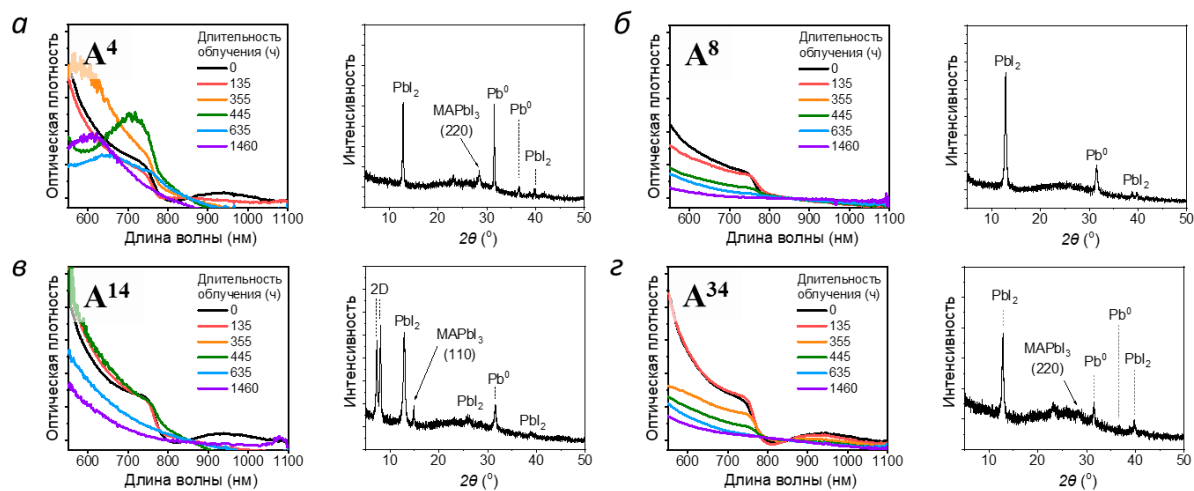


Рисунок 3.4 — Динамика спектров поглощения образцов в ходе облучения светом (слева) и рентгенограммы после 1460 ч на свету (справа) для пленок MAPbI_3 с модификаторами:

а) A^4 , б) A^8 , в) A^{14} , г) A^{34} . Спектры поглощения приведены за вычетом оптической плотности при 850 нм

Даже небольшие изменения в строении катионов модификаторов способны значительно повысить их эффективность в стабилизации пленок MAPbI_3 . Рассматривая образцы, модифицированные солями ариламинов и четвертичных аминов (A^{31} – A^{35}), можно заключить, что эффективность стабилизации пленок заметно растет при переходе от неэффективных катионов тетраметиламмония (A^{31}) и анилина (A^{34}) к катиону N,N,N -триметиланилина (A^{33}). Примечательно, что в случае применения последнего модификатора наблюдается образование 2D-фазы (Рисунок 3.3а), которая сохраняется и после облучения светом (Рисунок 3.3б), что свидетельствует о ее повышенной фотохимической стабильности. Действительно, нестабильность 2D-фаз во многом может быть связана со способностью органического катиона к депротонированию, чем могла бы быть обусловлена низкая стабильность 2D-фазы, образованной катионом анилина (A^{34}), и высокая стабильность таковой в случае N,N,N -триметиланилина (A^{33}). Кроме того, дополнительная стабилизация 2D-фазы с N,N,N -триметиланилинием (A^{33}) может быть связана с возможностью π - π -стекинговых взаимодействий между катионами, которые невозможны в случае катионов тетраметиламмония (A^{31}). При переходе от

тетраметиламмония (A^{31}) к катиону холина (A^{32}) также наблюдается рост стабилизирующего эффекта в пленках $MAPbI_3$, что, вероятно, связано с большей способностью объемных катионов холина формировать стабильные 2D-фазы (Рисунок 3.3а-б). Кроме того, повышенная эффективность модификатора A^{32} может являться следствием наличия ОН-группы в структуре катиона, способной как к формированию водородных связей с иодид-анионами решетки перовскитного материала, так и к образованию координационных взаимодействий с катионами Pb^{2+} . Аналогично, в случае иодида допамина (A^{35}), катион которого функционализирован двумя ОН-группами, наблюдается значительно более высокая стабилизирующая способность по сравнению с иодидами анилина (A^{34}) и N,N,N -триметиланилина (A^{33}) (Рисунок 3.3б).

Следует отметить, что эффективность модификаторов значительно возрастает при наличии дополнительного катионного центра, способствующего усилению связывания с решеткой перовскитного полупроводника. К примеру, применение дигидроиодида октенидина (A^{23}) позволяет сохранить значительную часть перовскитной фазы несмотря на светоиндуцированную кристаллизацию 2D-фазы (Рисунок 3.2б внизу, Рисунок 3.3б внизу, Рисунок 3.5а) [426], которая также наблюдалась в случае использования однозарядного структурного похожего модификатора A^{14} (Рисунок 3.4в).

Кроме того, использование двухзарядных катионов часто может приводить к формированию 2D-фаз со структурой Диона-Якобсона, характеризующихся большей стабильностью по сравнению с 2D-фазами Раддлсдена-Поппера, образованными однозарядными катионами. Аналогичный эффект повышения стабилизирующей способности происходит при переходе от иодида анилина (A^{34}) к дигидроиодиду 4-аминобензиламина (A^{21}) (Рисунок 3.5б).

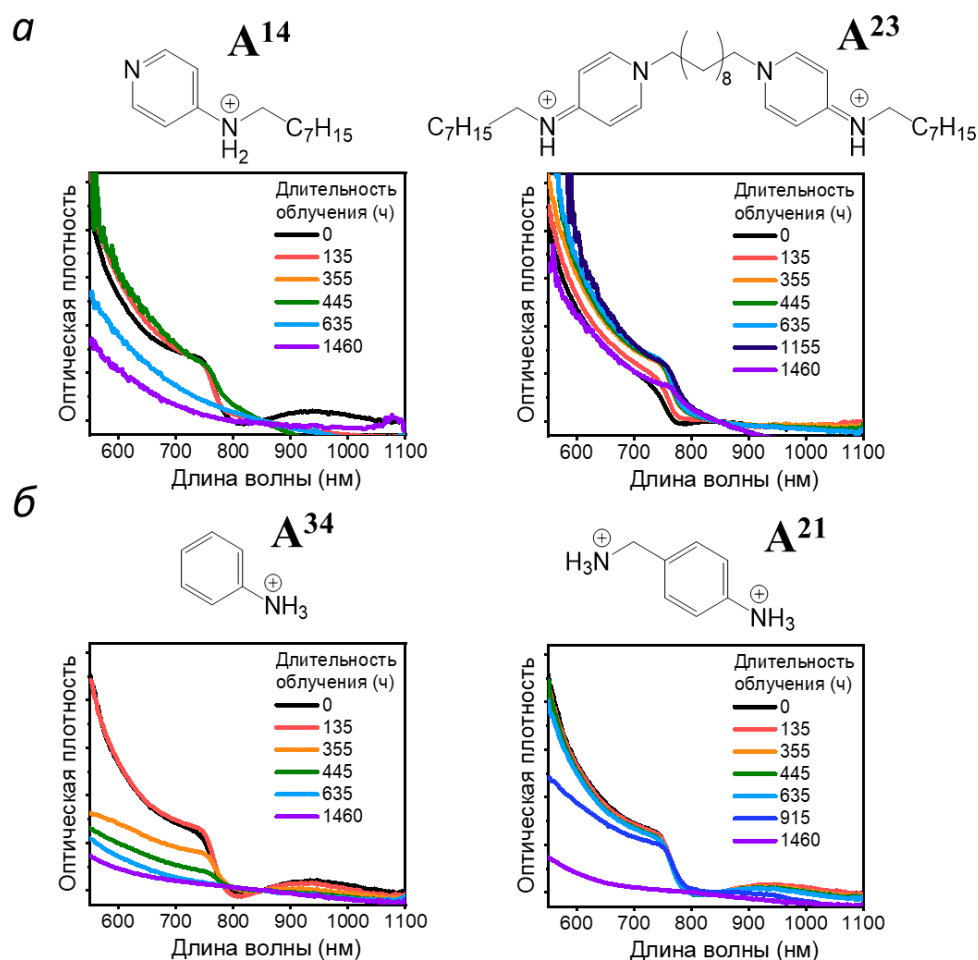


Рисунок 3.5 — Динамика спектров поглощения на свету для пленок MAPbI₃, модифицированных солями с однозарядными катионами (слева) и их аналогами с дополнительным катионным центром (справа): а) сравнение влияния A¹⁴ и A²³, б) сравнение влияния A³⁴ и A²¹. Спектры поглощения приведены за вычетом оптической плотности при 850 нм.

Поверхность пленок MAPbI₃ с модификаторами A¹⁴ и A²³ была исследована методом РФЭС (Рисунок 3.6). Было показано, что применение модификатора A²³ препятствует разложению перовскитной фазы на свету, о чем говорит сохранение положения сигнала Pb 4f_{7/2} после 1460 ч облучения. В аналогичных условиях сигнал пленки немодифицированного MAPbI₃ значительно сдвигается в область высоких энергий, что свидетельствует об образовании PbI₂ на поверхности образца. Примечательно, что модификатор A¹⁴, напротив, вызывает небольшой сдвиг сигнала Pb 4f_{7/2} в область меньших энергий, что может быть следствием кристаллизации 2D-фаз на поверхности пленки [427]. Кроме того, динамика спектров N 1s для немодифицированного MAPbI₃ свидетельствует о полном разложении катионов МА на поверхности пленки после выдерживания на свету. При использовании модификаторов A¹⁴ и A²³ на спектрах N 1s соответствующих образцов

присутствует сигнал при ~ 400 эВ, что, вероятно, является следствием присутствия катионов модификаторов на поверхности пленки как до, так и после облучения светом. Следует отметить, что в случае пленки, модифицированной реагентом A^{23} , сигнал катионов МА (~ 402 эВ) сохраняется после 1460 часов на свету. Таким образом, данные РФЭС свидетельствуют о значительном стабилизирующем действии модификатора A^{23} и полностью коррелируют с данными РФА и оптической спектроскопии. Кроме того, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что объемные катионы модификаторов A^{14} и A^{23} преимущественно локализованы на поверхности пленок $MAPbI_3$. Вероятно, 2D-фаза, образующаяся на свету в случае пленки с модификатором A^{23} , служит защитным покрытием 3D-фазы $MAPbI_3$.

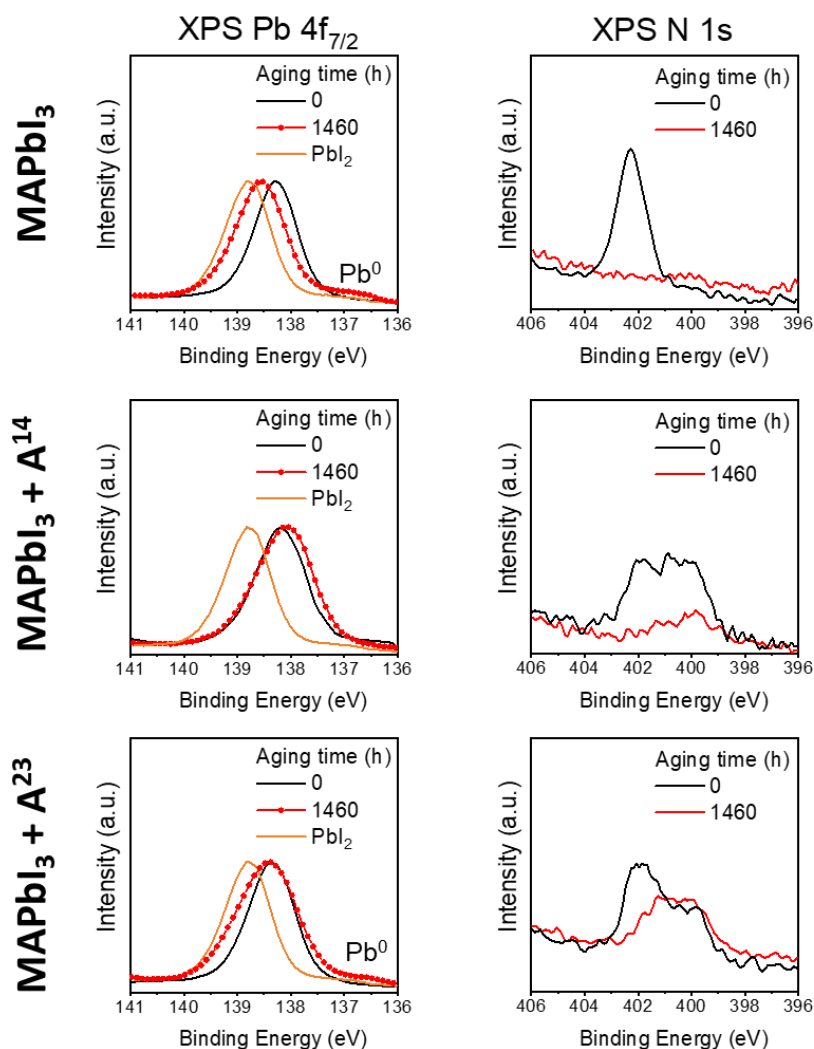


Рисунок 3.6 — Спектры РФЭС $Pb\ 4f_{7/2}$ (слева) и $N\ 1s$ (справа) для пленок немодифицированного $MAPbI_3$, а также пленок $MAPbI_3$ с модификаторами A^{14} и A^{23} (сверху вниз) до и после облучения светом в течение 1460 ч

Необлученная пленка $\text{MAPbI}_3 + \text{A}^{23}$ была исследована методом сканирующей ближнепольной ИК-Фурье спектроскопии (IR s-SNOM) для картирования молекул модификатора A^{23} на поверхности образца. Данный метод позволяет визуализировать распределение органических катионов на поверхности перовскитной пленки с пространственным разрешением порядка десятков и даже единиц нанометров [428]. Для этого излучение ИК-лазера на заданной длине волны фокусируется в области контакта зонда атомно-силового микроскопа, который выступает в роли наноантенны, усиливающей сигнал в области ближнего поля (на расстояниях, гораздо меньших чем длина волны ИК-излучения) в миллиарды раз за счет физического эффекта гигантского усиления рассеяния, вызванного плазмонным резонансом [429]. Далее полученный сигнал модулируется (по схеме псевдогетеродинамирования), это позволяет выделить амплитуду, что соответствует отражательной способности материала в заданной области под зондом АСМ, и фазу сигнала, что соответствует поглощению ИК-излучения [430] (Рисунок 3.7). Таким образом при сканировании образца можно получить карту распределения поглощения ИК-сигнала на выбранной частоте, соответствующей полосе поглощения в ИК-диапазоне интересующего соединения, с пространственным разрешением, сравнимым с радиусом закругления зонда АСМ (в данном случае около 25-35 нм).



Рисунок 3.7 — Схема получения карты отражательной способности образца и карты распределения поглощения ИК-сигнала на выбранной частоте в методе IR s-SNOM

С использованием метода IR s-SNOM было выполнено картирование оптического поглощения поверхности пленки $\text{MAPbI}_3 + \text{A}^{23}$ при характеристической частоте, соответствующей полосе поглощения молекулярного модификатора A^{23} (1186 см^{-1}) (Рисунок 3.8). Было показано, что модификатор располагается преимущественно по границам зерен пленки, что, вероятно, приводит к эффективной пассивации дефектов на

межзеренных границах пленки и является причиной повышенной фотохимической стабильности модифицированного образца.

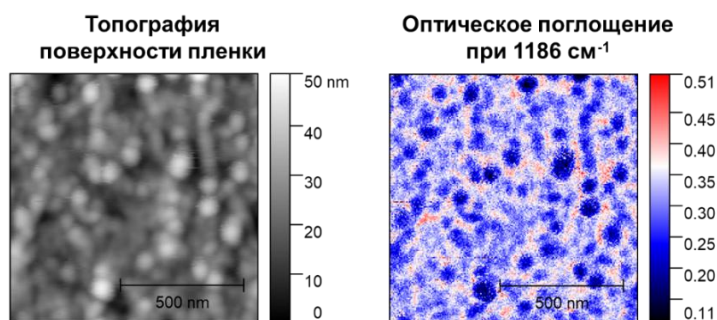


Рисунок 3.8 — Результаты картирования распределения модификатора методом IR s-SNOM для поверхности пленки $\text{MAPbI}_3+\text{A}^{23}$: топография поверхности (слева) и оптическое поглощение на частоте модификатора (1186 см^{-1} , справа)

Среди наиболее эффективных модификаторов можно также выделить другие реагенты с 2-3 катионными центрами: производные этилендиамина и пиперазина (A^{17} - A^{20} , A^{22}) (Рисунок 3.3б-в). Следует отметить, что эффективность дигидроиодидов пиперазина (A^{17}), тетраметилэтилендиамина (A^{19}) и тригидроиодида диэтилентриамин (A^{20}) выше в сравнении с дигидроиодидом нефункционализированного этилендиамина (A^{18}), что можно объяснить большей устойчивостью катионов модификаторов A^{17} и A^{19} к депротонированию и повышенным числом возможных центров связывания с решеткой MAPbI_3 для катиона модификатора A^{20} . Методом IR s-SNOM было показано, что модификатор A^{17} локализован на поверхности и границах перовскитных зерен, однако на поверхности зерен распределение модификатора является менее равномерным. В частности, имеются обедненные участки (белый и синий цвет на Рисунке 3.9а), которые соответствуют областям максимальных высот на топографическом изображении. Оптическое поглощение поверхности пленок $\text{MAPbI}_3+\text{A}^{19}$ на частоте модификатора (1148 см^{-1}) приобретает высокие значения строго на границах перовскитных зерен (Рисунок 3.9б), что свидетельствует о преимущественной локализации там модификатора. В случае пленок $\text{MAPbI}_3+\text{A}^{20}$ модификатор локализован на поверхности и границах наиболее мелких перовскитных зерен, но не покрывает крупные частицы (Рисунок 3.9в).

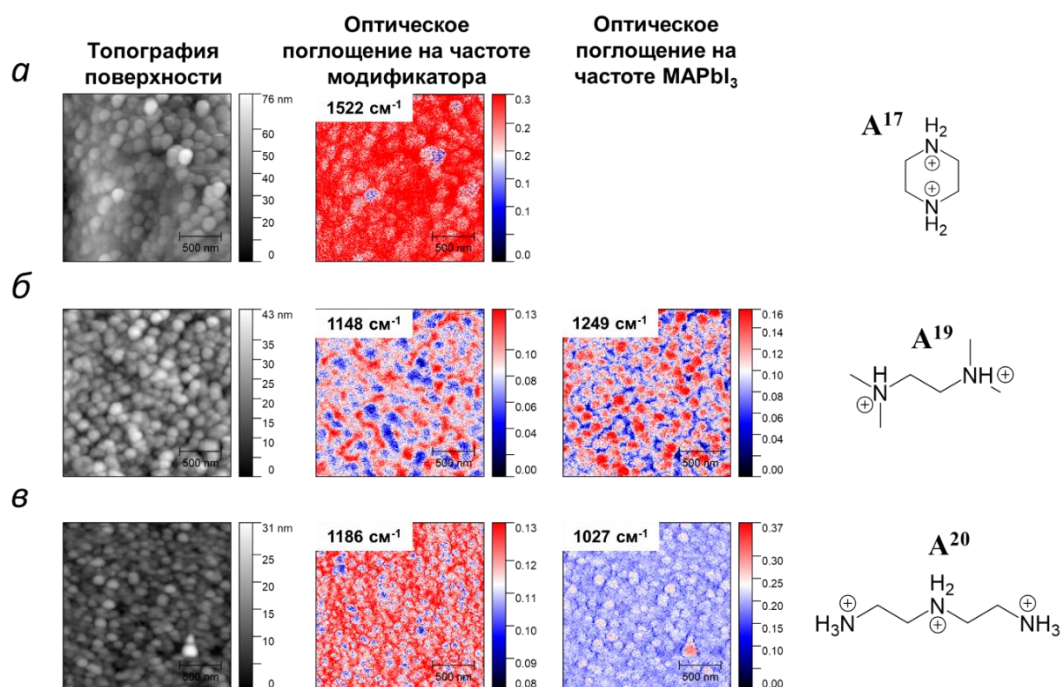


Рисунок 3.9 — Результаты картирования распределения модификаторов методом s-SNOM на поверхности пленок, закристаллизованных с добавками: а) **A¹⁷**, б) **A¹⁹**, в) **A²⁰**

В случае модификаторов на основе гидроидидов изомерных пиколиламинов (**A¹¹**-**A¹³**) наиболее эффективным является иодид 3-пиколиламмония (**A¹¹**), которому несколько уступает иодид 2-пиколиламмония (**A¹²**), тогда как иодид 4-пиколиламмония (**A¹³**) мало способствует стабилизации MAPbI₃ (Рисунок 3.3б-в). Согласно литературным данным, катион 3-(аммонийметил)пиридиния (дипротонированный аналог катиона **A¹¹**) формирует менее искаженную перовскитную решетку в 2D-фазах (с углом Pb-I-Pb ~168° между октаэдрами [PbI₆]⁴⁻) по сравнению с 4-замещенным изомером (~159°) [275]. Меньшее искажение октаэдров обычно ассоциируется с пониженной концентрацией дефектов и более высокой устойчивостью к фотолизу [431], что согласуется с более высокой стабилизирующей способностью **A¹¹** по сравнению с **A¹³**.

Методом IR s-SNOM было установлено, что оптическое поглощение поверхности пленок MAPbI₃+**A¹¹** при характеристической частоте в спектре молекулярного модификатора **A¹¹** (1343 см⁻¹) имеет приблизительно одинаково высокие значения на поверхности и границах перовскитных зерен (Рисунок 3.10). Следовательно, распределение модификатора на поверхности пленки является высокооднородным.

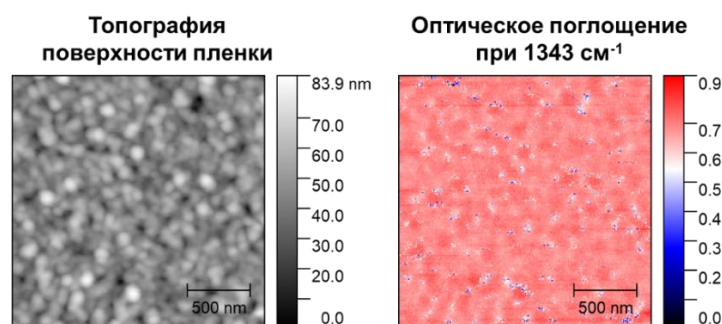


Рисунок 3.10— Результаты картирования распределения модификатора методом s-SNOM для поверхности пленки $\text{MAPbI}_3+\text{A}^{11}$: топография поверхности (слева) и оптическое поглощение на частоте модификатора A^{11} (справа)

При сравнении поведения пленок, модифицированных производными уротропина (A^{29}) и ОН-функционализированного изоуротропина (A^{28}) прослеживается лидерство последнего модификатора (Рисунок 3.3б-в). В частности, пленки $\text{MAPbI}_3+\text{A}^{28}$ продемонстрировали лишь частичный фотолиз с образованием PbI_2 , незначительного количества Pb^0 после 1460 ч на свету и сохранением некоторого количества перовскитной фазы (Рисунок 3.3б, Рисунок 3.11).

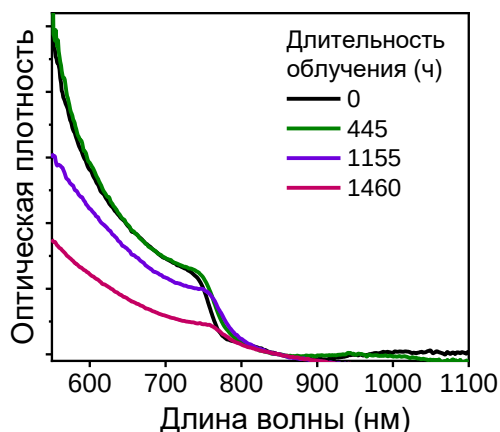


Рисунок 3.11— Динамика спектров поглощения на свету для пленок MAPbI_3 с модификатором A^{28} за вычетом оптической плотности при 850 нм

3.1.2.1 Влияние гидрохлорида 1,4,6,10-тригидрокси-3,5,7-триметил-1,4,6,10-тетраазаадамантана на свойства пленок MAPbI_3 [418]

Свойства пленок MAPbI_3 , модифицированных производным 1,4,6,10-тетраазаадамантана (изоуротропина) (A^{28}), были исследованы более детально. В частности, поверхность образцов до и после облучения была исследована методом РФЭС. Для модифицированных образцов не наблюдалось высокоэнергетических сдвигов на

спектрах Pb 4f_{7/2} и I 3d_{5/2}, обусловленных образованием PbI₂ (Рисунок 3.12а-б), что согласуется с данными оптической спектроскопии и РФА.

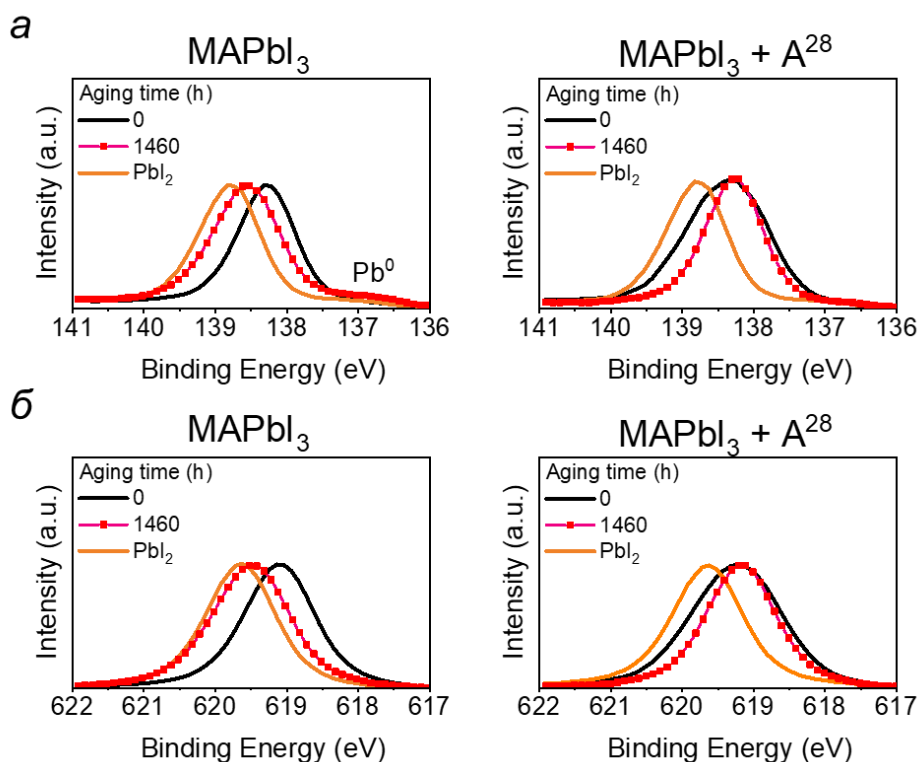


Рисунок 3.12 — Результаты измерений РФЭС для пленок немодифицированного MAPbI₃ (слева) и MAPbI₃ с модификатором A²⁸ (справа): а) спектры Pb 4f_{7/2} и б) спектры I 3d_{5/2}

Следует отметить, что полоса Pb 4f_{7/2} на спектре необлученной пленки MAPbI₃+A²⁸ смещена примерно на 0,1 эВ в область более высоких энергий относительно положения полосы Pb 4f_{7/2} для немодифицированного MAPbI₃ (Рисунок 3.13а). Данное наблюдение подтверждает существование координационных взаимодействий катионов Pb²⁺ перовскитной фазы с модификатором A²⁸. Предположительно, катионы реагента A²⁸ эффективно взаимодействуют с окружающими ионами в перовскитном каркасе, включая образование водородных связей как с иодид-анионами, так и с катионами МА. Эта гипотеза подтверждается тем фактом, что полоса N 1s в РФЭС спектре необлученного образца с модификатором A²⁸ становится значительно шире и смещается в сторону низких энергий примерно на 0,3 эВ по сравнению со спектром пленки немодифицированного MAPbI₃ (Рисунок 3.13б).

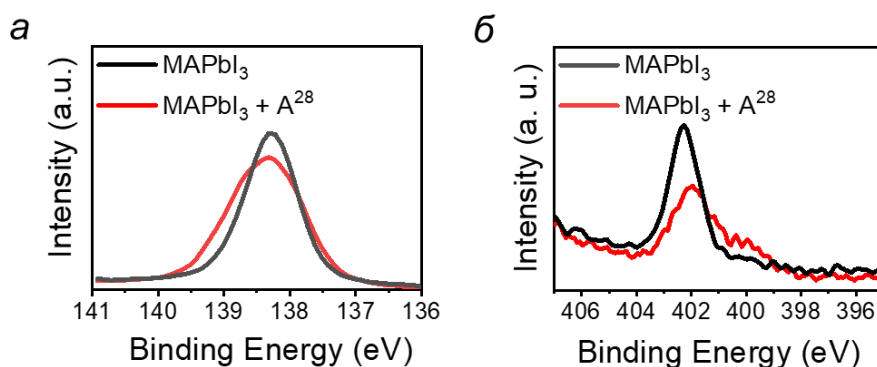


Рисунок 3.13 — Сравнение спектров РФЭС а) Pb 4f_{7/2} и б) N 1s для пленок немодифицированного MAPbI₃ и MAPbI₃ с модификатором A²⁸

Наблюдаемый эффект стабилизации перовскитного материала может быть связан с пассивацией дефектов, локализованных преимущественно на границах зерен. Вклад безызлучательной рекомбинации, обусловленной ловушками, определяется путём анализа зависимости интенсивности фотолюминесценции (PL) от мощности возбуждающего пучка (Laser Power) [432]. Данные эксперименты показали, что введение модификатора A²⁸ уменьшило наклон (S) зависимости log(PL) от log(Laser Power) с 1,25 до 1,13 (Рисунок 3.14), что согласуется со значительным снижением концентрации ловушек. Следует подчеркнуть, что для перовскитных пленок со значением S = 1,13 бимолекулярный путь рекомбинации зарядов сильно доминирует над рекомбинацией, обусловленной ловушками. Подавление безызлучательной рекомбинации в пленках напрямую приводит к повышению их фотостабильности.

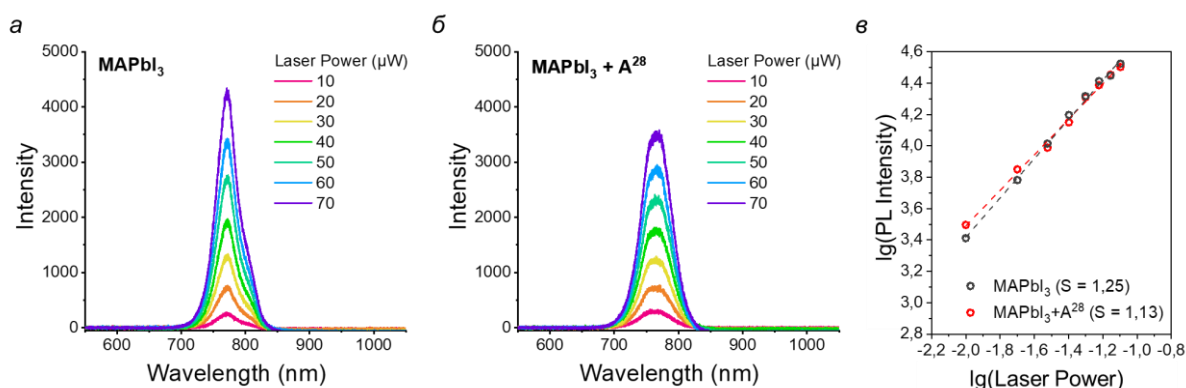


Рисунок 3.14 — Динамика спектров фотолюминесценции пленок с увеличением мощности лазера для а) немодифицированного MAPbI₃ и б) MAPbI₃ с модификатором A²⁸. (c) Двойная логарифмическая зависимость интенсивности ФЛ от мощности лазера использовалась для получения значения характеристического наклона (S).

Полученные результаты согласуются с предположением о преимущественной локализации объемных катионов A^{28} на поверхности перовскитных зерен и по их границам, что обеспечивает пассивацию дефектов и эффективное покрытие поверхности с подавлением выделения летучих продуктов разложения перовскитной фазы.

Таким образом, в ходе систематического исследования влияния набора молекулярных модификаторов на фотохимическую стабильность пленок MAPbI₃ было установлено, что наибольшую стабильность обеспечивают модификаторы с дополнительными катионными центрами (A^{17} - A^{23}), гидроиодиды 2- и 3-пиколиламинов (A^{11} - A^{12}), а также некоторые модификаторы, функционализированные гидроксильными группами (A^{28} , A^{35}). Общими характеристиками стабилизирующих модификаторов являются способность формировать стабильные 2D-перовскитные фазы и/или эффективно пассивировать дефекты на межзеренных границах пленки MAPbI₃. Полученные результаты свидетельствуют о важной роли структурных особенностей органических катионов модификаторов в стабилизации перовскитных материалов. На основе полученных результатов был разработан и запатентован ряд модификаторов на основе производных пиридина для использования в перовскитных солнечных элементах (патент РФ № 2812168) [433].

3.1.3 Стабильность модифицированных пленок FAPbI₃

Перовскитным полупроводникам с большим содержанием катионов FA свойственна светоиндуцированная рекристаллизация пленок, сопровождающаяся значительным ухудшением морфологии [104]. Во время данного процесса происходит разупорядочение перовскитных зерен, неравномерное образование более крупных зерен из мелких, а также возникновение полостей на поверхности и в объеме пленки. В результате рекристаллизации пленок повышается площадь межзеренных границ, вследствие чего возрастает концентрация дефектов в материале, что способствует ускоренному разложению перовскитной фазы.

Так, в случае немодифицированного FAPbI₃ наблюдается рекристаллизация пленок, сопровождающаяся увеличением оптической плотности на всем диапазоне длин волн в течение 1000 ч на свету (Рисунок 3.15а), которая усиливается после 2000 ч и далее. Следует отметить, что на эффекты светорассеяния главным образом указывает рост оптической плотности за пределами поглощения перовскитного полупроводника (в области 850-1100 нм), что свидетельствует о сильнейшей деградации морфологии пленки. Данные РФА для пленок немодифицированного FAPbI₃ после 20000 ч на свету указывают на частичный

фотолиз материала с образованием PbI_2 (Рисунок 3.15б), при этом кубическая решетка фотоактивной фазы FAPbI_3 сохраняется.

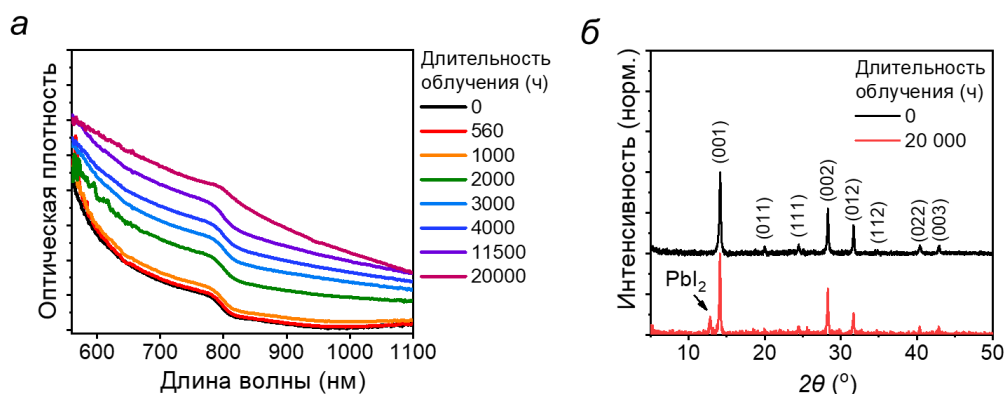


Рисунок 3.15 — а) Динамика спектров поглощения немодифицированной пленки FAPbI_3 при облучении светом, б) сравнение рентгенограмм пленки FAPbI_3 до и после 20000 ч на свету. Над рефлексами фазы FAPbI_3 в скобках указаны индексы Миллера (hkl), соответствующие кубической решетке с пространственной группой $Pm\bar{3}m$

Для модификации пленок FAPbI_3 была выбрана стратегия нанесения растворов модификаторов на поверхность уже закристаллизованных пленок — нанесение пассивирующих покрытий (метод пост-обработки), поскольку вмешательство в процесс кристаллизации данного материала может приводить к нежелательному фазовому переходу между фотоактивной (черной) кубической фазой $\alpha\text{-FAPbI}_3$ и нефотоактивной (желтой) гексагональной фазой $\delta\text{-FAPbI}_3$. С целью исследования влияния набора пассиваторов на оптические свойства пленок FAPbI_3 при облучении светом были проанализированы диаграммы относительной оптической плотности образцов после 20000 ч на свету (Рисунок 3.16а-б). Значение $RA^{x \text{ нм}}_{20\,000 \text{ ч}}$ рассчитывается по формуле:

$$RA^{x \text{ нм}}_{20\,000 \text{ ч}} = \frac{A^{x \text{ нм}}_{20\,000 \text{ ч}} - A^{1050 \text{ нм}}_{20\,000 \text{ ч}}}{A^{x \text{ нм}}_{0 \text{ ч}} - A^{1050 \text{ нм}}_{0 \text{ ч}}}$$

где числитель дроби соответствует оптической плотности пленки при $x \text{ нм}$ ($x=600$ или 700) после 20000 ч на свету ($A^{x \text{ нм}}_{20\,000 \text{ ч}}$) за вычетом оптической плотности при 1050 нм ($A^{1050 \text{ нм}}_{20\,000 \text{ ч}}$) для учета фактора светорассеяния, а знаменатель равен аналогичному выражению для необлученной пленки.

Для сравнения фазового состава образцов после облучения светом был проведен анализ диаграмм $RI_{20\,000 \text{ ч}}$ аналогично описанному выше для материалов на основе MAPbI_3 (Рисунок 3.16в, Таблица 3.2).

Таблица 3.2 — Список рефлексов, которые используются при построении диаграмм $RI_{20\ 000\ ч}$ для образцов модифицированного $FAPbI_3$

Фаза	Рефлекс	Значение $2\theta, ^\circ$
$FAPbI_3$ (α -фаза)	(001)	$\sim 14,1-14,2$
	(002)	$\sim 28,2-28,3$
PbI_2	(001)	$\sim 12,9$
Pb^0	(111)	$\sim 31,5-31,6$
2D-фазы	все рефлексы	$\leq 10,5$

В частности, было показано, что применение пассиваторов A^{16} , A^{32} - A^{33} провоцирует ускоренную деградацию пленок $FAPbI_3$, о чем можно судить по низким значениям (<1) параметров $RA^{600\ нм}_{20\ 000\ ч}$ и $RA^{700\ нм}_{20\ 000\ ч}$ (Рисунок 3.16а-б). Действительно, результаты РФА соответствующих пленок показали значительную деградацию перовскитной фазы с образованием большого количества PbI_2 и сохранением относительно небольшой части перовскитной фазы в случае A^{16} и A^{32} , а также полный фотолиз перовскитной фазы образца с пассиватором A^{33} (Рисунок 3.16в). Кроме того, сравнительно невысокую стабильность продемонстрировали пленки $FAPbI_3$, пассивированные с модификаторами A^6 и A^{10} , на что указывает снижение относительной оптической плотности ($RA < 1$) пленок при 600 нм (Рисунок 3.16а), а также данные РФА (Рисунок 3.16в).

Исходя из результатов данного эксперимента можно заключить, что гидроиодиды изомерных пиколиламинов (A^{11} - A^{13}) являются высокоперспективными пассиваторами для материалов на основе $FAPbI_3$, поскольку они не только блокируют светоиндуцированную рекристаллизацию данного материала (Рисунок 3.16а-б), но и позволяют подавить фотолиз перовскитной фазы (Рисунок 3.16в). Кроме того, высокую стабильность продемонстрировали образцы $FAPbI_3$, пассивированные модификаторами с двумя или тремя катионными центрами (A^{17} , A^{20} , A^{23}) (Рисунок 3.16а-в), среди них наиболее выраженный стабилизирующий эффект показал модификатор A^{20} с трехзарядным катионом.

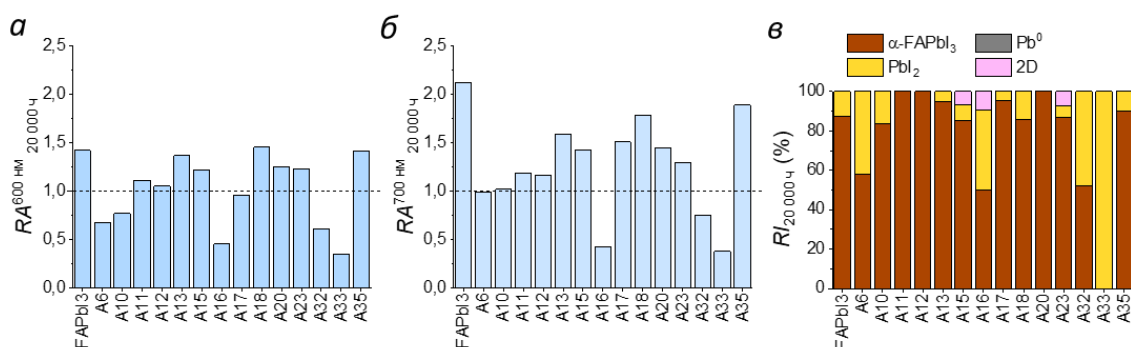


Рисунок 3.16 — Относительная оптическая плотность пленок после 20 000 ч облучения светом при а) 600 нм и б) 700 нм; в) диаграмма $RI_{20\,000\text{ ч}}$ для оценки фазового состава пленок после 20 000 ч на свету. Обозначение «FAPbI₃» соответствует немодифицированной пленке FAPbI₃, тогда как обозначение «An» соответствует пассивированной пленке, где n – номер соответствующего модификатора

Следует отметить, что, согласно данным оптической спектроскопии, модификаторы A¹⁵ и A¹⁸ также характеризуются высоким стабилизирующим действием вплоть до 11 500 ч выдерживания пассивированных пленок FAPbI₃ на свету (Рисунок 3.17 а-б), однако после 20 000 ч на свету их стабилизирующее действие ослабевает.

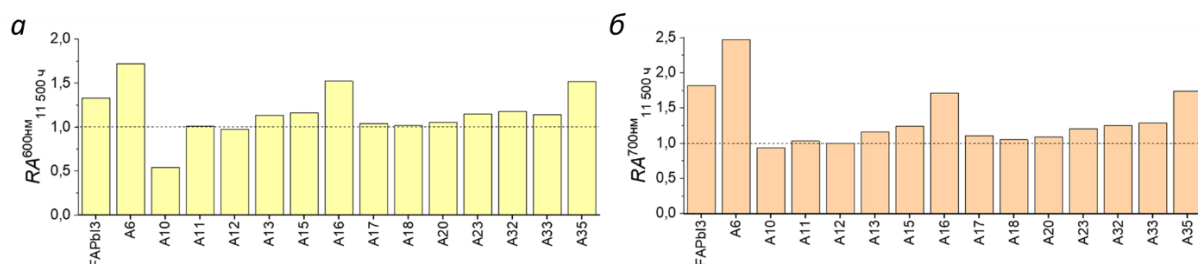


Рисунок 3.17 — Относительная оптическая плотность контрольной пленки и пленок FAPbI₃ с модификаторами после 11 500 ч облучения светом при а) 600 нм и б) 700 нм.

Таким образом, проведенное исследование показало, что закономерности, установленные ранее для стабилизации пленок MAPbI₃, во многом справедливы и для материалов на основе FAPbI₃.

3.1.4 Стабильность модифицированных пленок (Cs_{0,12}FA_{0,88})PbI₃

Смешаннокатионные материалы (Cs_xFA_{1-x})PbI₃ ($x = 0,05-0,20$) интересны с точки зрения повышенной фотохимической стабильности относительно материалов на основе MAPbI₃, а также возможностью низкотемпературной обработки (100-120°C), поскольку введение катионов Cs⁺ значительно стабилизирует черную фотоактивную фазу

перовскитного полупроводника и препятствует образованию δ -FAPbI₃ [434]. Однако, как было упомянуто ранее, FA-содержащие перовскитные материалы подвержены фотоиндуцированной рекристаллизации пленок.

В частности, пленки состава (Cs_{0,12}FA_{0,88})PbI₃, используемые в данной работе в качестве модельной системы, показали увеличение оптической плотности во всем диапазоне длин волн уже через 90 ч на свету, которое усиливалось вплоть до 2500 ч облучения (Рисунок 3.18а). Спустя 10000 ч воздействия света наблюдается снижение оптической плотности в диапазоне поглощения перовскитной фазы (до 800 нм), что свидетельствует о частичном фотолизе перовскитной фазы (Рисунок 3.18а). После 29000 ч на свету спектр поглощения пленки принял бесформенный вид (Рисунок 3.18а), что указывает, как минимум, на значительную деградацию морфологии образца. Данные РФА для пленок после 29000 ч на свету показали частичное разрушение перовскитной фазы с образованием PbI₂ в качестве продукта фотолиза (Рисунок 3.18б). Еще одним механизмом деградации данного материала на свету является фазовая сегрегация: потеря химической однородности пленки и образование отдельных доменов, соответствующих α -FAPbI₃ и нефотоактивной желтой фазе δ -CsPbI₃. Так, на рентгенограмме пленки после воздействия света присутствуют низкоинтенсивные рефлексы фазы орторомбической (*Pbnm*) фазы δ -CsPbI₃: (101), (102) и (122) при значениях 2θ , равных 9,9; 13,2; 27,2° соответственно [435] (Рисунок 3.18б). Кроме того, на сегрегацию фазы α -FAPbI₃ косвенно указывает небольшое смещение (на ~0,1°) рефлексов перовскитной фазы в область малых углов [131, 436] (Рисунок 3.18б).

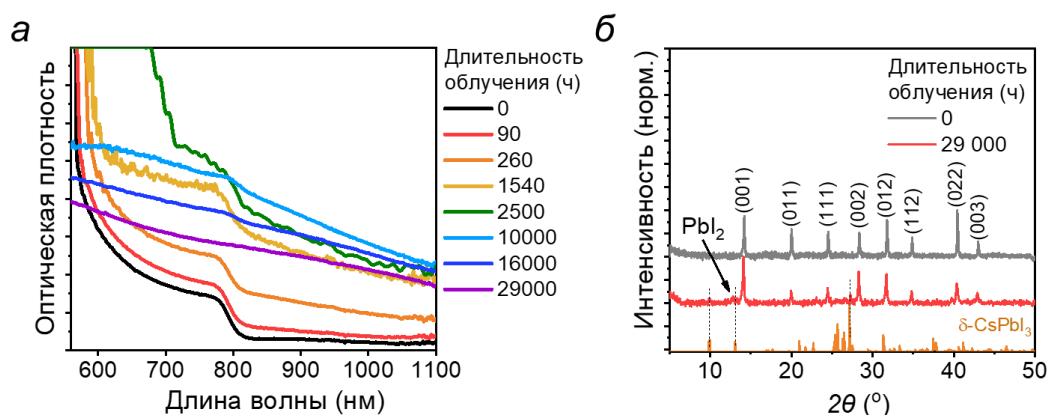


Рисунок 3.18 — а) Динамика спектров поглощения немодифицированной пленки (Cs_{0,12}FA_{0,88})PbI₃ при облучении светом, б) сравнение рентгенограмм пленки (Cs_{0,12}FA_{0,88})PbI₃ до и после 29000 ч на свету и рентгенограммы для орторомбической (*Pbnm*) фазы δ -CsPbI₃. Над рефлексами фазы (Cs_xFA_{1-x})PbI₃ в скобках указаны индексы Миллера (*hkl*), соответствующие кубической решетке с пространственной группой *Pm* $\bar{3}$ *m*

Для исследования влияния молекулярных модификаторов на фотохимическую стабильность пленок $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$ модифицирующие реагенты $\text{A}^1\text{-A}^{35}$ вводились непосредственно в раствор прекурсора перовскитного материала. В большинстве случаев результаты оптической спектроскопии показали значительное повышение стабильности оптических свойств пленок спустя 10 000 ч воздействия света. В частности, это справедливо для образцов с модификаторами $\text{A}^9\text{-A}^{25}$, $\text{A}^{27}\text{-A}^{30}$, $\text{A}^{32}\text{-A}^{33}$, A^{35} , поскольку значения относительной оптической плотности ($RA_{10\,000\text{ ч}}$) при 600 и 700 нм для соответствующих пленок после 10000 ч на свету остаются близкими к 1 (Рисунок 3.19а-б).

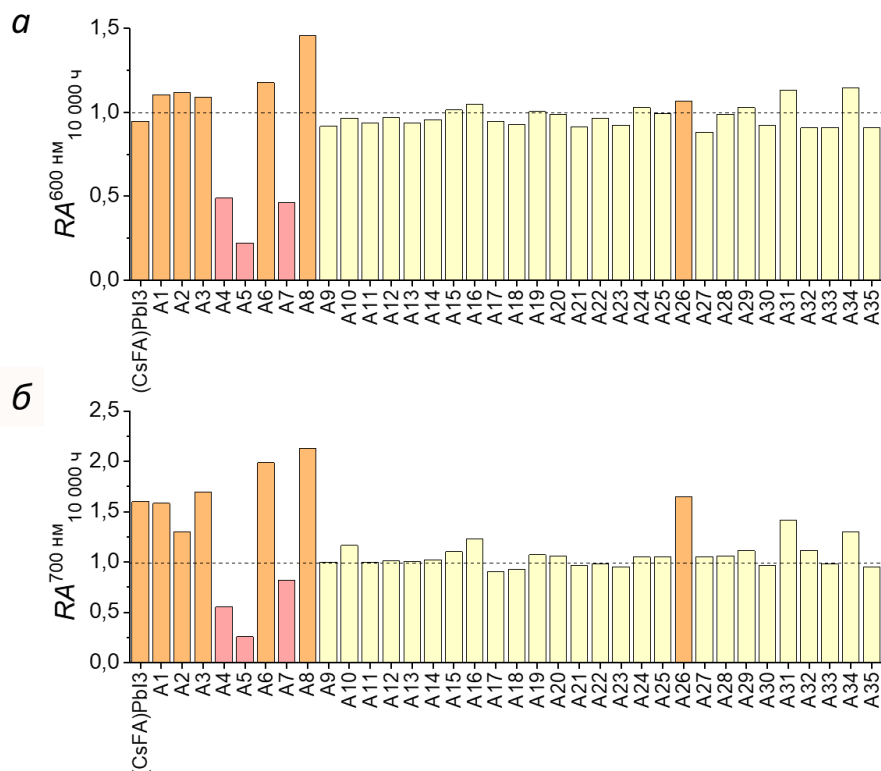


Рисунок 3.19 — а) Относительная оптическая плотность пленок после 10 000 ч облучения светом при а) 600 нм и б) 700 нм. Обозначение «(CsFA)PbI₃» соответствует немодифицированной пленке $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$, тогда как обозначение «A_n» соответствует модифицированной пленке, где n – номер соответствующего модификатора. Оранжевым и розовым цветом показаны образцы с наименьшей стабильностью. Значения $RA_{t\text{ ч}}^{x\text{ нм}}$ рассчитывались аналогично таковым для материалов на основе FAPbI_3 (см. раздел 3.1.3).

Однако применение некоторых модификаторов, таких как гидроиодиды алкиламинов A^4 и A^5 , иодид фторированного бутиламмония (A^7), способствовало значительному снижению относительной оптической плотности пленок после 10000 ч на свету, что может быть следствием как фотолиза перовскитной фазы, так и значительной деградации морфологии пленки. Также среди наименее эффективных модификаторов

можно выделить другие гидроиодиды алкиламинов (**A¹-A³**), гидроиодиды фторированных октиламина и амидина (**A⁶, A⁸**), иодид гуанидиния (**A²⁶**).

Следует отметить, что после 29 000 ч выдерживания на свету наблюдается существенная деградация оптических свойств примерно для трети модифицированных образцов (Рисунок 3.20а-б). В частности, низкую относительную оптическую плотность при 600 и 700 нм, помимо немодифицированного (Cs_{0,12}FA_{0,88})PbI₃ и образцов с модификаторами **A⁴, A⁵, A⁷**, продемонстрировали пленки с модификаторами **A¹¹, A¹⁶, A³³, A¹⁸, A²³, A¹⁷ и A²²**.

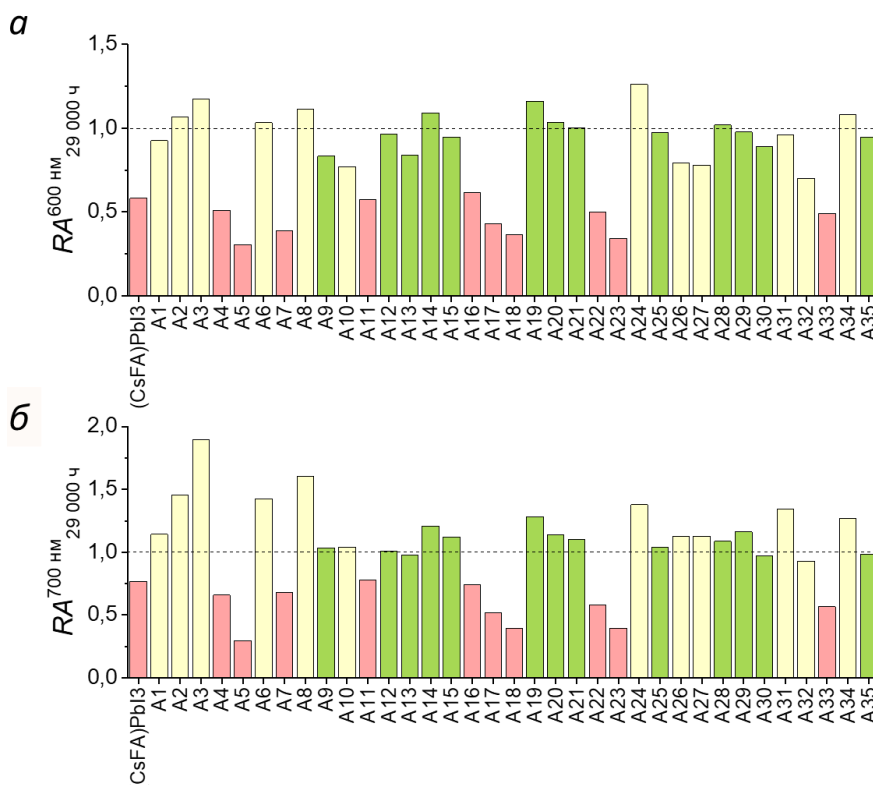


Рисунок 3.20 — а) Относительная оптическая плотность пленок после 29 000 ч облучения светом при а) 600 нм и б) 700 нм. Обозначение «(CsFA)PbI₃» соответствует немодифицированной пленке (Cs_{0,12}FA_{0,88})PbI₃, тогда как обозначение «A_n» соответствует модифицированной пленке, где n – номер соответствующего модификатора. Розовым и зеленым цветом показаны образцы с наименьшей и наилучшей стабильностью оптических свойств соответственно

Высокую степень сохранения оптических свойств показали пленки, модифицированные некоторыми производными пиридина: **A⁹, A¹²-A¹³, A¹⁴, A¹⁵**. Кроме того, среди модификаторов-лидеров можно выделить также дигидроиодиды *N,N,N',N'*-тетраметилированного производного этилендиамина (**A¹⁹**), 4-аминобензиламина (**A²¹**); тригидроиодид диэтилентриамин (**A²⁰**), иодид гидразиния (**A²⁵**), производные уротропина и изоуротропина (**A²⁸-A²⁹**), пиазин (**A³⁰**) и иодид допаминия (**A³⁵**). Таким

образом, было показано, что введение молекулярных модификаторов в пленки $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$ способно подавить светоиндуцированную рекристаллизацию данного материала на протяжении десятков тысяч часов на свету.

Разумеется, для полной оценки фотохимической стабильности пленок требуется оценка не только их оптических свойств, но и фазового состава. Для сравнения фазового состава образцов до и после облучения светом был проведен анализ диаграмм $RI_{29\,000\text{ ч}}$ аналогично описанному выше для материалов на основе FAPbI_3 с допущением образования нефотоактивных фаз $\delta\text{-CsPbI}_3$ и $\delta\text{-FAPbI}_3$ (Рисунок 3.16а-б, Таблица 3.3).

Таблица 3.3 — Список рефлексов, которые используются при построении диаграмм $RI_{t\text{ ч}}$ для образцов модифицированного $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$

Фаза	Рефлекс	Значение 2θ , °
$(\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x})\text{PbI}_3$	(001)	~14,2-14,3
	(002)	~28,4-28,5
PbI_2	(001)	~12,9
Pb^0	(111)	~31,5-31,6
$\delta\text{-CsPbI}_3$	(101)	~9,8-10,2
$\delta\text{-FAPbI}_3$	(010)	~11,6-12,1
2D-фазы	все рефлексy	$\leq 10,5$

Так, согласно результатам РФА, применение модификаторов на основе иодидов алкиламинов (**A¹**-**A⁵**) затрудняет кристаллизацию перовскитных пленок и приводит к формированию нефотоактивной фазы $\delta\text{-FAPbI}_3$, о чем свидетельствует появление рефлексов при $2\theta \sim 11,6\text{-}12,1^\circ$ (Рисунок 3.21а) [437]. Примечательно, что содержание нефотоактивной фазы наиболее высоко в случае образцов с модификаторами **A²**-**A⁵** (гидроиодиды длинноцепочечных алкиламинов, $C > 8$). Интересно, что после 29000 ч на свету пленки с модификаторами **A²**-**A⁵** подвергаются фазовой сегрегации с формированием фазы $\delta\text{-CsPbI}_3$ и существенному фотолизу с образованием PbI_2 и в половине случаев Pb^0 без каких-либо следов остаточной фотоактивной фазы $(\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x})\text{PbI}_3$. Следует отметить, что пленки с модификатором **A¹** (иодид *n*-бутиламмония) продемонстрировали сохранение и значительное увеличение вклада фотоактивной фазы $(\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x})\text{PbI}_3$ после облучения светом несмотря на частичный распад перовскитной фазы с образованием PbI_2 и Pb^0 . Таким

образом, наличие длинной алкильной цепи в структуре катиона модификатора оказывает негативное влияние на стабильность материала $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$.

К модификаторам, препятствующим эффективной кристаллизации фотоактивной фазы $(\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x})\text{PbI}_3$, помимо гидроидридов алкиламинов (**A¹-A⁵**), относятся некоторые модификаторы с многозарядными катионами (2 и более) (**A¹⁷-A¹⁸**, **A²¹-A²²**, **A²⁴**), а также производные гуанидина (**A²⁶-A²⁷**). Об этом можно заключить исходя из увеличения доли $\delta\text{-FAPbI}_3$ (~40% и выше) на диаграммах $RI_{0\text{ ч}}$ для соответствующих образцов (Рисунок 3.21а). Следует отметить, что использование солей *N,N,N',N'*-тетраметилированного этилендиамина (**A¹⁹**) и диэтилентриамина (**A²⁰**) значительно снижает вклад желтой фазы $\delta\text{-FAPbI}_3$ в сравнении с солью незамещенного этилендиамина (**A¹⁸**) (Рисунок 3.21а). Вероятно, присутствие значительного количества δ -фазы в исходных пленках является одной из основных причин их ускоренной деградации при освещении (Рисунок 3.21б).

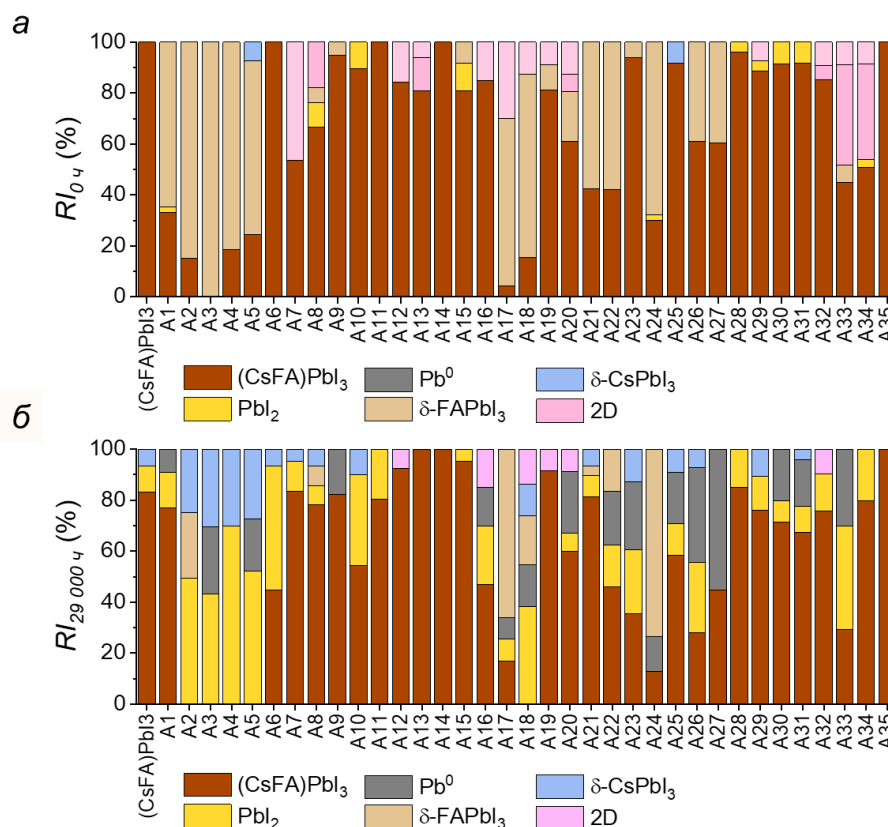


Рисунок 3.21 — а) Диаграммы $RI_{0\text{ ч}}$ и б) $RI_{29\,000\text{ ч}}$ для оценки фазового состава пленок до и после 29000 ч на свету соответственно. Обозначение «CsFAPbI₃» на нижней оси соответствует немодифицированной пленке $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$, обозначение «An» соответствует модифицированным пленкам, где n – номер соответствующего модификатора

Кроме того, введение гидроиодидов фторированных алкиламинов и амидина (A^6 - A^8) практически не приводит к образованию δ -FAPbI₃ в исходных пленках, но провоцирует кристаллизацию 2D-фаз при применении алкиламмониевых модификаторов данной группы (A^7 - A^8). После 29000 ч выдерживания на свету фазовый состав таких пленок представлял собой смесь фотоактивной фазы (Cs_xFA_{1-x})PbI₃, желтой фазы δ -CsPbI₃ и незначительного количества δ -FAPbI₃ в случае образца с A^8 , однако следов кристаллического Pb⁰ обнаружено не было.

Тем не менее, многие другие молекулярные модификаторы из предложенного набора провоцируют не только накопление PbI₂ и δ -CsPbI₃ после 29000 ч на свету, но и кристаллизацию фазы Pb⁰ (Рисунок 3.21б). Среди модификаторов, подавляющих сегрегацию фазы δ -CsPbI₃ и не вызывающих образование Pb⁰, можно выделить соли 3-пиколиламина (A^{11}), ОН-функционализированного изоуротропина (A^{28}), холина (A^{32}) и анилина (A^{34}).

С точки зрения максимального повышения фазовой стабильности пленок (Cs_{0,12}FA_{0,88})PbI₃ наиболее эффективными модификаторами, минимизирующими как сегрегацию фазы δ -CsPbI₃, так и образование других продуктов деградации перовскитного полупроводника на свету, являются некоторые производные пиридина: A^{12} - A^{15} . Кроме того, заметно высокую фазовую стабильность показали пленки с модификаторами A^{19} и A^{35} . Следует отметить, что те же самые модификаторы были эффективны в подавлении светоиндуцированной рекристаллизации пленок (Cs_{0,12}FA_{0,88})PbI₃.

Таким образом, рационально подобранные модификаторы позволяют не только подавить светоиндуцированную рекристаллизацию пленок (Cs_{0,12}FA_{0,88})PbI₃, но и значительно повысить фазовую стабильность данного материала.

3.1.4.1 Исследование свойств пленок (Cs_{0,12}FA_{0,88})PbI₃,

модифицированных гидроиодидом допамина

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), спустя 20000 ч облучения светом происходит существенная деградация морфологии пленок немодифицированного (Cs_{0,12}FA_{0,88})PbI₃ вследствие процессов рекристаллизации, что проявляется в образовании крупных спекшихся частиц неправильной формы, разделенных глубокими полостями (Рисунок 3.22а, верхний ряд). Показано, что использование иодида допамина (A^{35}) в качестве молекулярного модификатора в значительной степени стабилизирует морфологию пленки, полностью блокируя образование крупных агломератов и полостей (Рисунок 3.22а, нижний ряд).

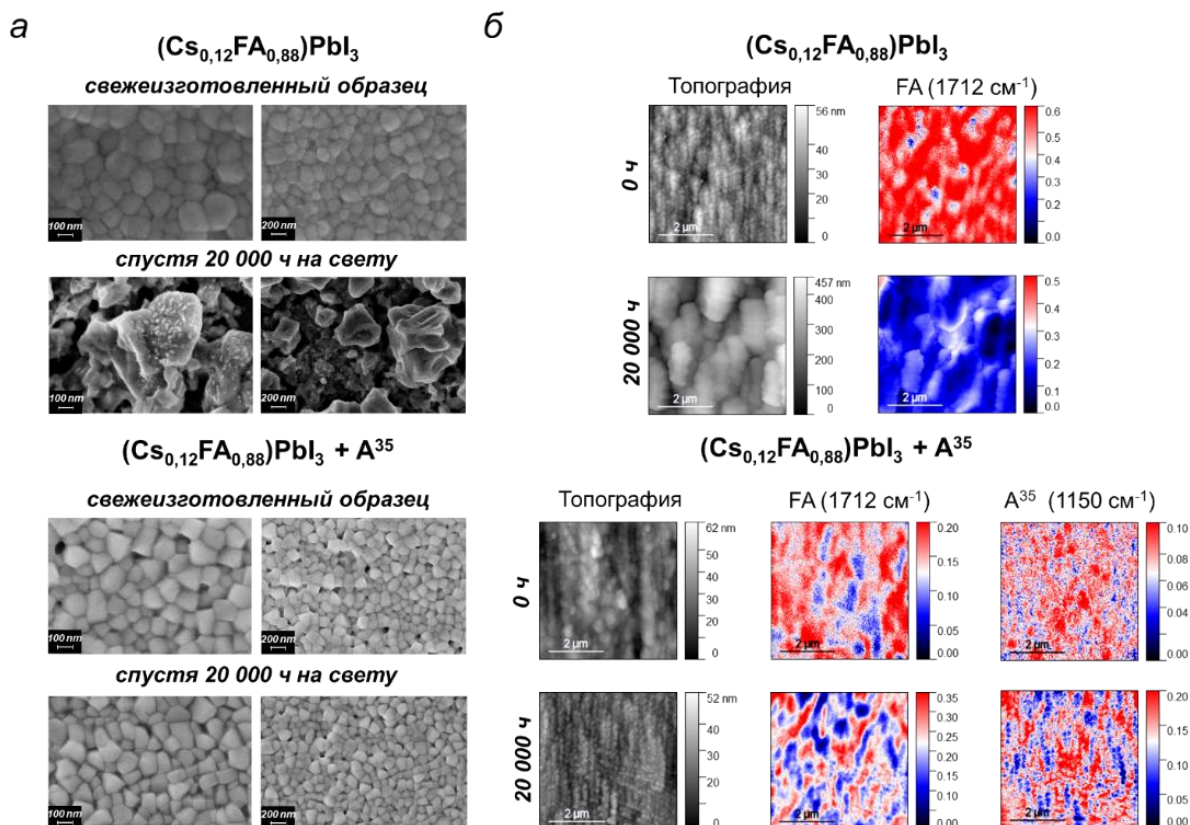


Рисунок 3.22 — а) Изображения СЭМ в двух масштабах: 100 нм (левая колонка), 200 нм (правая колонка), — для пленок немодифицированного $(\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88})\text{PbI}_3$ (верхний ряд) и аналогичных пленок с модификатором A^{35} (нижний ряд). б) Картирование распределения катионов FA и модификатора A^{35} , полученное методом IR s-SNOM, для на поверхности соответствующих пленок

Для качественной характеристики химического состава поверхности пленок (применительно к органическим катионам) был применен метод IR s-SNOM. В частности, было обнаружено, что спустя 20000 ч на свету поверхность пленок $(\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88})\text{PbI}_3$ становится обедненной катионами FA, что может свидетельствовать о накоплении PbI_2 или $\delta\text{-CsPbI}_3$ на поверхности зерен перовскитного материала (Рисунок 3.22б, верхний ряд). В случае образца, модифицированного иодидом допаминия (A^{35}), напротив, поверхность образца остается обогащенной как катионами FA, так и допаминия, что указывает на эффективную стабилизацию химического состава поверхности и предотвращение сегрегации фазы $\delta\text{-CsPbI}_3$ (Рисунок 3.22б, нижний ряд).

Кроме того, была исследована зависимость стабилизирующей способности A^{35} от концентрации модификатора. Было показано, что снижение концентрации A^{35} в растворе прекурсора $(\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88})\text{PbI}_3$ с 5 до 0,5 мол. % приводит к сохранению стабилизирующих свойств модификатора, проявляющихся в подавлении светоиндуцированной рекристаллизации (Рисунок 3.23а) и стабилизации фазового состава перовскитного

материала (Рисунок 3.23б) на протяжении 20000 ч облучения светом. Вероятно, это связано с тем, что даже при относительно небольшой концентрации (0,5 мол.%) модификатор A^{35} преимущественно локализуется на поверхности и границах зерен (как было показано на Рисунок 3.22б), где эффективно пассивирует дефекты, а его избыток не требуется для достижения стабилизирующего эффекта.

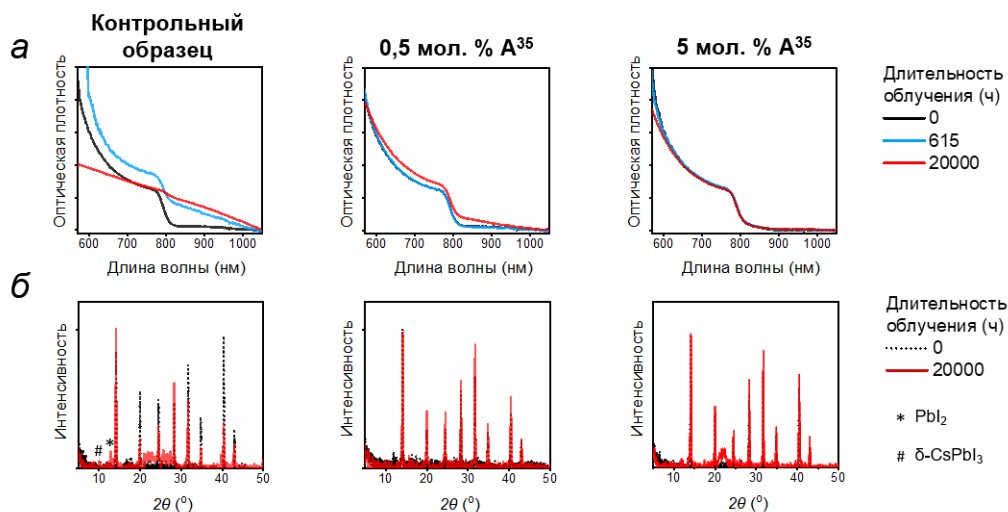


Рисунок 3.23 — а) Динамика спектров поглощения и б) сравнение рентгенограмм пленок $(Cs_{0,12}FA_{0,88})PbI_3$ до и после 20000 ч на свету для немодифицированной пленки (слева) и пленок с загрузкой модификатора A^{35} 0,5 мол.% (посередине) и 5 мол.% (справа). Спектры поглощения приведены за вычетом оптической плотности при 1050 нм

Согласно литературным данным, наличие гидроксильных или карбоксильных групп в структуре органических модификаторов играет важную роль в стабилизации черной фотоактивной фазы неорганических перовскитов $CsPbI_3$ [103]. В частности, показано, что гидроксильные группы способны к эффективным координационным взаимодействиям с катионами свинца и цезия, что приводит к пассивации дефектов поверхности и подавлению фазового перехода в желтую нефотоактивную δ -фазу [438]. Этим, вероятно, объясняется и высокий стабилизирующий эффект гидроиодида допамина (A^{35}) в системе $(Cs_{0,12}FA_{0,88})PbI_3$: наличие двух гидроксильных групп в структуре допамина обеспечивает его прочное связывание с поверхностью зерен, препятствуя деградации материала и катионной фазовой сегрегации.

3.1.4.2 Исследование свойств пленок $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$, модифицированных производными уротропина и изоуротропина [439]

Модификаторы A^{28} и A^{29} эффективно подавляют фотоиндуцированную рекристаллизацию пленок $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$, однако применение ОН-функционализированного производного изоуротропина (A^{28}) оказывает несколько более выраженный стабилизирующий эффект (Рисунок 3.24б), а также препятствует сегрегации фазы $\delta\text{-CsPbI}_3$.

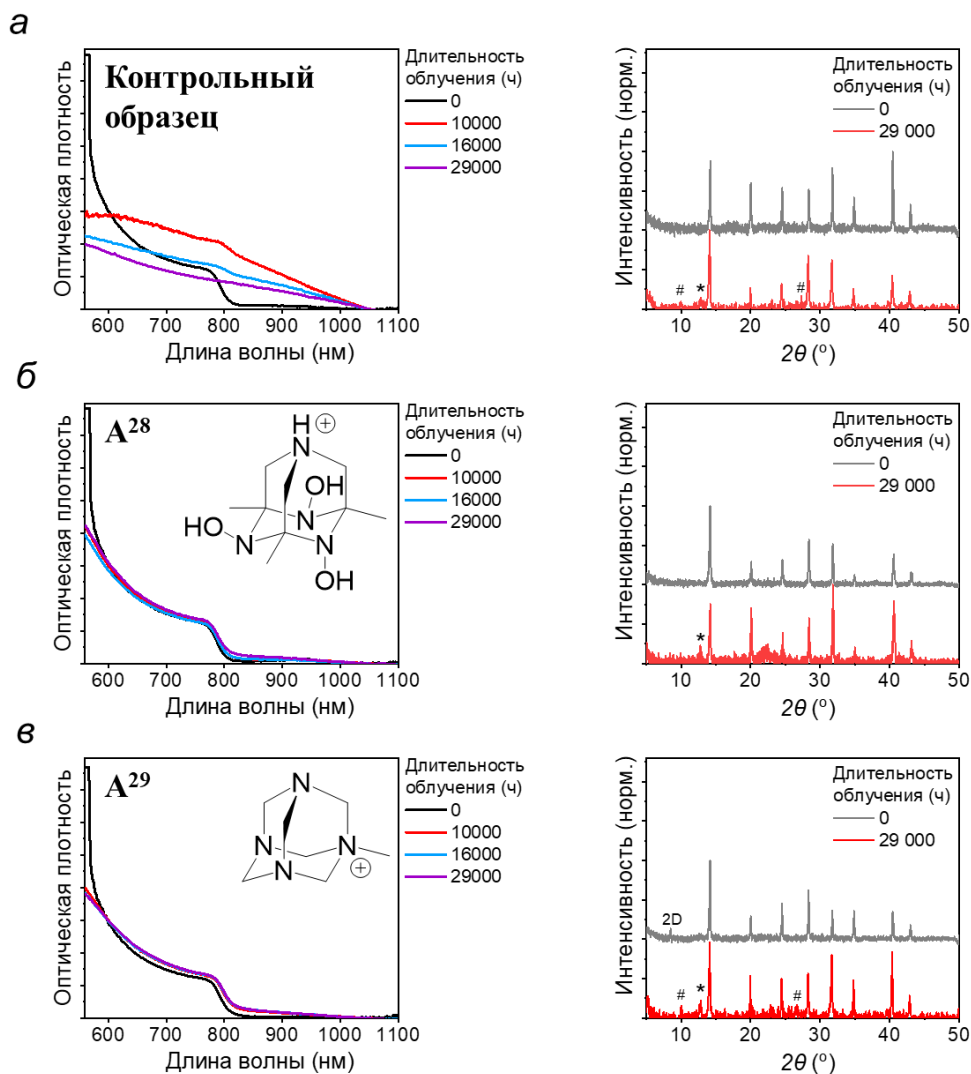


Рисунок 3.24 — Динамика спектров поглощения (слева) и сравнение рентгенограмм пленок до и после 29000 ч на свету (справа) для а) немодифицированной пленки $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$ (верхний ряд), б) пленки $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$ с модификатором A^{28} (ряд посередине), в) пленки $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$ с модификатором A^{29} (нижний ряд). Символами «#» и «*» отмечены рефлексы фаз $\delta\text{-CsPbI}_3$ и PbI_2 соответственно. Спектры поглощения приведены за вычетом оптической плотности при 1050 нм

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), после 7 000 ч освещения происходит полная деградация морфологии контрольных пленок $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$ с образованием крупных хлопьев и полостей, которые рассеивают свет (Рисунок 3.25а сверху).

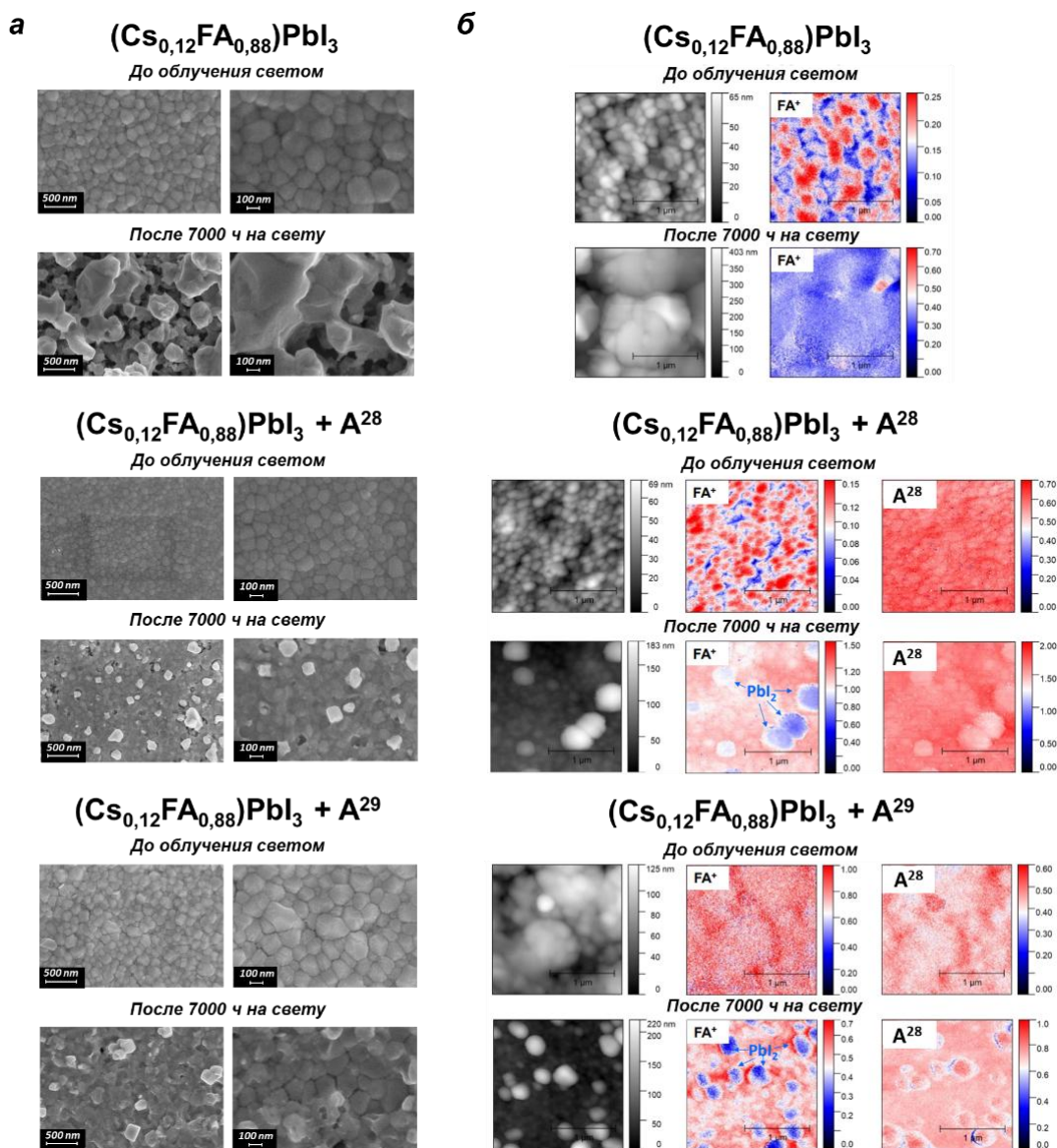


Рисунок 3.25 — а) Эволюция морфологии плёнок под действием света по данным СЭМ для немодифицированного $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$ (сверху) и аналогичных пленок с модификаторами A^{28} (посередине) и A^{29} (внизу). Все изображения представлены в двух масштабах: обзорные снимки (500 нм, левая колонка) и увеличенные (100 нм, правая колонка). б) Динамика морфологии плёнок под действием света по данным IR s-SNOM. Слева направо: изображения ACM топографии и фазово-контрастные изображения IR s-SNOM на характеристических частотах катионов FA и модификатора (A^{28} или A^{29}) для соответствующих образцов.

Пленки $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$ с модификаторами A^{28} и A^{29} сохраняют исходную компактную морфологию (Рисунок 3.25а, средняя и нижняя группа изображений), хотя демонстрируют образование незначительного количества новой фазы (яркие кубические образования на изображениях), которую можно предварительно отнести к PbI_2 .

Результаты визуализации морфологии пленок методом IR s-SNOM полностью согласуются с данными СЭМ (Рисунок 3.25б). В частности, были обнаружены островки, вероятнее всего, относящиеся к фазе PbI_2 для пленок $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$ с модификаторами A^{28} и A^{29} , что свидетельствует о частичном фотолизе перовскитной фазы на поверхности пленок. Однако пленки немодифицированного $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$ показали почти полное разложение катионов FA на поверхности пленки, что согласуется с сильной деградацией материала, также выявленной методом СЭМ. Интересно, что катионы модификаторов A^{28} и A^{29} распределены по поверхности пленок равномерно, что позволяет предположить их встраивание в перовскитную решетку с образованием поверхностных фаз пониженной размерности.

Тем не менее, стабилизирующее действие модификатора A^{28} является несколько более высоким по сравнению с A^{29} , поскольку использование первого модификатора позволяет подавить не только деградацию морфологии пленки, но и сегрегацию фазы $\delta\text{-CsPbI}_3$. Для анализа различий между модификаторами A^{28} и A^{29} была рассчитана свободная энергия связывания их катионов с противоионами. Катион модификатора A^{28} обладает значительно более высокой энергией связывания с противоанионом модификатора Cl^- (4,71 эВ) по сравнению с катионом A^{29} , связывающимся с I^- (3,55 эВ). Кроме того, катион модификатора A^{28} более сильно связывается с анионом I_3^- (3,38 эВ по сравнению с 2,91 эВ в случае добавки A^{29}). Установлено, что на модельной поверхности CsPbI_3 расстояние между NH-группой катиона и аниона Cl^- модификатора A^{28} увеличивается на 0,2 Å по сравнению с газовой фазой (Рисунок 3.26), следовательно, поверхность материала CsPbI_3 конкурирует с катионом A^{28} за связывание анионом Cl^- , что является объяснением более сильных взаимодействий между модификатором A^{28} и поверхностью перовскитного полупроводника.

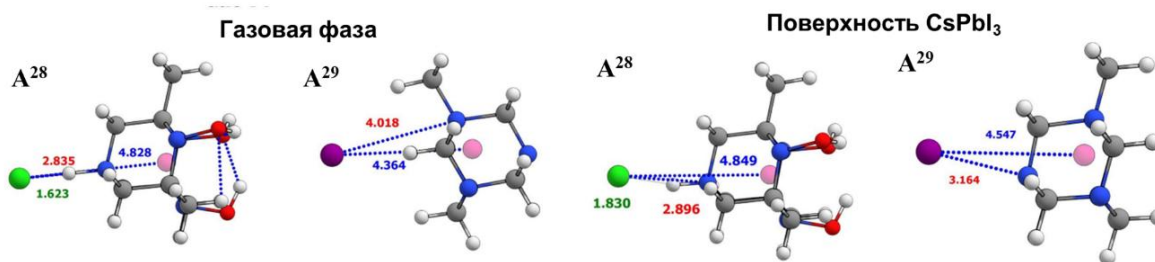


Рисунок 3.26 — Геометрия модификаторов A^{28} (слева) и A^{29} (справа) в газовой фазе (верхний ряд), рассчитанная на уровне теории B3LYP/6-311++G**, и в твёрдой фазе (нижний ряд) на поверхности $CsPbI_3$. Синим цветом указано расстояние до центроида (розовая сфера), красным — расстояние до ближайшего атома азота.

Согласно расчетам, ион модификатора A^{29} на поверхности перовскитной фазы приближается к противоиону I^- на более короткое расстояние, чем в газовой фазе (Рисунок 3.26), поскольку его катионный центр (четвертичный атом N) не содержит протона для эффективной координации с анионом I^- в газовой фазе. Таким образом, поверхность перовскитного материала слабо конкурирует за противоион модификатора A^{29} , что означает более слабое взаимодействие модификатора A^{29} с модельной поверхностью $CsPbI_3$.

Таким образом, оба азаадамантановых модификатора (A^{28} и A^{29}) эффективно подавляют рекристаллизацию и деградацию морфологии пленок $(Cs_{0,12}FA_{0,88})PbI_3$, однако A^{28} проявляет более высокую стабилизирующую способность благодаря более сильному взаимодействию с поверхностью перовскитного материала, что было подкреплено квантово-химическими расчетами. Кроме того, наличие функциональных донорных N-OH групп позволяет катионам данного модификатора эффективно пассивировать дефекты, связанные с координационно ненасыщенными катионами Pb^{2+} .

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

Смешаннокатионные материалы $(Cs_xMA_yFA_{1-x-y})PbI_3$ широко используются для изготовления высокоэффективных ПСЭ. В отличие от составов $(Cs_xFA_{1-x})PbI_3$, рассматриваемые материалы характеризуются более простой технологией получения, поскольку введение МА-содержащих компонентов (чаще всего MAI или MACl) в состав раствора прекурсора перовскитного полупроводника способствует формированию морфологии пленки с меньшим числом дефектов [440]. Кроме того, введение катионов МА способствует дополнительной стабилизации кубической α -фазы перовскитного

полупроводника [441]. Тем не менее, наличие катионов МА в составе данного материала негативно сказывается на его фотохимической стабильности.

Немодифицированные пленки $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$, исследованные в рамках данной работы, показали значительную деградацию оптических свойств и фазового состава в течение 5000 часов на свету (Рисунок 3.27). Было показано, что после 300 часов воздействия света пленки подвергаются рекристаллизации, вызывающей увеличение оптической плотности на всем диапазоне длин волн (Рисунок 3.27а). После 700 и 1100 часов на свету оптическая плотность пленки возрастает приблизительно в 2 и 3 раза соответственно, однако после 1400 ч облучения наблюдается ее некоторое снижение, что свидетельствует о значительной деградации морфологии пленки и косвенно указывает на разрушение перовскитной фазы. Примечательно также, что спустя 5000 ч на свету спектр поглощения пленки принимает бесформенный вид без характерной полосы поглощения перовскитного полупроводника.

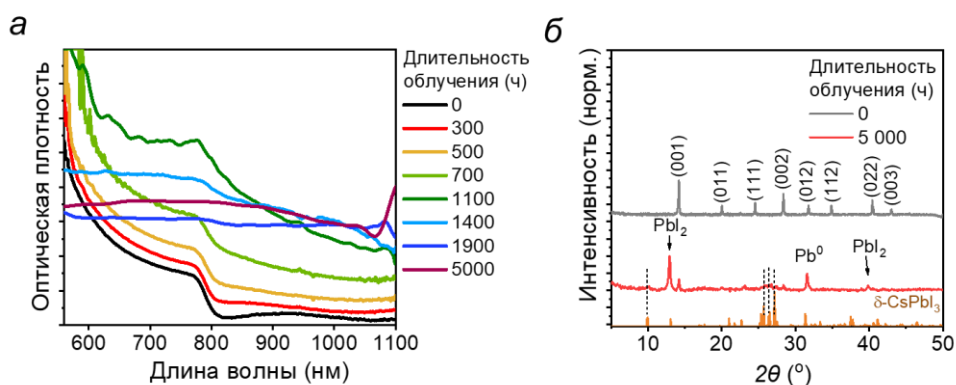


Рисунок 3.27 — а) Динамика спектров поглощения немодифицированной пленки $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ при облучении светом, б) сравнение рентгенограмм пленки $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ до и после 5000 ч на свету и рентгенограммы для орторомбической ($Pbnm$) фазы $\delta\text{-CsPbI}_3$. Над рефлексами фазы $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ в скобках указаны индексы Миллера (hkl), соответствующие кубической решетке с пространственной группой $Pm\bar{3}m$

Согласно данным РФА, после 5000 ч облучения пленки $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ претерпевают почти полное разложение перовскитной фазы с образованием PbI_2 и Pb^0 в качестве продуктов фотолиза (Рисунок 3.27б). Кроме того, наблюдается появление низкоинтенсивных рефлексов, соответствующих сегрегированной фазе $\delta\text{-CsPbI}_3$, что свидетельствует о потере химической однородности остаточной перовскитной фазы.

Для исследования влияния молекулярных модификаторов на фотохимическую стабильность пленок $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ модификаторы вводились непосредственно в раствор перовскитного предшественника. С целью исследования влияния набора модификаторов на оптические свойства пленок при облучении светом были проанализированы диаграммы относительной оптической плотности $RA^{x\text{ нм}}_{5\,000\text{ ч}}$ образцов после 5000 ч на свету (Рисунок 3.28а-б).

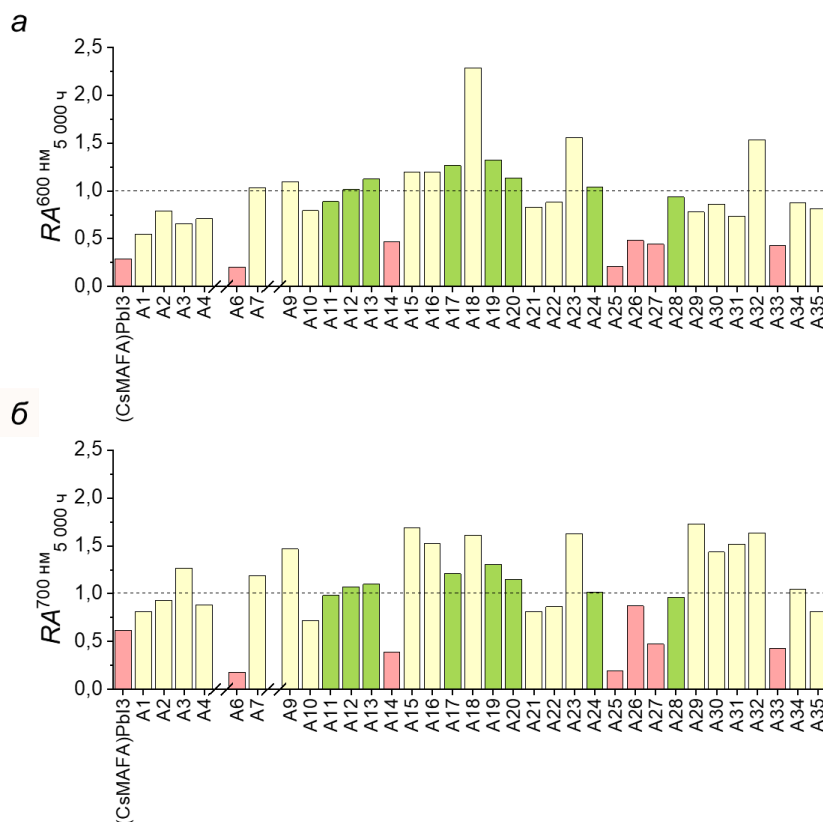


Рисунок 3.28 — а) Относительная оптическая плотность пленок после 5000 ч облучения светом при а) 600 нм и б) 700 нм. Обозначение « $(\text{CsMAFA})\text{PbI}_3$ » соответствует немодифицированной пленке $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$, тогда как обозначение « A_n » соответствует модифицированной пленке, где n – номер соответствующего модификатора. Розовым и зеленым цветом показаны образцы с наименьшей и наилучшей стабильностью оптических свойств соответственно.

Наиболее стабильные оптические характеристики показали материалы, модифицированные гидроиодидами изомерных пиколиламинов (A^{11} - A^{13}), солями производного фуллерена с аммонийными заместителями (A^{24}) и производного изоуротропина с гидроксиламиновыми группами (A^{28}). Кроме того, высокие стабилизирующие свойства проявили соли пиперазина (A^{17}), N,N,N',N' -тетраметилэтилендиамина (A^{19}) и диэтилентриамина (A^{20}).

Результаты РФА пленок до и после облучения светом в течение 5000 ч показали повышенную фазовую стабильность материалов $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ с большинством модификаторов, что отражено на диаграммах $RI_{t\text{ ч}}$ для соответствующих пленок (Рисунок 3.29б). Диаграммы $RI_{t\text{ ч}}$ были составлены аналогично таковым для материалов на основе $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$ (см. раздел 3.1.4, Таблица 3.3).

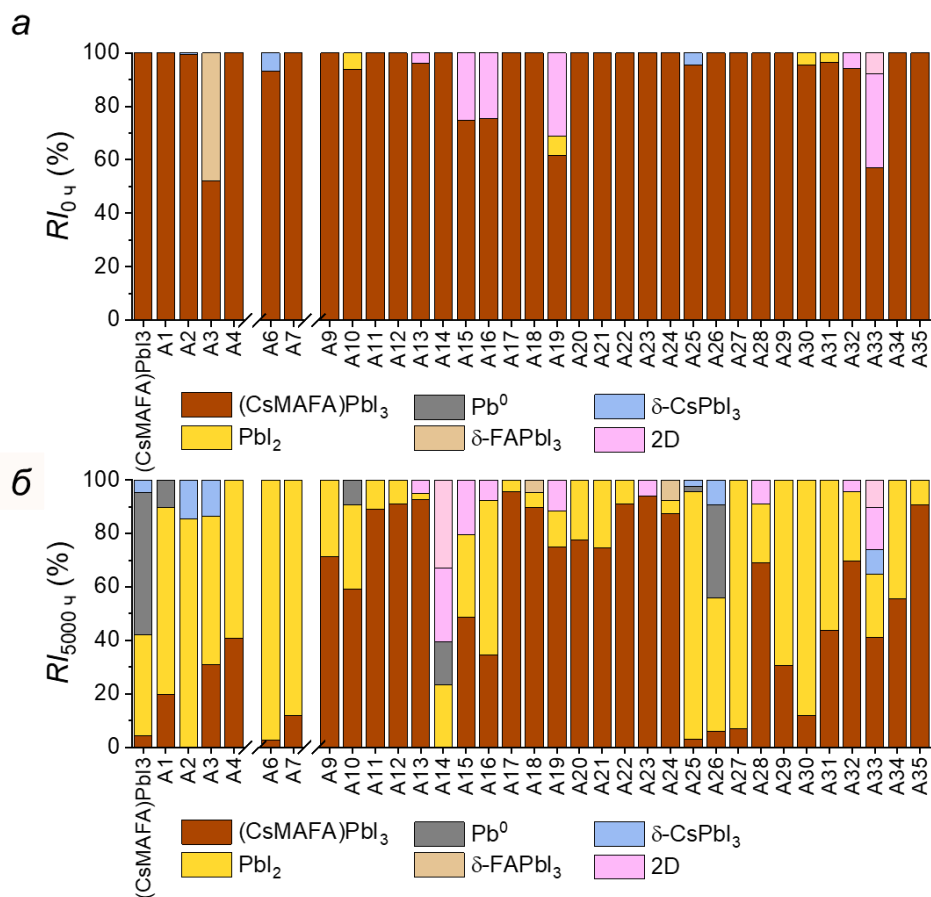


Рисунок 3.29 — а) Диаграммы $RI_{0\text{ ч}}$ и б) $RI_{5000\text{ ч}}$ для оценки фазового состава пленок до и после 5000 ч на свету соответственно. Обозначение « $(\text{CsMAFA})\text{PbI}_3$ » на нижней оси соответствует немодифицированной пленке $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$, тогда как обозначение «An» соответствует модифицированным пленкам, где n – номер соответствующего модификатора.

Согласно данным РФА, среди низкоэффективных модификаторов можно выделить иодиды октиламмония (A^2), 2,2,3,3,3-пентафторпропионамидиния (A^6), n -октил-4-пиридинаммония (A^{14}), соли производных гидразина и гуанидина ($\text{A}^{25}\text{-A}^{27}$) (Рисунок 3.29б), хотя в ряде случаев (при использовании A^2 , A^6 , A^{27}) модификаторы препятствуют образованию Pb^0 . Примечательно, что применение модификатора A^{14} приводит к кристаллизации большого количества 2D-фазы на свету, что наблюдалось также в случае применения MAPbI_3 (Рисунок 3.5а).

Наиболее эффективными модифицирующими реагентами, способствующими высокой степени сохранения фазового состава пленок $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$, являются соли изомерных пиколиламинов (A^{11} - A^{13}), модификаторы с дополнительными катионными центрами (A^{17} - A^{24}), а также иодид допамина (A^{35}) (Рисунок 3.29б). Следует отметить, что полимерные модификаторы (A^9 - A^{10}), иодиды холина (A^{32}), анилина (A^{34}) и изоуротропиновый модификатор A^{28} также значительно повышают фотохимическую стабильность пленок (Рисунок 3.29б).

Таким образом, с точки зрения стабилизации как оптических свойств, так и фазового состава пленок $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ при облучении светом оптимальными модификаторами являются иодиды изомерных пиколиламинов (A^{11} - A^{13}), соли пиперазина (A^{17}), N,N,N',N' -тетраметилэтилендиамина (A^{19}), диэтилентриамина (A^{20}), производного фуллерена с аммонийными заместителями (A^{24}).

3.1.5.1 Исследование свойств пленок $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$, модифицированных производными уротропина и изоуротропина [439]

В разделе 3.1.4.2 было показано, что модификаторы $\mathbf{A}^{28}$ и $\mathbf{A}^{29}$ эффективно блокируют фотоиндуцированную деградацию пленок $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$, однако в контексте модельной системы $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ стабилизирующее действие ОН-функционализированного производного изоуротропина $\mathbf{A}^{28}$ является значительно более высоким по сравнению с производным уротропина $\mathbf{A}^{29}$ как в отношении стабилизации как оптических свойств (Рисунок 3.30 слева), так и фазового состава перовскитных пленок (Рисунок 3.30 справа).

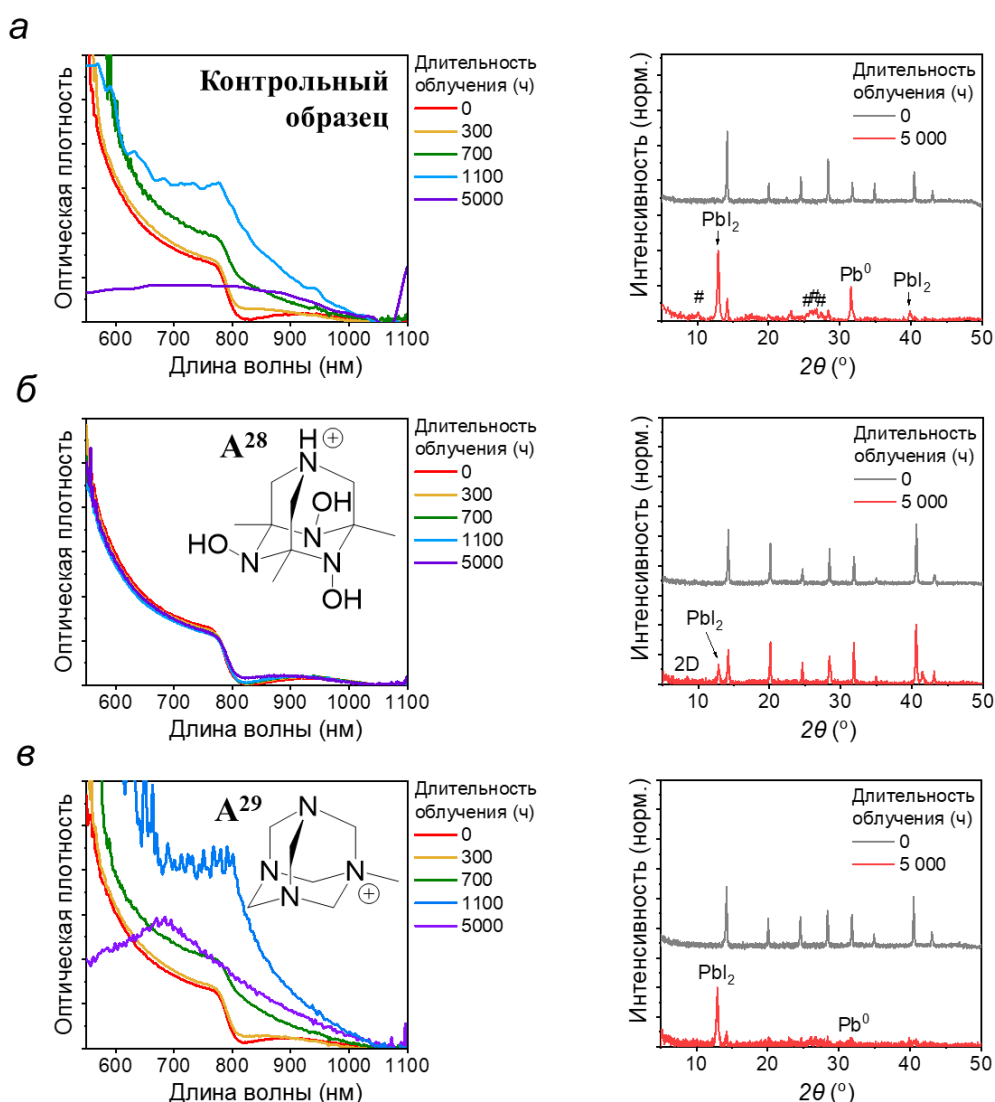


Рисунок 3.30 — Динамика спектров поглощения (слева) и сравнение рентгенограмм пленок до и после 5000 ч на свету (справа) для а) немодифицированной пленки $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ (верхний ряд), б) пленки с модификатором $\mathbf{A}^{28}$ (ряд посередине), в) пленки с модификатором $\mathbf{A}^{29}$ (нижний ряд). Спектры поглощения приведены за вычетом оптической плотности при 1050 нм.

Символами «#» отмечены рефлексы фазы δ - CsPbI_3 .

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было исследовано изменение морфологии пленок при облучении светом. Облучение немодифицированных пленок $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ в течение 5000 ч вызывает полную деградацию их структуры, проявляющуюся в образовании многочисленных полостей и разупорядоченных агломератов неправильной формы, которые, вероятно, состоят из продуктов разложения (Рисунок 3.31а, верхняя группа изображений). Формирование крупных хлопьевидных структур (размером около 1 мкм и более), а также соизмеримых с ними полостей (Рисунок 3.31а) приводит к эффектам светорассеяния, зафиксированному на спектрах поглощения пленок (Рисунок 3.27а).

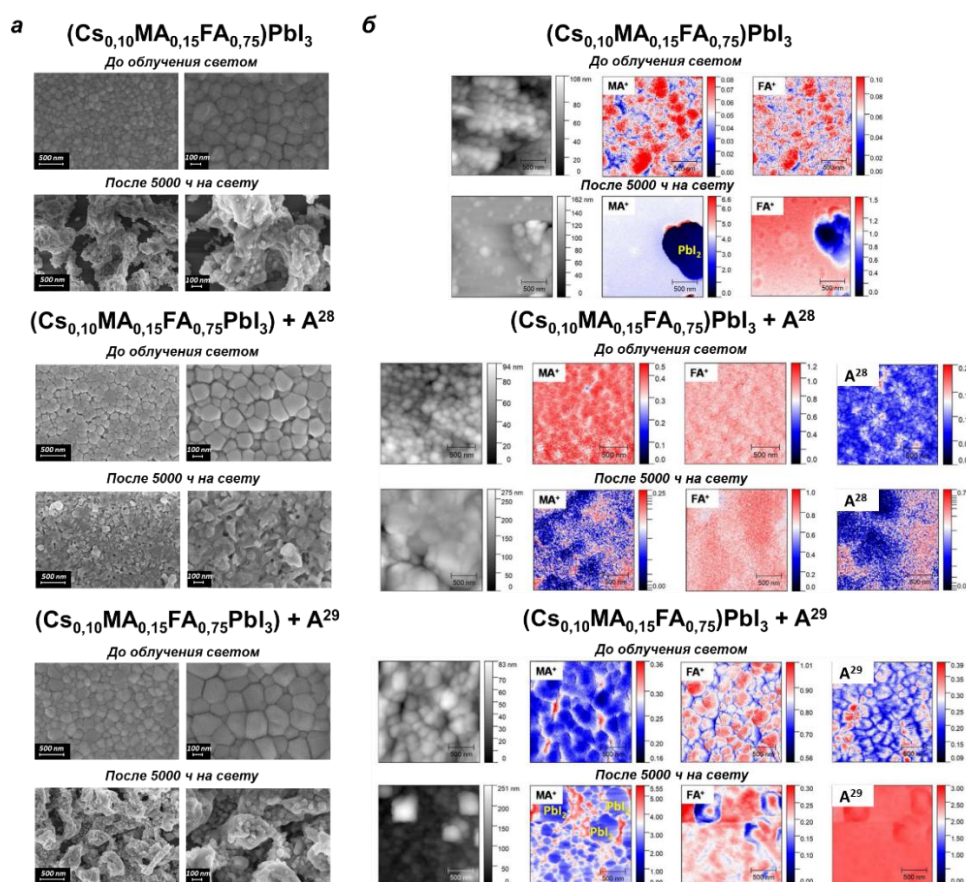


Рисунок 3.31 — а) Изменение морфологии пленок под действием света по данным СЭМ для немодифицированного $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ (сверху) и аналогичных пленок с модификаторами A^{28} (посередине) и A^{29} (внизу). Все изображения представлены в двух масштабах: обзорные снимки (500 нм, левая колонка) и увеличенные (100 нм, правая колонка). б) Динамика морфологии плёнок 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}) для соответствующих образцов

Пленки, модифицированные производным уротропина (A^{29}), продемонстрировали более высокую стабильность: они содержат меньшее количество полостей и характеризуются наличием зернистых структур (Рисунок 3.31а, нижняя группа изображений), которые, вероятно, соответствуют остаточной перовскитной фазе (Рисунок 3.30в справа). Наибольшую стабильность морфологии показали пленки с модификатором A^{28} . Данные образцы сохранили компактную морфологию (Рисунок 3.31а, группа изображений посередине), которая лишь незначительно была нарушена вследствие накопления PbI_2 на поверхности. Полученные результаты согласуются с данными оптической спектроскопии и РФА, подтверждая, что введение модификатора A^{28} в пленки $(Cs_{0,10}MA_{0,15}FA_{0,75})PbI_3$ повышает их устойчивость к облучению светом.

Методом IR s-SNOM было проведено картирование поверхности перовскитных пленок на характеристических частотах катионов MA (1249 см^{-1}), FA (1712 см^{-1}), A^{29} (1149 см^{-1}) и A^{28} (1182 см^{-1}) с нанометровым разрешением (Рисунок 3.31б). Установлено, что в немодифицированных плёнках $(Cs_{0,10}MA_{0,15}FA_{0,75})PbI_3$ после 5000 ч облучения наблюдается практически полное отсутствие катионов MA и образование крупных островков PbI_2 . Применение модификатора A^{29} приводит к частичной стабилизации: катионы MA сохраняются преимущественно на границах зерен, однако островки PbI_2 образуются. Наибольшую фотостабильность демонстрируют пленки с модификатором A^{28} : частицы PbI_2 не обнаруживаются, а распределение FA остается равномерным.

Следует отметить, что выдерживание на свету пленок с обоими азаадамантовыми модификаторами приводит к массивному накоплению объемных органических катионов модификаторов на поверхности пленок. Можно предположить, что катионы модификаторов A^{28} и A^{29} накапливаются на поверхности зерен и пассивируют дефекты, вызванных потерей катионов MA. Также можно заметить, что катионы модификатора A^{29} равномерно покрывают все поверхности пленки, включая островки PbI_2 , что позволяет предположить их способность легко встраиваться в решетку перовскитной фазы при облучении светом с образованием объемных низкоразмерных фаз на всей поверхности пленки. Кроме того, для необлученной пленки с модификатором A^{29} наблюдается локализация катионов MA преимущественно на границах зерен. Это может негативно сказываться на стабильности материала, поскольку границы зерен содержат наибольшее количество дефектов, а катионы MA, в отличие от FA, характеризуются пониженной термической и фотохимической стабильностью.

Распределение катионов модификатора A^{28} на поверхности пленки после 5000 ч на свету является пространственно неоднородным, что указывает на формирование ими своего

рода оболочки вокруг перовскитных зерен или на межзеренных границах. Следует отметить, что на рентгенограмме облученной пленки, модифицированной производным уротропина A^{28} , присутствует низкоинтенсивный рефлекс при $2\theta = 8,5^\circ$ (Рисунок 3.30б), что, вероятно, является свидетельством образования стабилизирующей 2D фазы, которая частично накапливается на поверхности перовскитных зерен в виде тонкой оболочки. Примечательно, что катионы реагента A^{28} в необлученных пленках локализованы преимущественно на границах зерен, что, вероятно, и является причиной повышенной стабильности образцов вследствие пассивации дефектов на межзеренных границах.

Хотя различная локализация катионов модификаторов A^{28} и A^{29} в пленках $(Cs_{0,10}MA_{0,15}FA_{0,75})PbI_3$ может служить возможным объяснением их разной стабилизирующей способности, следует также рассмотреть другой важный аспект — молекулярный механизм действия добавок A^{28} и A^{29} на дефекты, локализованные на поверхности перовскитных зерен. Известно, что дефекты ускоряют фотодеградацию комплексных галогенидов свинца, приводя, в частности, к образованию металлического свинца и молекулярного иода (или трииодида) [442]. Способность модификаторов A^{28} и A^{29} взаимодействовать с координационно ненасыщенными ионами Pb^{2+} на поверхности перовскитных зерен была изучена с помощью квантово-химических расчетов методом DFT. Для моделирования связывания A^{28} и A^{29} были выполнены расчеты на поверхностях (001) двух суперъячеек перовскитных полупроводников: фотоактивных фаз α - $CsPbI_3$ и $MAPbI_3$, которые представляют собой две упрощенные модели для анализа смешаннокатионных галогенидных перовскитов, содержащих как катионы Cs^+ , так и MA (Рисунок 3.32).

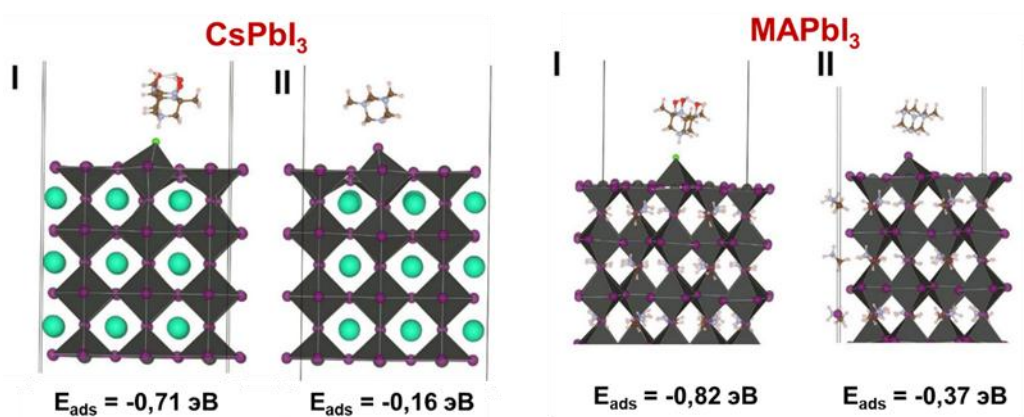


Рисунок 3.32 — Способы адсорбции и соответствующие им энергии адсорбции E_{ads} (в эВ) для модификаторов A^{28} (I) и A^{29} (II) на поверхностных слоях $CsPbI_3$ и $MAPbI_3$

Поверхность типа PbI_2 использовалась для моделирования эффекта связывания с координационно ненасыщенными ионами Pb^{2+} . Произведенные расчеты согласуются с

экспериментальными данными и показывают значительно более высокую энергию адсорбции A^{28} на поверхности (001) $CsPbI_3$: 0,71 эВ для $A^{28} > 0,16$ эВ для A^{29} (Рисунок 3.32 слева). Аналогично, A^{28} обладает значительно более высокой энергией адсорбции на поверхности (001) $MAPbI_3$: 0,82 эВ для $A^{28} > 0,37$ эВ для A^{29} (Рисунок 3.32 справа). Примечательно, что в данном случае катионы МА или Cs^+ перовскитного материала имеют меньшее влияние, поскольку в рамках данной модели органическая соль связывается с неорганической решеткой перовскитной фазы $APbI_3$ и незначительно взаимодействует с А-катионом перовскитной фазы.

Таким образом, было показано, что модификатор A^{28} эффективно стабилизирует пленки $(Cs_{0,10}MA_{0,15}FA_{0,75})PbI_3$, подавляя их фотоиндуцированную рекристаллизацию, предотвращая образование металлического свинца и значительно снижая скорость реакций фотолиза, приводящих к образованию PbI_2 . Модификатор A^{29} проявил намного менее выраженный стабилизирующий эффект в пленках $(Cs_{0,10}MA_{0,15}FA_{0,75})PbI_3$ несмотря на некоторую стабилизирующую способность по отношению к материалу $(Cs_{0,12}FA_{0,88})PbI_3$ (см. раздел 3.1.4.2).

3.1.5.2 Влияние дигидроиодида 1-(4-пиридил)-пиперазина на фотохимическую стабильность и свойства пленок $(Cs_{0,10}MA_{0,15}FA_{0,75})PbI_3$ [419, 433]

Пленки $(Cs_{0,1}MA_{0,15}FA_{0,75})PbI_3$, модифицированные дигидроиодидом 1-(4-пиридил)-пиперазина (A^{22}), были исследованы методом сканирующей IR s-SNOM. Примечательно, что распределение катионов FA и МА в контрольных пленках не совпадало полностью, что указывает на наличие некоторой структурной неоднородности, по крайней мере, на поверхности образца (Рисунок 3.33а). Однако введение добавки A^{22} привело к формированию высококачественных пленок с идеально однородным распределением катионов МА, FA и A^{22} . Такое поведение позволяет предположить, что добавка A^{22} встраивается в перовскитную фазу и, вероятнее всего, покрывает всю поверхность перовскитных зерен.

Как было упомянуто выше, методы оптической спектроскопии и РФА выявили заметную деградацию контрольных пленок после 500 ч светового облучения и их полное разложение до PbI_2 и металлического свинца после 5000 ч. В то же время пленки, модифицированные A^{22} , продемонстрировали значительно повышенную фотостабильность, сохранили свои оптические характеристики и показали лишь следовые количества PbI_2 , образовавшегося после 5000 ч облучения светом (Рисунок 3.33б).

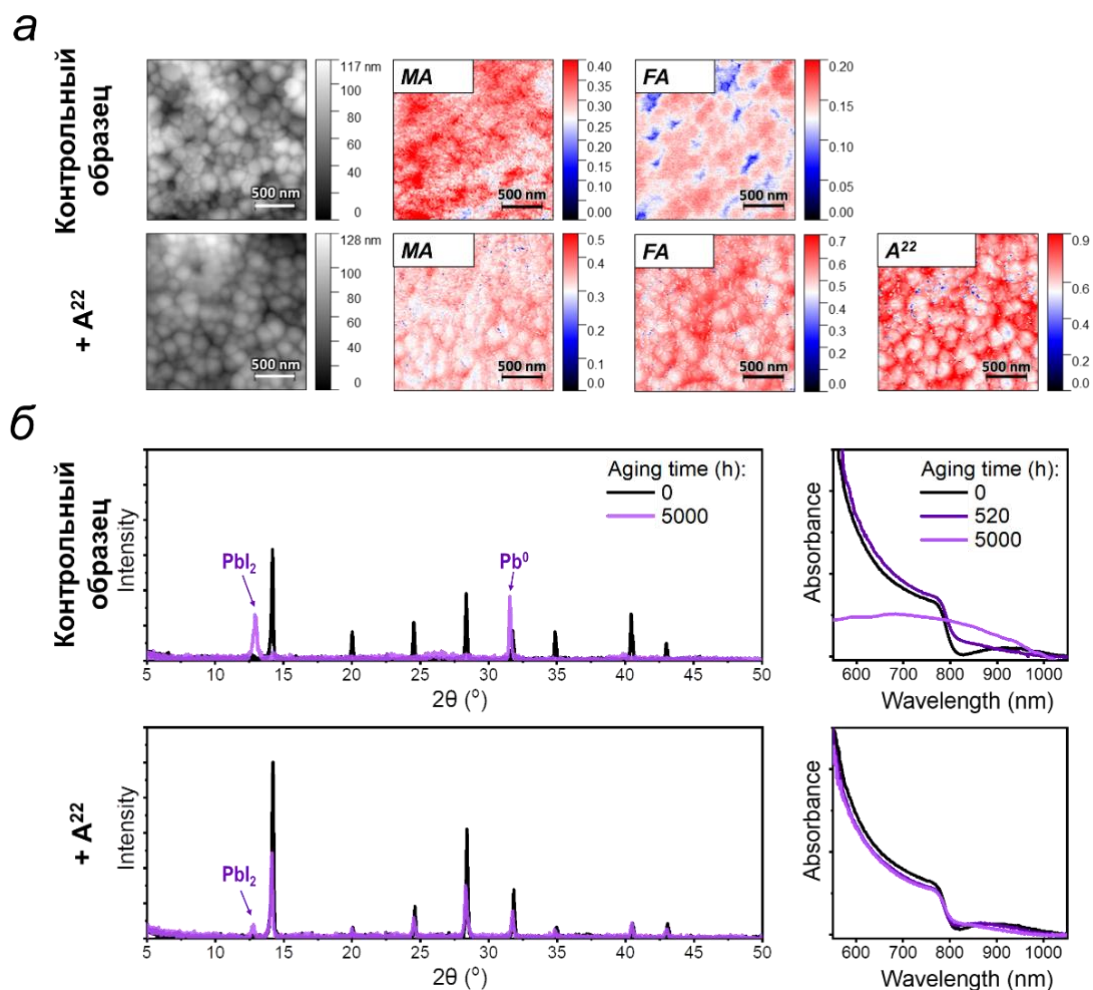


Рисунок 3.33 — а) Изображения IR s-SNOM для контрольных и модифицированных A²² перовскитных плёнок, показывающие локализацию органических частиц на поверхности. б) изменение рентгенограмм (слева) и спектров поглощения (справа) для контрольных и модифицированных A²² перовскитных плёнок после 5000 ч воздействия света

Пленки с модификатором A²² продемонстрировали более высокую стабильность морфологии в сравнении с немодифицированным (Cs_{0,10}MA_{0,15}FA_{0,75})PbI₃: они содержат меньшее количество полостей и характеризуются более компактной морфологией (Рисунок 3.34, нижняя группа изображений). Полученные результаты согласуются с данными оптической спектроскопии и РФА, подтверждая, что введение модификатора A²² в пленки (Cs_{0,10}MA_{0,15}FA_{0,75})PbI₃ повышает их устойчивость к облучению светом.

Полученные результаты свидетельствуют о значительной стабилизирующей способности добавки A²², которая, вероятно, обусловлена многофункциональной молекулярной структурой модификатора, способного к эффективному взаимодействию со

всеми компонентами перовскитного предшественника; это приводит к формированию менее дефектной поверхности перовскитной пленки.

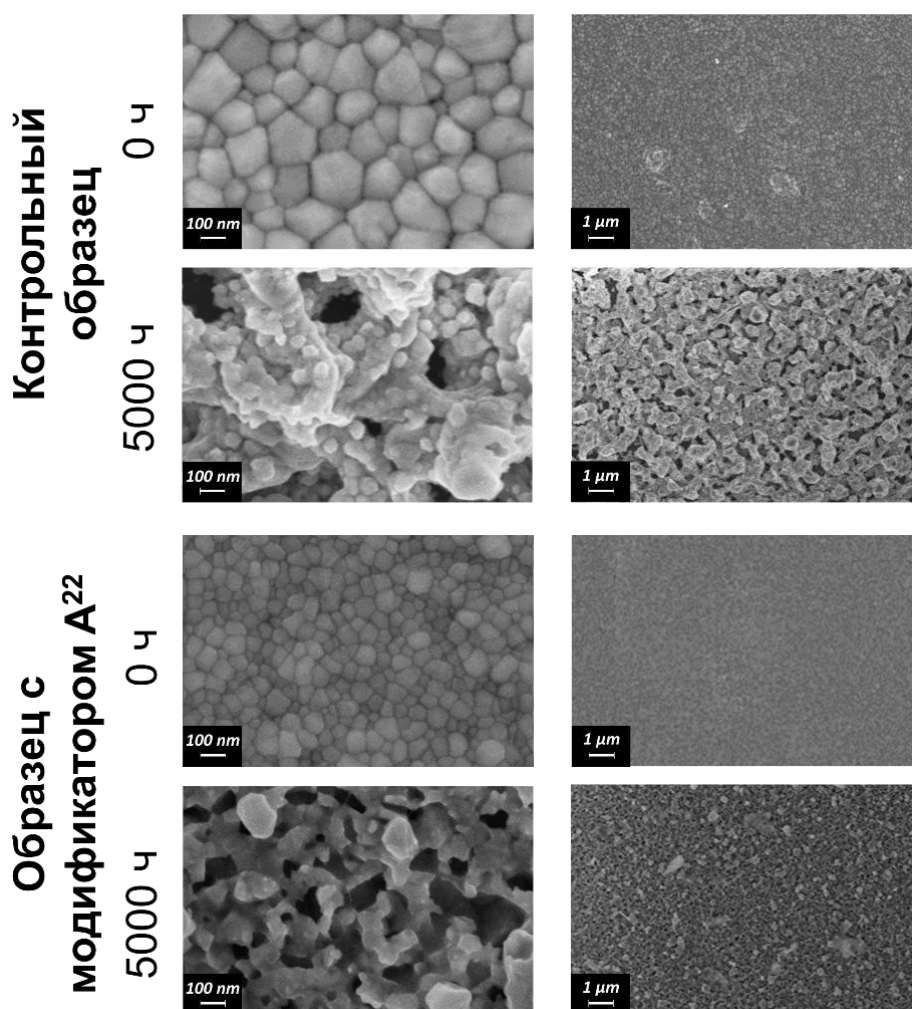


Рисунок 3.34 — а) Сравнение изменения морфологии пленок под действием света по данным СЭМ для немодифицированного $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ (вверху) и аналогичных пленок с модификатором A^{22} (внизу). Все изображения представлены в двух масштабах: обзорные снимки (1 мкм, правая колонка) и увеличенные (100 нм, левая колонка)

Для подтверждения гипотезы о многофункциональном механизме действия добавки A^{22} были проведены исследования взаимодействия этого модификатора с компонентами перовскитного прекурсора методом ЯМР-спектроскопии. Установлено, что пиридинный фрагмент A^{22} эффективно хелатирует катионы Pb^{2+} , о чем свидетельствует сдвиг сигналов протонов c и d в пиридинном фрагменте катиона (Рисунок 3.35а). В свою очередь, пиперазиновый фрагмент проявляет сродство к катионам Cs^+ , что подтверждается изменениями в спектрах ^1H и ^{133}Cs ЯМР (Рисунок 3.35б-в).

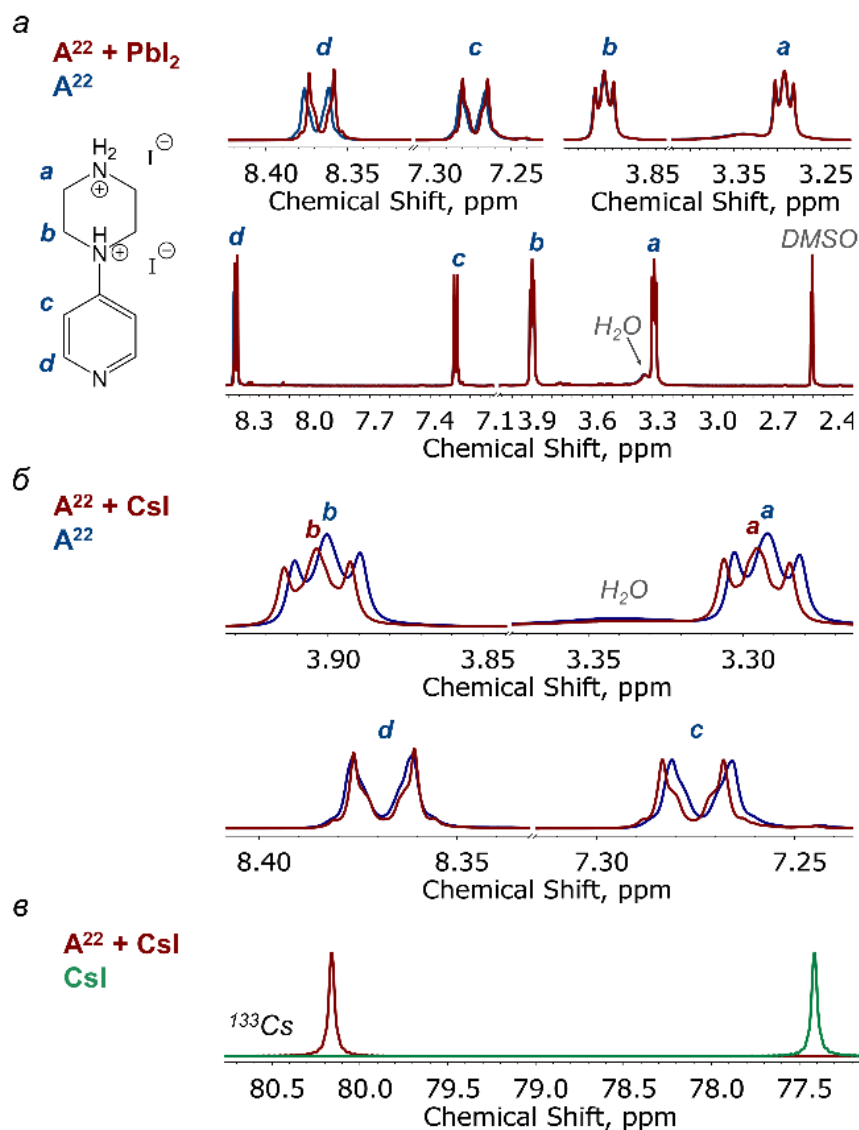


Рисунок 3.35 — а) Спектры ^1H ЯМР для модификатора A^{22} и эквимольной смеси A^{22} с PbI_2 в DMSO-d_6 . Отнесение сигналов приведено на структурной формуле слева. Смещение сигналов протонов, соседних с пиридинным атомом азота, свидетельствует о координации Pb^{2+} с пиридинным фрагментом. б) Спектры ^1H ЯМР A^{22} и эквимольного раствора $\text{A}^{22}+\text{CsI}$ в DMSO-d_6 . в) Спектры ^{133}Cs ЯМР CsI и эквимольного раствора $\text{A}^{22}+\text{CsI}$ в DMSO-d_6

Кроме того, согласно данными NOESY-спектроскопии ЯМР, пиперазиновый фрагмент катиона A^{22} участвует во взаимодействии с органическими катионами FA и MA, что сопровождается образованием водородно-связанных супрамолекулярных комплексов (Рисунок 3.36).

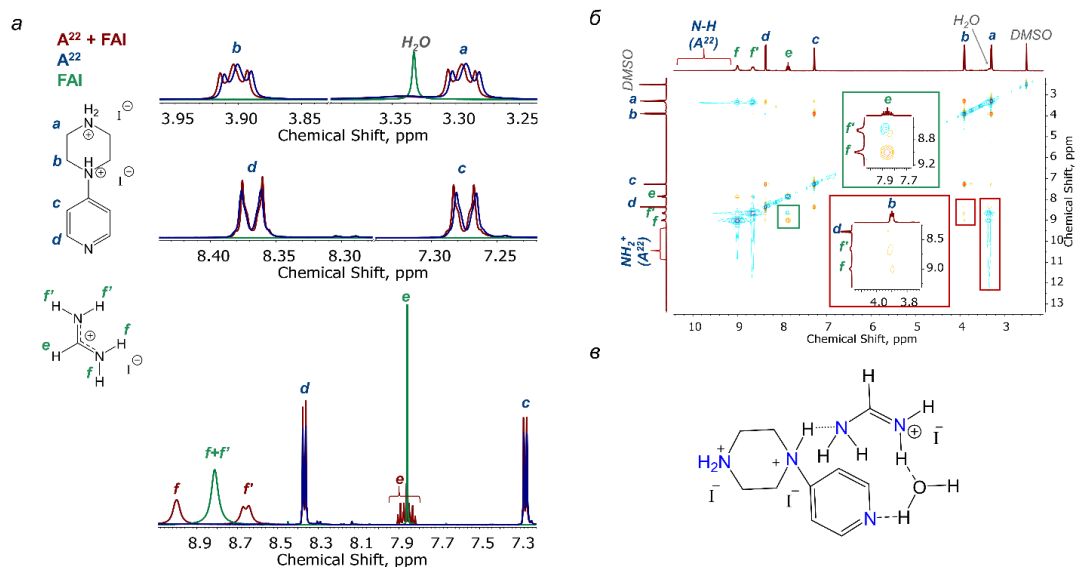


Рисунок 3.36 — а) Спектры ^1H ЯМР для A^{22} , FAI и эквимольного раствора A^{22} с FAI в ДМСО- d_6 ; б) двумерный NOESY-спектр эквимольного раствора A^{22} +FAI в ДМСО- d_6 . в) Предполагаемая молекулярная структура комплекса A^{22} +FAI, согласующаяся с полученными данными одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии

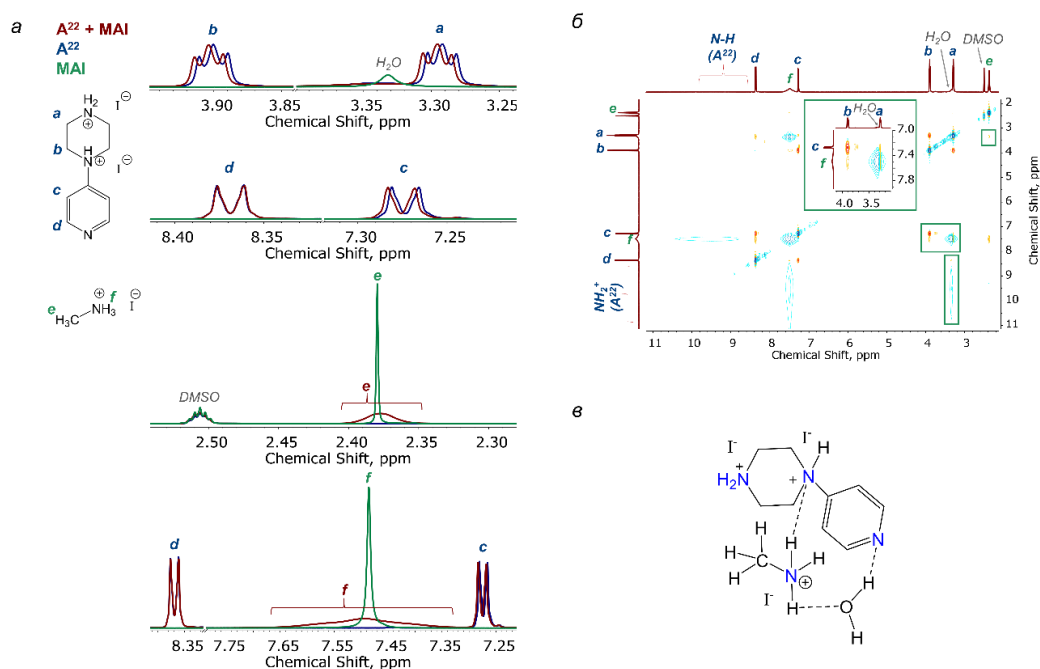
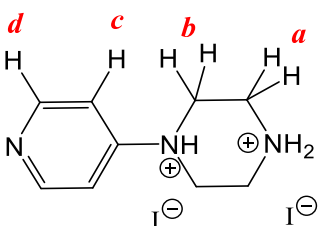


Рисунок 3.37 — а) Спектры ^1H ЯМР для A^{22} , MAI и эквимольного раствора A^{22} с MAI в ДМСО- d_6 ; б) двумерный NOESY-спектр эквимольного раствора A^{22} +MAI в ДМСО- d_6 ; в) предполагаемая молекулярная структура комплекса A^{22} +MAI, согласующаяся с полученными данными одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии

Таким образом, молекулярная структура A^{22} сочетает в себе взаимодополняющие функциональные фрагменты, обеспечивающие эффективное связывание как с неорганическими (Pb^{2+} , Cs^{+}), так и с органическими (ФА, МА) компонентами перовскитного материала. Вероятно, данные особенности модификатора лежат в основе его способности пассивировать дефекты на поверхности и границах зерен, а также подавлять процессы фотоиндуцированной деградации пленок.

Для моделирования ассоциативного поведения A^{22} с компонентами перовскитного прекурсора были проведены DFT-расчеты. Установлено, что A^{22} существует в растворе в виде димера, что подтверждается соответствием рассчитанных химических сдвигов ЯМР экспериментальным данным (Таблица 3.4, Рисунок 3.38а).

Таблица 3.4 — Рассчитанные химические сдвиги для спектра 1H ЯМР для двухзарядного катиона модификатора A^{22} без влияния противоионов, для раствора модификатора A^{22} , для димера $[A^{22}]_2$ и сравнение с химическими сдвигами, соответствующими экспериментальному спектру раствора модификатора в ДМСО- d_6

Структура	Химический сдвиг, м. д.			
				
	a	b	c	d
Катион A^{22} (расчет)	4,46	4,40	7,37	10,29
A^{22} (расчет)	5,07	5,02	9,07	9,35
$[A^{22}]_2$ (расчет)	4,43	4,70	8,99	9,38
Раствор A^{22} (эксперимент)	3,29	3,90	7,27	8,37

Показано, что взаимодействие A^{22} с PbI_2 происходит через предварительное образование сольвата $PbI_2^*(DMCO)_3$ и последующее хелатирование Pb^{2+} пиридилными

группами, что полностью соответствует экспериментальным ЯМР-спектрам (Рисунок 3.38б). Моделирование взаимодействия A^{22} с MAI и FAI подтвердило возможность образования супрамолекулярных ассоциатов за счет множественных водородных связей (Рисунок 3.38в-г), хотя низкоэнергетические структуры не полностью воспроизводят данные NOESY, что указывает на более сложный характер взаимодействий.

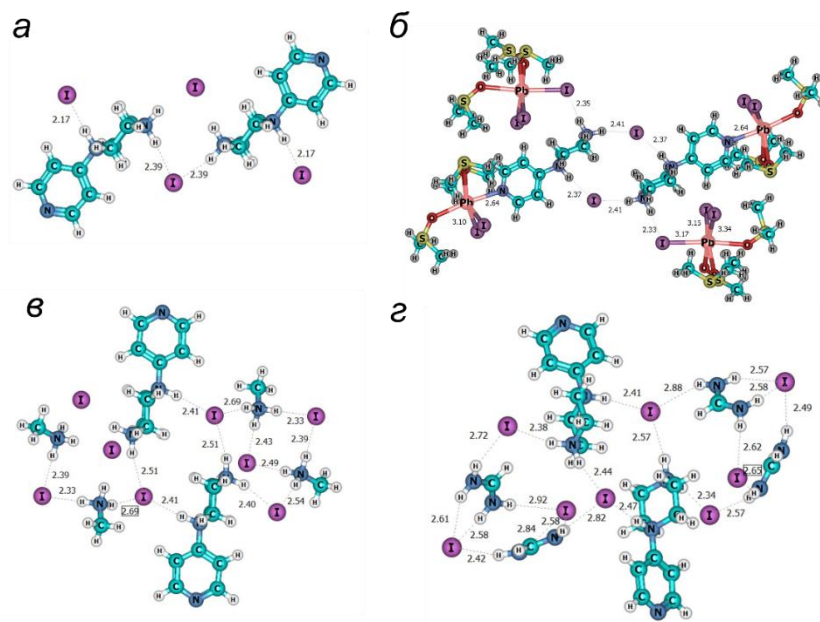


Рисунок 3.38 — Низкоэнергетические структуры, полученные теоретическими расчетами методом DTF, для а) димера $[A^{22}]_2$, б) координационного комплекса между сольватированным PbI_2 и димером $[A^{22}]_2$, в) водородно-связанных комплексов между димерами $[MAI]_2$ и $[A^{22}]_2$, г) водородно-связанных комплексов между димерами $[FAI]_2$ и $[A^{22}]_2$

Таким образом, полученные результаты убедительно демонстрируют способность A^{22} взаимодействовать со всеми компонентами перовскитного предшественника, что, как ожидается, определяет морфологию модифицированных пленок $(Cs_{0,10}MA_{0,15}FA_{0,75})PbI_3$ и их стабильность.

3.1.5.3 Сравнительный анализ влияния иодида анилина и дигидроиодида 4-аминобензиламина на фотохимическую стабильность и свойства пленок $(Cs_{0,10}MA_{0,15}FA_{0,75})PbI_3$

Ранее на примере $MAPbI_3$ было показано, что замена однозарядного катиона анилина (A^{34}) на двухзарядный катион 4-аммонийбензиламмония (A^{21}) приводит к повышению стабилизирующей способности модификатора (Рисунок 3.5б). Для проверки универсальности этого эффекта было проведено аналогичное сравнение для

смешаннокатионной МА-содержащей системы $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$. Установлено, что и в этом случае модификатор A^{21} также проявляет более высокую стабилизирующую способность по сравнению с A^{34} . В частности, использование A^{21} способствует повышению фазовой стабильности пленок, что выражается в меньшем накоплении PbI_2 после облучения (Рисунок 3.39а). Кроме того, повышенный стабилизирующий эффект A^{21} проявляется в более эффективном подавлении светоиндуцированной рекристаллизации (Рисунок 3.39б).

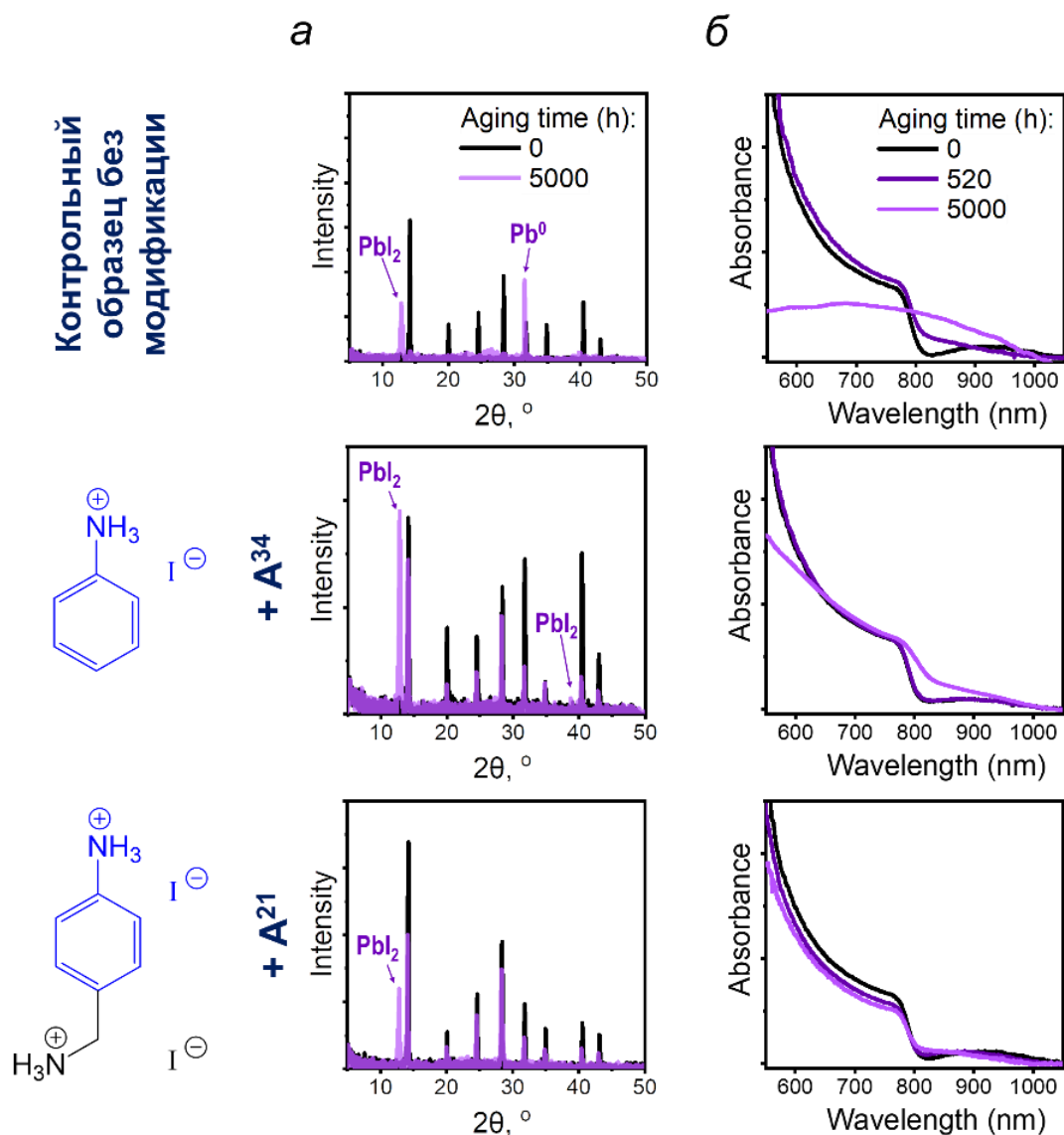


Рисунок 3.39 — Характеризация немодифицированной пленки $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ (верхний ряд) и плёнок, модифицированных A^{34} (средний ряд) и A^{21} (нижний ряд): а) рентгенограммы до и после 5000 ч облучения, б) динамика спектров поглощения при облучении светом

Согласно данным СЭМ, после 5000 ч облучения пленки с обоими модификаторами (A^{34} и A^{21}) сохраняют более компактную морфологию по сравнению с немодифицированным образцом (Рисунок 3.40 слева). Тем не менее, в случае пленки,

модифицированной однозарядным анилинием (A^{34}), наблюдаются шарообразные образования, которые, вероятно, относятся к иодиду свинца; подобные структуры также характерны для немодифицированной пленки. Для двухзарядного аналога (A^{21}) такие образования отсутствуют, хотя фиксируется наличие отдельных полостей. Кроме того, пленки с A^{21} после облучения являются заметно менее шероховатыми по сравнению с образцами, содержащими A^{34} , и с немодифицированными пленками, согласно АСМ-топографии (Рисунок 3.40 посередине).

Результаты IR s-SNOM для немодифицированных пленок обсуждались выше и показали сильное обеднение поверхности катионами МА и FA (Рисунок 3.40 справа).

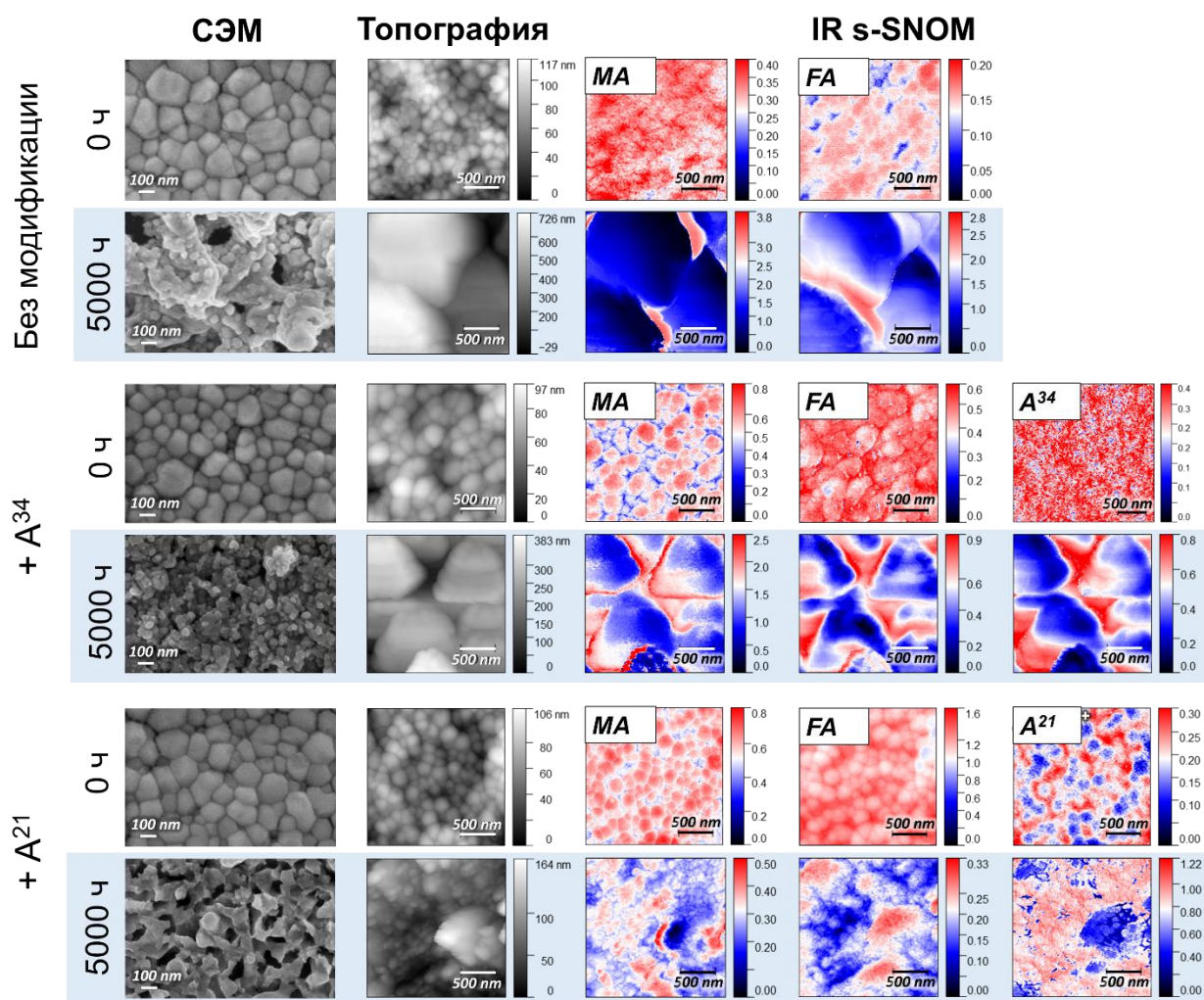


Рисунок 3.40 — Результаты микроскопии для немодифицированной пленки $(Cs_{0.10}MA_{0.15}FA_{0.75})PbI_3$ (верхняя группа изображений) и плёнок, модифицированных A^{34} (средняя группа) и A^{21} (нижняя группа). Слева направо: микрофотографии СЭМ, АСМ-топография, фазово-контрастные изображения IR s-SNOM на характеристических частотах катионов МА, FA и соответствующего модификатора (A^{34} или A^{21})

В случае пленки, модифицированной A^{34} , поверхность в целом более обогащена органическими катионами, хотя присутствуют участки, полностью лишенные органических катионов, такие области могут быть отнесены к PbI_2 или $CsPbI_3$. Кроме того, наблюдается преимущественная колокализация катионов модификатора с МА, тогда как связь с FA выражена в меньшей степени. Кроме того, распределения МА и FA не совпадают полностью, что свидетельствует о неполной колокализации этих двух органических катионов и, вероятно, о начальных стадиях фазовой сегрегации. Наблюдается также колокализация катионов МА, FA и анилина. Следует отметить, что в необлученной пленке с A^{34} катионы МА расположены преимущественно на поверхности зерен, тогда как катионы анилина покрывают как поверхность, так и границы зерен (с некоторым преобладанием на поверхности). Катионы FA распределены равномерно, покрывая все участки, однако их содержание несколько выше на границах зерен.

Для пленки, модифицированной двухзарядным A^{21} , в необлученном состоянии наблюдается колокализация модификатора преимущественно с катионами FA: на участках, обогащенных МА, содержание добавки ниже, и, напротив, выше там, где больше FA (Рисунок 3.40 справа). Интересно, что после облучения наблюдается колокализация добавки уже с катионами МА, при этом катионы МА и FA пространственно расходятся, что свидетельствует о катионной фазовой сегрегации. Тем не менее, важно отметить, что вся поверхность в равной степени покрыта органическими катионами, что обеспечивает повышенную стабильность модифицированных пленок.

Различная стабилизирующая способность A^{34} и A^{21} , вероятно, в том числе обусловлена их разным сродством (имеется в виду сила взаимодействия) к органическим катионам перовскитного материала. В случае однозарядного анилина (A^{34}) модификатор проявляет большее сродство к МА, чем к FA, что согласуется с упомянутой выше неэффективностью A^{34} для стабилизации $MAPbI_3$ (см. раздел 3.1.2). Двухзарядный 4-аммонийбензиламмоний (A^{21}) демонстрирует сродство к обоим катионам (изначально колокализуясь с FA, а после облучения с МА), что позволяет ему эффективно взаимодействовать со всей катионной подрешеткой и в большей мере подавлять фазовую сегрегацию и рекристаллизацию пленок на свету. Это объясняет его более высокую стабилизирующую способность в смешаннокатионном составе $(Cs_{0,10}MA_{0,15}FA_{0,75})PbI_3$ и позволяет заключить, что модификаторы с двухзарядными катионами в целом являются более эффективными модификаторами по сравнению с однозарядными аналогами, поскольку обладают двумя центрами связывания, обеспечивающими более прочные координационные и водородные связи с перовскитной решеткой.

3.1.6 Исследование взаимодействий между модификаторами и катионами FA методом ^1H ЯМР спектроскопии

Как было показано в разделе 3.1.5.2, данные ^1H ЯМР свидетельствуют о способности отдельных модификаторов к образованию ассоциатов с катионами FA в растворе (Рисунок 3.36), что проявляется в характерных сдвигах сигналов N-H и H-C, а также в подавлении протонного обмена. Наблюдаемые явления комплексообразования между модификаторами и FA могут быть благоприятными для проявления их стабилизирующего эффекта в FA-содержащих перовскитных пленках, как известно из литературных данных. В частности, свето-индуцированная кристаллизация пленок, провоцируемая миграцией ионов, может быть подавлена вследствие дополнительных взаимодействий между модификаторами и катионами FA. Анализ взаимодействий между модификаторами и катионами FA в растворе методом ^1H ЯМР может косвенно предсказать возможность таких полезных взаимодействий.

В частности, в ряду модификаторов на основе алифатических аминов $\text{A}^1\text{-A}^5$ наблюдается рост силы взаимодействия с FA с увеличением длины цепи, что проявляется в замедлении протонного обмена между NH_2 -группами FA, а также в уширении сигнала H-C для FA (Рисунок 3.41a). Данный эффект, вероятно, обусловлен тем, что с ростом длины углеводородного радикала увеличивается поляризуемость всей молекулы, что способствует образованию более прочных ионных ассоциатов $[\text{RA}^+\cdots\text{FA}]$. В ^1H ЯМР-спектрах смеси FAI с A^5 по сравнению со спектром чистого модификатора наблюдается разрешение сигналов CH_2 -групп алкильной цепи и проявление сигнала $-\text{NH}_3^+$ (7,88 м.д.) модификатора, что указывает на ограничение конформационной подвижности длинной алкильной цепи в смеси с FAI. В спектре данной смеси сигнал NH_2 -групп FA перестает наблюдаться в области 8,2-9,5 м.д. и проявляется в виде уширенного сигнала в области 4,5-5,5 м.д (Рисунок 3.41б) вследствие протонного обмена с водой.

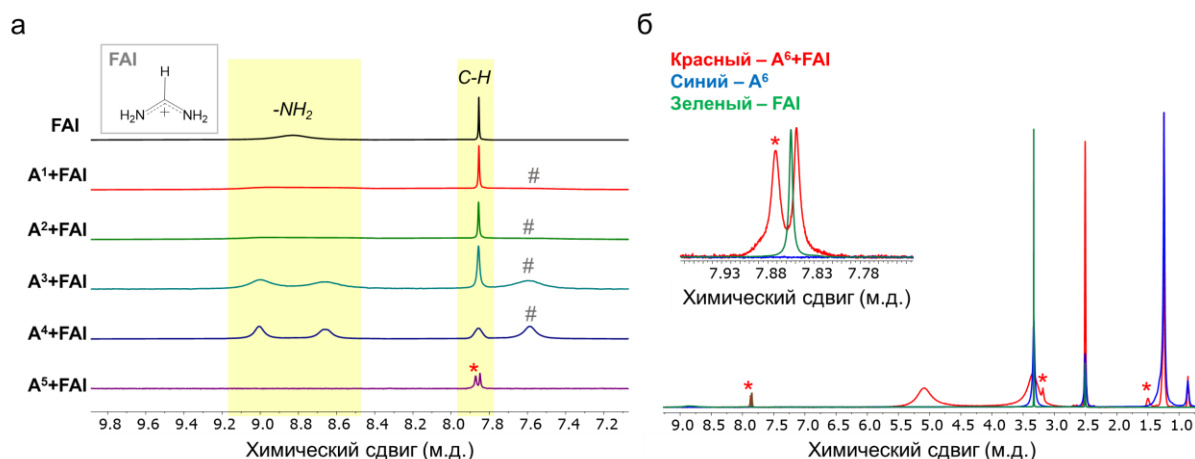


Рисунок 3.41 — Сравнение спектров ¹H ЯМР в ДМСО-d₆ для а) растворов чистого FAI и его смесей с модификаторами A¹-A⁵ (сверху вниз), символом «#» отмечены сигналы аммонийных групп модификаторов; б) A⁶+FAI, A⁶, FAI, символом «*» отмечены сигналы A⁶, проявившиеся вследствие ограничения конформационной подвижности алкильной цепи и замедления протонного обмена в смеси с FAI

Для фторсодержащих модификаторов A⁶-A⁸ расщепление сигнала Н-С FA в мультиплет свидетельствует об образовании устойчивых комплексов с формамидинием (Рисунок 3.42). Это обусловлено электроноакцепторным влиянием фторированных цепей, усиливающим электростатическое взаимодействие катиона модификатора с FA. В результате может сформироваться устойчивый ионный ассоциат, в котором FA находится в асимметричном окружении, что проявляется в расщеплении сигнала Н-С FA в мультиплет.

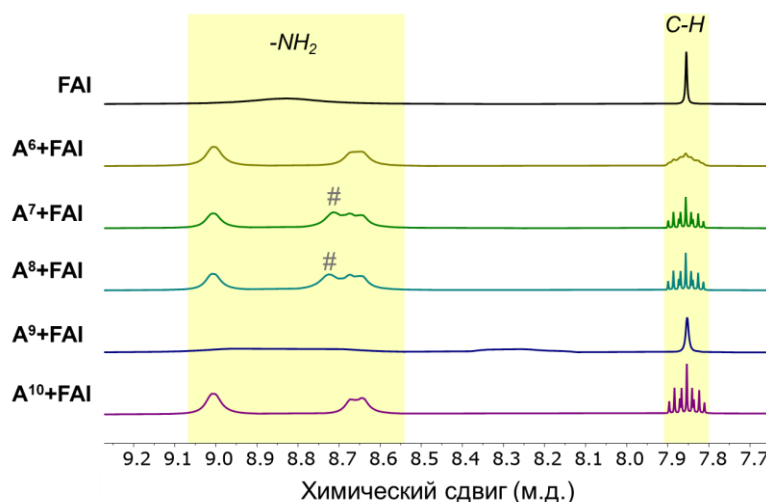


Рисунок 3.42 — Сравнение спектров ¹H ЯМР в ДМСО-d₆ для а) растворов чистого FAI и его смесей с модификаторами A⁶-A¹⁰ (сверху вниз), символом «#» отмечены сигналы аммонийных групп модификаторов

Аналогичный результат был получен для хлорида 2,2,3,3,3-пентафторпропиламмония и отражен в публикации [443], где также было показано, что сокращение числа F-заместителей с 5 до 3 приводит к образованию менее устойчивого, более динамического комплекса, что проявляется в уширении сигнала C-H для FA и исчезновении мультиплетной структуры.

В присутствии полимера **A⁹** сигнал Н-С FA немного уширяется, но остается синглетом, что указывает на слабое динамическое взаимодействие с модификатором (Рисунок 3.42). В смеси с поликатионным полимером **A¹⁰** данный сигнал расщепляется в мультиплет, свидетельствуя об образовании устойчивого асимметричного комплекса за счет множественных электростатических контактов с полимерной матрицей.

Примечательно, что среди модификаторов **A¹¹-A¹⁶** только 4-замещенные производные пиридина **A¹³** и **A¹⁴** образуют комплекс с FAI с фиксированной геометрией, в остальных случаях наблюдается образование динамического комплекса, причем для смеси с **A¹⁶** стабильность комплекса ослабевает в сравнении с **A¹⁵** (Рисунок 3.43). Полученный результат можно объяснить экранированием катионного центра модификатора пиридилным атомом азота в случае **A¹¹-A¹²** и этильным заместителем в случае **A¹⁶**.

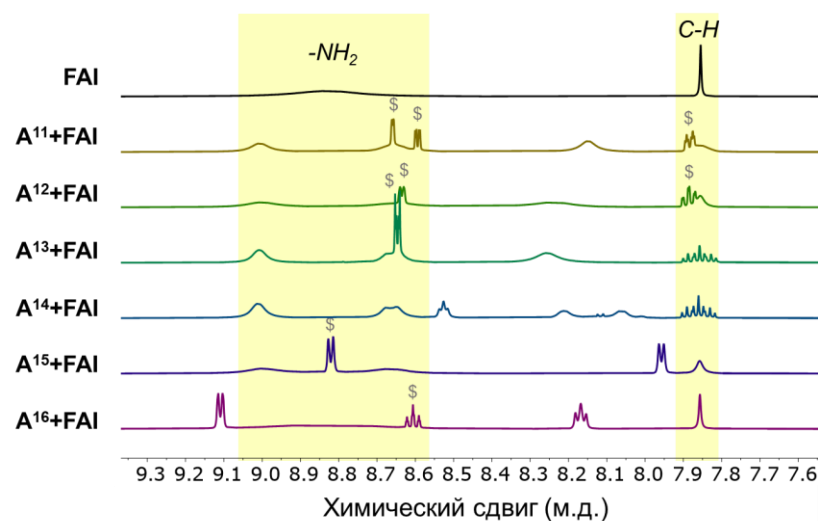


Рисунок 3.43 — Сравнение спектров ¹H ЯМР в ДМСО-d₆ для а) растворов чистого FAI и его смесей с модификаторами **A¹¹-A¹⁶** (сверху вниз). Для удобства чтения сигналы модификаторов вблизи сигналов FA отмечены символом «\$»

В смесях с модификаторами **A¹⁷-A²⁴** комплексы с FAI с фиксированной геометрией образуются во всех случаях, кроме образца с **A²³** (Рисунок 3.44), где сигналы FA не претерпевают никаких изменений.

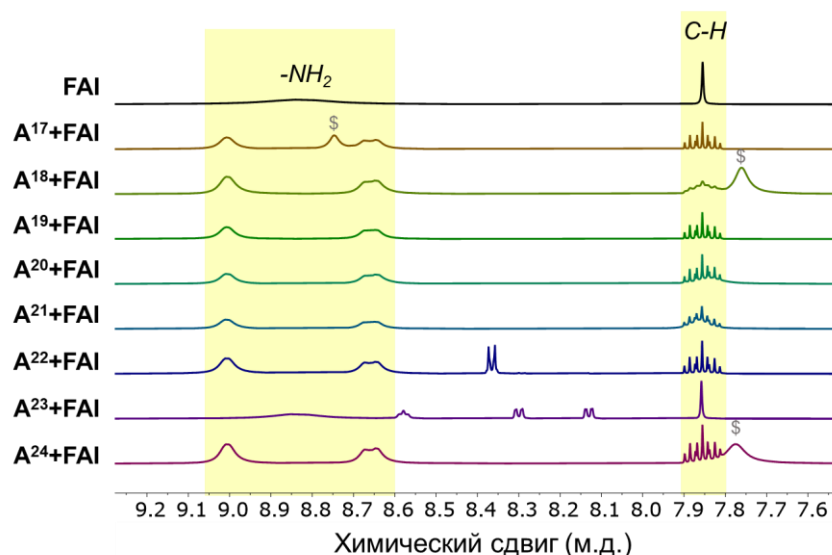


Рисунок 3.44 — Сравнение спектров ^1H ЯМР в ДМСО- d_6 для а) растворов чистого FAI и его смесей с модификаторами A^{17} - A^{24} (сверху вниз). Для удобства чтения сигналы модификаторов вблизи сигналов FA отмечены символом «\$»

Примечательно также, что в ряду гидразиний-аминогуанидиний-гуанидиний (A^{25} - A^{27}) стабильность комплекса с FA ослабевает (Рисунок 3.45). Так, в смеси A^{25} +FA формируется комплекс с фиксированной геометрией, а гуанидиний скорее не взаимодействует с FA.

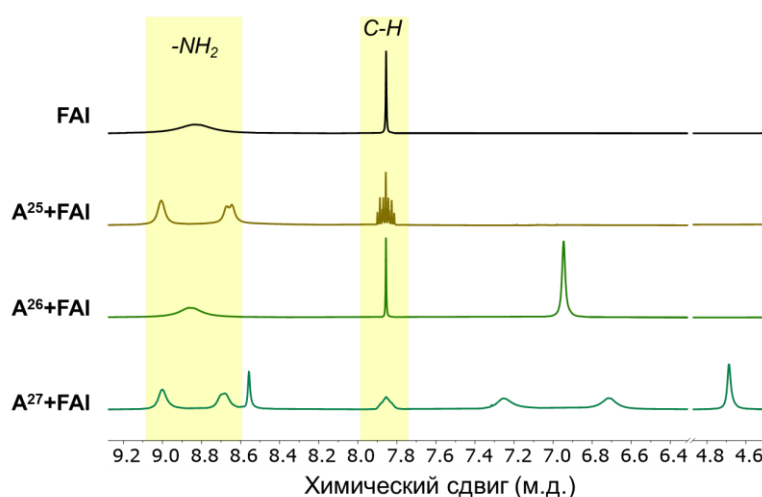


Рисунок 3.45 — Сравнение спектров ^1H ЯМР в ДМСО- d_6 для а) растворов чистого FAI и его смесей с модификаторами A^{25} - A^{27} (сверху вниз)

Кроме того, было обнаружено, что пиразин (A^{30}) и некоторые четвертичные аммониевые соли: иодиды N -метилуротропия (A^{29}) и тетраметиламмония (A^{31}) — не образуют комплексов с FA (Рисунок 3.46). Изоуротропиниевый модификатор A^{28} ,

напротив, формирует стабильный комплекс с FA благодаря наличию донорных групп N-OH, аналогичные результаты были получены для иодидов холина (A^{32}) и допамина (A^{35}). Примечательно, что присутствие катионов анилина (A^{34}) и N,N,N -триметиланилина (A^{35}) также способствует образованию комплексов с FA несмотря на отсутствие донорных групп. Следовательно, в таком случае в комплексообразовании задействована π -система бензольного кольца.

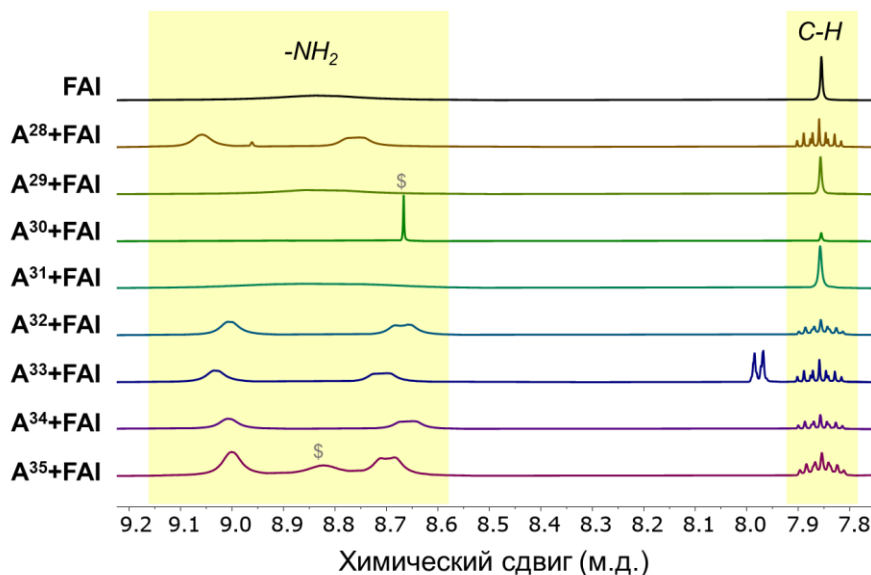


Рисунок 3.46 — Сравнение спектров ^1H ЯМР в ДМСО- d_6 для а) растворов чистого FAI и его смесей с модификаторами A^{28} - A^{35} (сверху вниз). Для удобства чтения сигналы модификаторов вблизи сигналов FA отмечены символом «\$»

Модификаторы, показавшие отсутствие комплексообразования или образование очень слабых комплексов в растворах с FA, чаще всего демонстрировали невысокое стабилизирующее (или даже дестабилизирующее) действие в пленках FA-содержащих комплексных галогенидов свинца. В частности, это справедливо для производных алкиламинов (A^1 - A^5), 1-этил-4-пиколиния (A^{16}), гуанидиния (A^{26}), которые не имеют дополнительных донорных групп, позволяющих стабилизировать фотоактивный материал посредством координационных связей с ионами Pb^{2+} , как в случае поли(2-винилпиридина) A^9 и соли октенидина A^{23} . Следует уточнить, что модификаторы A^9 и A^{23} показали выраженный стабилизирующий эффект именно для пленок $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$, тогда как повышения фазовой стабильности для $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$, в котором содержание FA повышено, не наблюдалось. Это может быть связано с синергетическим влиянием катионов MA и FA на стабильность модифицированного материала, поскольку оба модификатора (особенно A^{23}) благоприятно влияли на стабильность пленок MAPbI_3 . Примечательно, что

при применении A^{23} в качестве пассиватора поверхности $FAPbI_3$ стабильность пленок значительно повышается. Это может быть связано с двумя факторами: со способностью модификатора к образованию координационных взаимодействий с поверхностными ионами Pb^{2+} , а также с формированием устойчивых 2D-перовскитных фаз на поверхности.

Эффекты комплексообразования между рядом модификаторов и FA (в том числе образование динамических комплексов), напротив, часто коррелируют с их высокой стабилизирующей способностью в пленках FA-содержащих перовскитов. Тем не менее, введение некоторых «комплексообразующих» модификаторов в раствор прекурсора $(Cs_{0,12}FA_{0,88})PbI_3$ препятствовало кристаллизации фотоактивной α -фазы, поскольку образование подобных комплексов напрямую влияет на кинетику кристаллизации пленок. В частности, это справедливо для многих модификаторов с дополнительными катионными центрами, за исключением N,N,N',N' -тетраметилэтилендиаммония (A^{19}), аммонийные группы которого несколько дезэкранированы метильными заместителями.

Следует отметить, что ни один из модификаторов не реагирует с FA в растворе $DMCO-d_6$ при комнатной температуре, следовательно, депротонирование модификаторов в растворе без нагревания не происходит, однако подобные реакции потенциально могут происходить при кристаллизации пленки, поскольку для этого процесса требуется нагрев образца. Аналогично, при длительном выдерживании перовскитных пленок на свету может происходить депротонирование катионов модификатора с последующим присоединением к катионам FA и образованием новых амидиниевых катионов [444], что может приводить как к деградации, так и к стабилизации материала.

С целью выявления возможности протекания реакций трансаминирования между катионами FA и модификаторами при повышенной температуре двухкомпонентные растворы A^n+FAI (в $DMSO-d_6$) в закрытых ампулах выдерживались $85\text{ }^{\circ}C$ в течение суток. По окончании нагревания растворы были охарактеризованы методом спектроскопии ЯМР. Было обнаружено протекание химических реакций в случае использования модификаторов A^5 , A^{13} , A^{28} и A^{29} .

В частности, после прогрева раствора A^5+FAI на спектрах 1H ЯМР данного образца наблюдалось появление сигналов, характерных для амидиниевых катионов [445], в данном случае N -гексадецилформамидиния (Рисунок 3.47а-б, сигналы продукта реакции отмечены символом «#»).

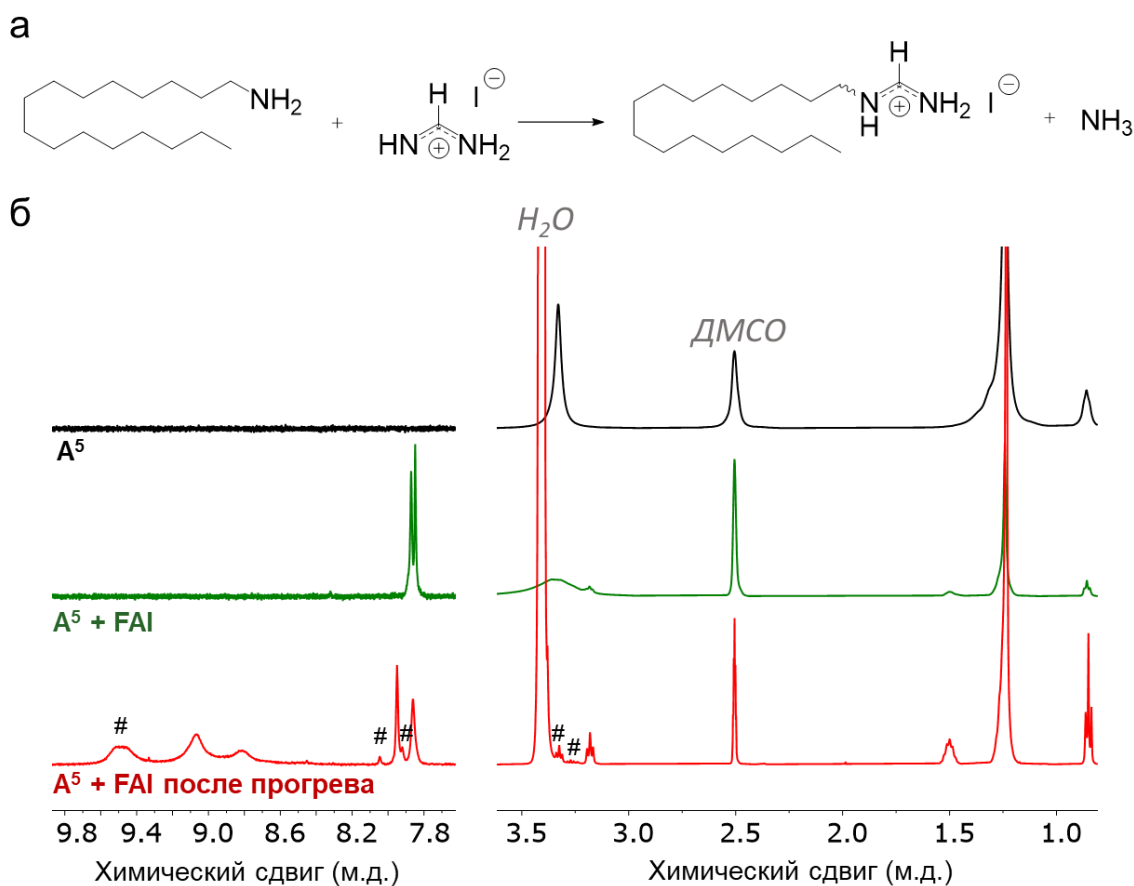


Рисунок 3.47 — а) Схема реакции между *n*-гексадециламином, образующегося при депротонировании катиона модификатора **A⁵**, и FAI с образованием иодида *N*-гексадецилформамидиния (возможно образование цис- и транс-изомеров) и аммиака (NH₃ может оставаться в растворе в виде NH₄⁺); б) сравнение спектров ¹H ЯМР в ДМСО-*d*₆ для растворов чистого **A⁵** (черный) и его смеси с FAI до (зеленый) и после прогрева (красный). Символом «#» отмечены сигналы образующегося в растворе иодида *N*-гексадецилформамидиния

Аналогично в случае смеси **A¹³**+FAI после прогрева на спектрах ¹H ЯМР появляются сигналы, с большой вероятностью соответствующие катионам *N*-(4-метилпиридин)формамидиния, образующегося в ходе реакции трансаминирования между катионами FA и 4-пиколиламином (Рисунок 3.48а-б), а также характеристические сигналы катионов аммония NH₄⁺, являющегося типичным продуктом подобных реакций.

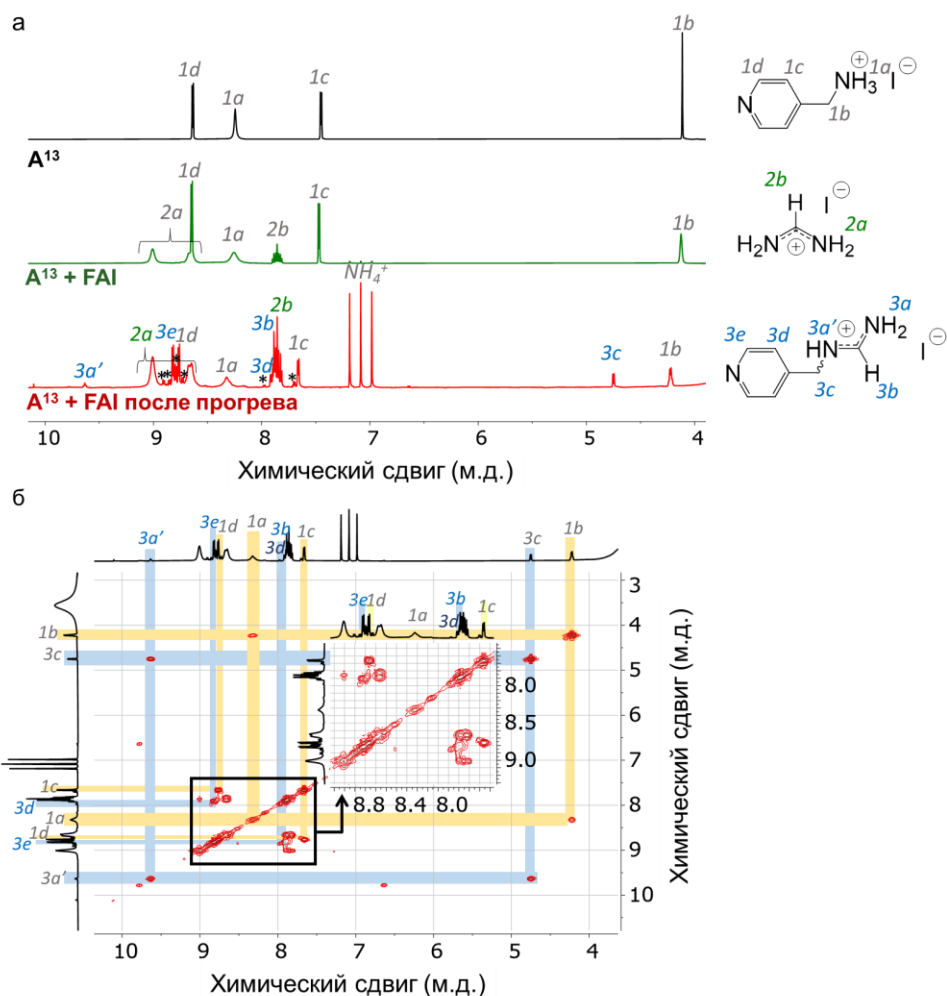


Рисунок 3.48 — а) Сравнение спектров ^1H ЯМР в DMSO-d_6 для растворов чистого A^{13} (черный) и его смеси с FAI до (зеленый) и после прогрева (красный). Сигналы A^{13} , FA, N -(4-метилпиридин)формамидиния, образующегося в растворе при нагревании, обозначены в соответствии со структурными формулами в правой части рисунка. Символом «*» обозначены сигналы минорных продуктов, которые, вероятно, являются изомерами основного продукта.

б) Спектр ^1H - ^1H COSY для раствора $\text{A}^{13} + \text{FAI}$ после нагревания и его интерпретация

Примечательно, что при использовании модификаторов A^{11} и A^{12} в аналогичных условиях реакция с FA не протекает, что можно объяснить большей устойчивостью катионов данных модификаторов к депротонированию. Следует отметить, что в литературе обсуждается выраженная стабилизирующая способность катионов N -(3-метилпиридин)формамидиния по отношению к эксплуатационной стабильности ПСЭ на основе перовскитного материала с большим содержанием катионов FA [401]. Вероятно, образующиеся в смеси $\text{A}^{13} + \text{FAI}$ катионы N -(4-метилпиридин)формамидиния также могут оказывать положительное влияние на фотостабильность FA-содержащих перовскитных пленок. Этим можно объяснить высокое стабилизирующее действие модификатора A^{13} по

отношению к пленкам FA-содержащих перовскитных материалов при его одновременной низкой эффективности применительно к пленкам MAPbI₃.

Согласно данным спектроскопии ЯМР, для прогретого раствора A²⁹+FAI наблюдается образование сигналов, соответствующих катионам THTZ-H (Рисунок 3.49а-в), которые, как известно из литературы, положительно влияют на эксплуатационную стабильность ПСЭ [375, 376].

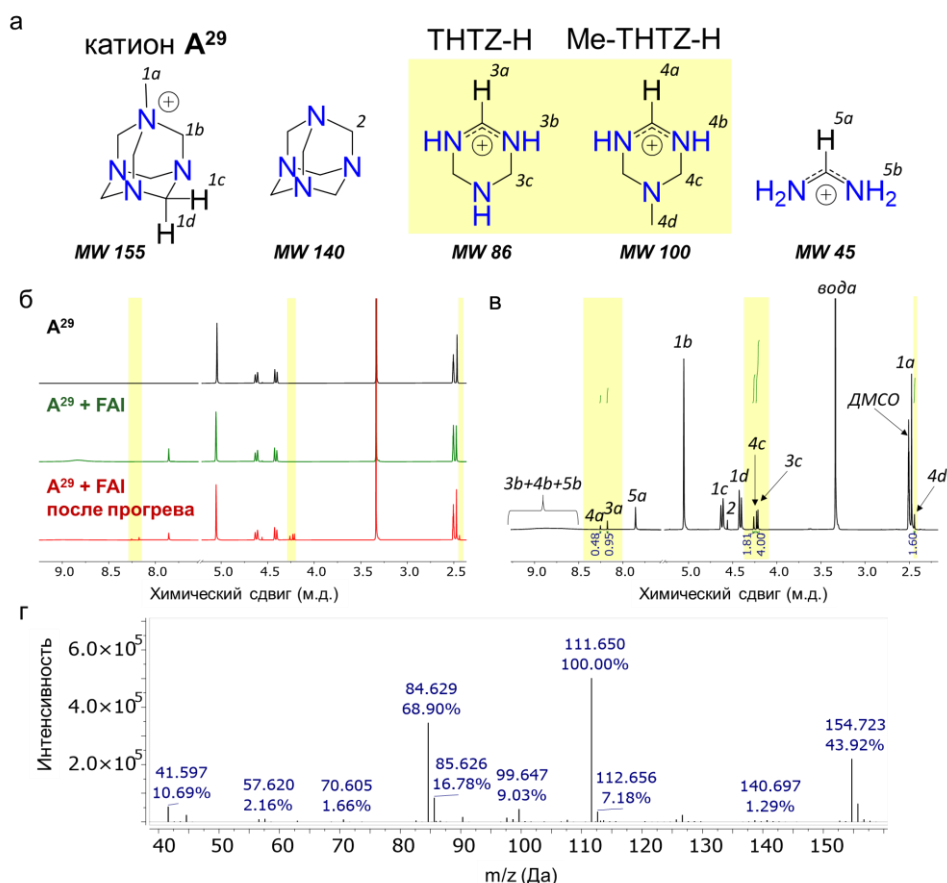


Рисунок 3.49 — а) Компоненты смеси A²⁹+FAI после прогрева, б) сравнение спектров ¹H ЯМР в ДМСО-d₆ для растворов чистого A²⁹ (черный) и его смеси с FAI до (зеленый) и после прогрева (красный). в) Интерпретация спектра ¹H ЯМР A²⁹+FAI после прогрева и соотнесение протонных сигналов в соответствии с молекулярными формулами компонентов смеси в части рисунка «а». г) МАЛДИ масс-спектр в режиме положительных ионов для смеси A²⁹+FAI после прогрева

Кроме того, для прогретой смеси A²⁹+FAI фиксируется также присутствие заметного количества уротропина (сигнал при 4,56 м.д.) [376]. В литературе обсуждается возможный механизм образования катионов THTZ-H в растворе FAPbI₃ в присутствии уротропина вследствие раскрытия азаадамантового каркаса, образования метиленимина и его последующей реакции с FA (Рисунок 1.27) [376]; аналогичные превращения, вероятно, происходят в системе A²⁹+FAI в условиях нагревания. Помимо сигналов THTZ-H на

спектре ^1H ЯМР данной смеси присутствуют сигналы еще одного продукта, предположительно, катионам *N*-метилзамещенного ТНТЗ-Н (Me-ТНТЗ-Н) (Рисунок 3.49а-в).

Смесь $\text{A}^{29} + \text{FAI}$ после нагревания была дополнительно охарактеризована методом МАЛДИ масс-спектрометрии. В масс-спектрах (режим положительных ионов) были зафиксированы сигналы, соответствующие m/z катионов модификатора A^{29} (155 Да), уротропина (141 Да), ТНТЗ-Н (86 Да), Me-ТНТЗ-Н (100 Да), а также типичные для производных уротропина сигналы осколочных ионов (42, 58, 85 и 112 Да) [446].

Достаточно сложные превращения происходили при нагревании смеси $\text{A}^{28} + \text{FAI}$. Следует отметить, что для однокомпонентного раствора A^{28} и для смеси $\text{A}^{28} + \text{FAI}$ без нагревания на спектрах ^1H ЯМР присутствуют сигналы как самого модификатора A^{28} , так и соответствующего ему трис-оксима (трис(1-пропан-2-онилоксим)амин) TRISOXH_3 (Рисунок 3.50), образование которого можно объяснить частичным депротонированием катиона A^{28} и последующим обратимым раскрытием изоуротропинового цикла [447]. Согласно результатам ЯМР спектроскопии, после прогрева смеси $\text{A}^{28} + \text{FAI}$ тетраазаадамантовая форма модификатора A^{28} практически полностью исчезает, в растворе присутствует TRISOXH_3 (либо его производные) (Рисунок 3.50).

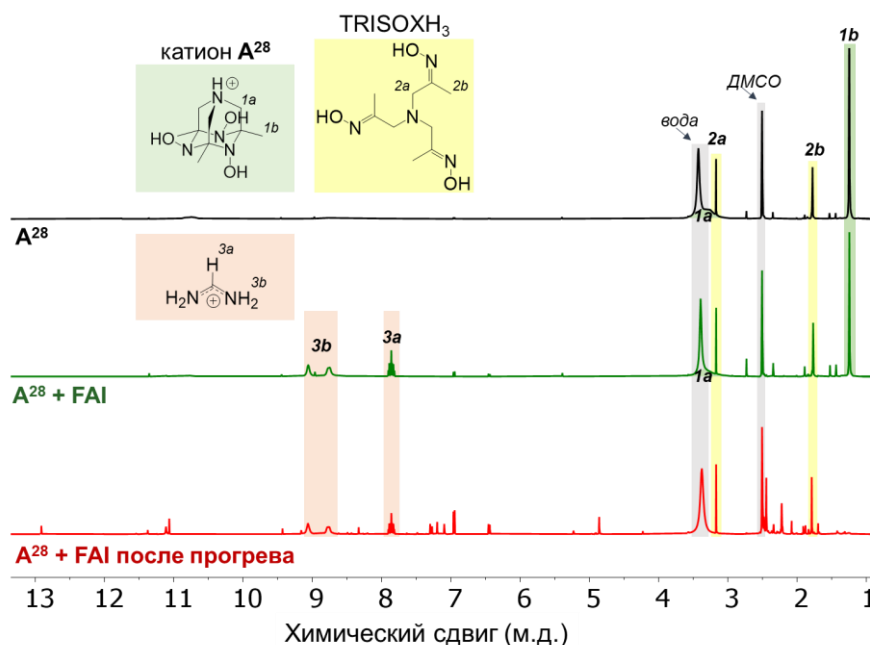


Рисунок 3.50 — а) Сравнение спектров ^1H ЯМР в DMSO-d_6 для растворов чистого A^{28} (черный) и его смеси с FAI до (зеленый) и после прогрева (красный) и соотнесение сигналов в соответствии с молекулярными формулами катионов A^{28} , FA и TRISOXH_3

Примечательно, что в исходном растворе A^{28} присутствует небольшое количество примесей (Рисунок 3.51а), содержание которых возрастает в смеси $A^{28}+FAI$ после нагревания, это может быть следствием сравнительно низкой термической стабильности модификатора A^{28} и соответствующего трис-оксима. Например, в литературе сообщается, что при нагревании порошка $TRISOX_3$ может происходить образование целого ряда соединений, в том числе аминопроизводных пиридина [448], некоторые из которых также могут вступать в реакции трансаминирования с катионами FA. Важно отметить, что на спектре 1H ЯМР для смеси $A^{28}+FAI$ еще до нагревания появляются новые низкоинтенсивные сигналы, ранее отсутствовавшие на спектре раствора чистого A^{28} , а их интенсивность увеличивается после прогрева смеси (Рисунок 3.51б). Это позволяет выдвинуть предположение о протекании реакций между модификатором A^{28} (или скорее $TRISOX_3$) и катионами FA.

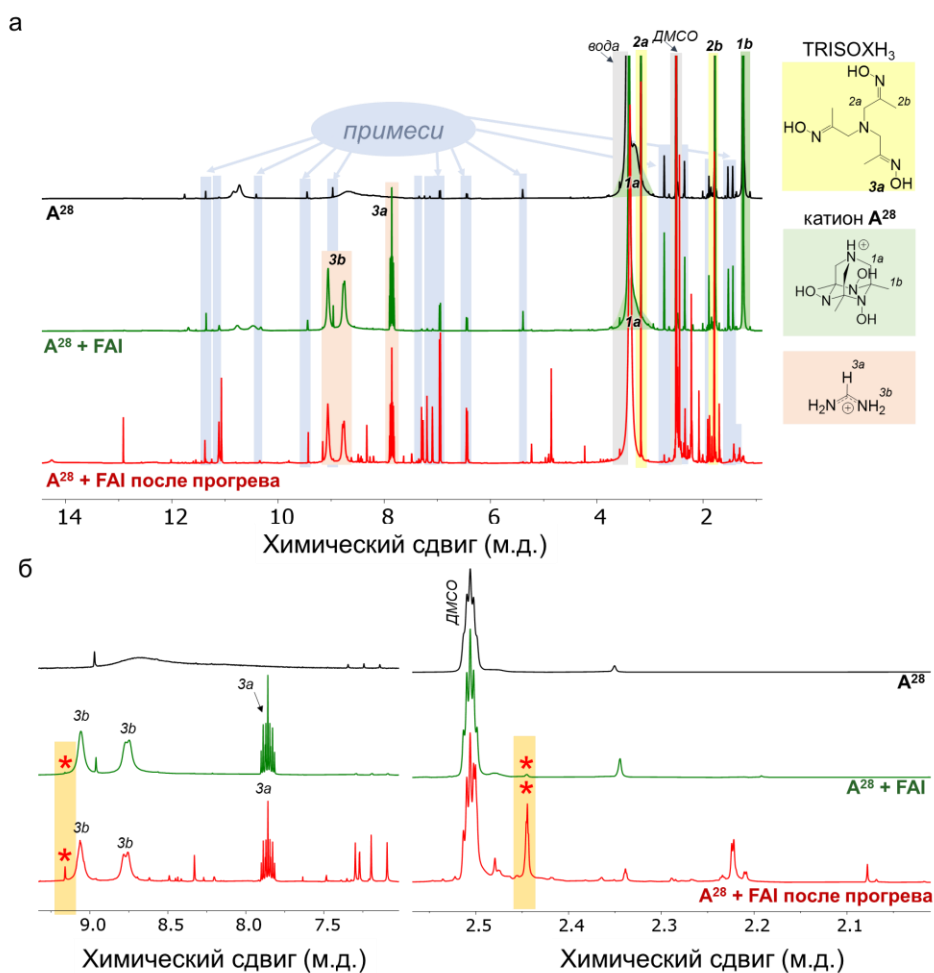


Рисунок 3.51 —Спектры 1H ЯМР с увеличением для растворов чистого A^{28} (черный), его смеси с FAI до (зеленый) и после прогрева (красный) в $DMSO-d_6$: а) с указанием сигналов исходных примесей, б) с указанием новых сигналов, которые были зафиксированны для спектров смеси $A^{28}+FAI$ еще до ее нагревания (отмечены красной звездочкой «*»)

Ниже приведены МАЛДИ масс-спектр в режиме положительных ионов для смеси $A^{28}+FAI$ после прогрева (Рисунок 3.52а) и схемы реакций, предположительно протекающих в смеси $A^{28}+FAI$ при нагревании (и при последующей ионизации образца во время регистрации масс-спектров) (Рисунок 3.52б). Однако для более точного установления образующихся соединений требуется проведение дополнительных исследований. Наиболее интенсивные сигналы в масс-спектре соответствуют $m/z \sim 196$ (~ 390 в случае димера), 180, 168 (~ 337 в случае димера), 184 Да и согласуются с продуктами предполагаемых реакций.

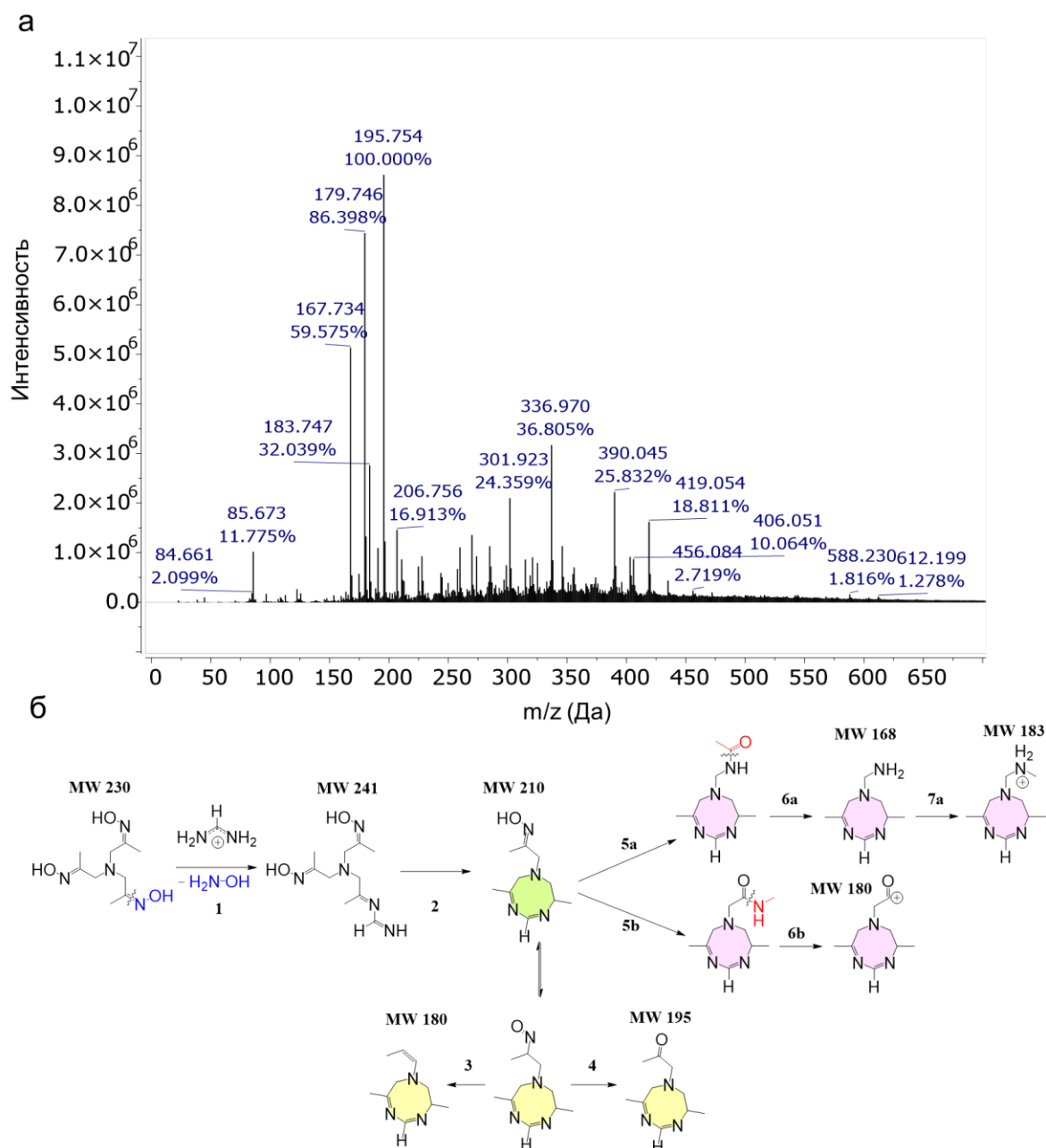


Рисунок 3.52 — а) МАЛДИ масс-спектр в режиме положительных ионов для смеси $A^{28}+FAI$ после прогрева; б) схемы реакций, предположительно протекающих в смеси $A^{28}+FAI$ при нагревании (и при дальнейшей ионизации образца)

Предложенные реакции включают в себя реакцию трис-оксима с FAl (с выделением гидроксиламина (или соли гидроксиламмония) при нагревании смеси **(1)**), циклизацию образующегося продукта **(2)**, его частичное разложение **(3)** и гидролиз **(4)**, а также перегруппировки Бекмана (**5a**, **5b**) с последующим отщеплением от образующихся амидов ацетатной (**6a**) или метиламмонийной (**6b**) групп, например, во время ионизации образца; продукт реакции **7a** может образоваться при условии присутствия в системе метилирующего агента (например, CH_3I , который образуется из иодида метиламмония, возможного продукта реакции **6b**).

Проведенные исследования свидетельствуют о большей реакционной способности модификаторов A^5 , A^{13} , A^{28} , A^{29} по отношению к катионам FA в сравнении с остальными модификаторами. Тем не менее, другие модификаторы также потенциально способны реагировать с катионами FA при длительном облучении FA-содержащих пленок светом. В дальнейшем данный подход к исследованию возможных реакций между модификаторами и катионами FA может быть развит путем анализа состава облученных светом модифицированных FA-содержащих пленок комплексных галогенидов свинца, например, с применением методов спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии.

Выводы по разделу 3.1

В результате систематического исследования влияния 35 молекулярных модификаторов на фотохимическую стабильность плёнок перовскитных материалов MAPbI_3 , FAPbI_3 , $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$ и $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ установлен ряд закономерностей, связывающих структурные особенности органических катионов с их стабилизирующей способностью.

Обобщая полученные закономерности для MAPbI_3 , можно выделить следующие структурные признаки, коррелирующие с высокой стабилизирующей способностью модификаторов: наличие гидроксильных групп, обеспечивающих дополнительные центры координации с Pb^{2+} ; присутствие ароматических (особенно пиридинных) заместителей, способных к π -стэкингу и координации с ионами Pb^{2+} ; устойчивость катионов модификаторов к депротонированию; наличие дополнительных катионных центров (2-3-зарядные катионы). Введение фторированных заместителей и удлинение алкильных цепей, как правило, не способствуют повышению стабильности, а в ряде случаев приводят к ускоренной деградации.

Важным фактором, определяющим эффективность модификатора, является его способность к равномерному распределению по поверхности пленки и/или локализации на границах зерен, что обеспечивает эффективную пассивацию дефектов. В частности, было показано, что иодид 1-метилуротропия (A^{29}) характеризуется склонностью к встраиванию в объем кристаллической решетки $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ с вытеснением катионов MA на границы зерен, что является причиной сравнительно низкого стабилизирующего действия модификатора в MA-содержащих составах.

Установлено, что стабилизирующая способность некоторых модификаторов не является универсальной и существенно зависит от катионного состава перовскитного полупроводника. В частности, иодид *n*-октил-4-пиридинаммония (A^{14}) провоцирует деградацию MAPbI_3 и $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ вследствие неконтролируемой светоиндуцированной кристаллизации объёмных 2D-фаз на свету, однако проявляет высокую эффективность в MA-несодержащем составе $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$. Кроме того, иодид анилина (A^{34}), который оказался неэффективным для MAPbI_3 , проявляет определенный стабилизирующий эффект в FA-содержащих составах.

Методом ^1H ЯМР спектроскопии была обнаружена корреляция между степенью взаимодействия модификатора с FA и его стабилизирующим действием в FA-содержащих перовскитных материалах. Самую высокую стабильность в таких материалах обеспечивают

модификаторы, образующие комплексы с FA (как устойчивые с фиксированной геометрией, так и динамические ассоциаты), тогда как отсутствие взаимодействий чаще коррелирует с низким стабилизирующим действием в FA-содержащих перовскитных полупроводниках. Однако для некоторых модификаторов с 2-5 катионными центрами образование устойчивых ассоциатов с FA может препятствовать кристаллизации α -фазы (CsFA)PbI₃ при введении модификаторов в раствор прекурсора, однако модификаторы из данной группы были эффективны для поверхностной пассивации готовых пленок FAPbI₃. Таким образом, выбор стратегии модификации FA-перовскитов (введение в раствор прекурсора или поверхностная пассивация) может быть индивидуален для каждого модификатора с учетом его молекулярного строения.

Кроме того, установлено, что отдельные модификаторы обладают универсальной стабилизирующей способностью для всех исследованных составов. К их числу относятся гидроиодиды изомерных 2- и 3-пиколиламинов (**A¹¹**-**A¹²**) и дигидроиодид *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамина (**A¹⁹**).

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 материала позволяет существенно повысить фотохимическую стабильность материала, подавляя светоиндуцированную рекристаллизацию, фазовую сегрегацию и фотолиз комплексных иодоплюмбатов. Полученные результаты создают основу для направленной разработки молекулярных модификаторов для получения стабильных перовскитных материалов для фотоэлектрических применений.

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

Вольт-амперная характеристика (ВАХ, I - V) солнечного элемента представляет собой зависимость тока, протекающего через устройство, от приложенного к нему напряжения или зависимость падения напряжения на устройстве от протекающего через него тока (Рисунок 3.53).

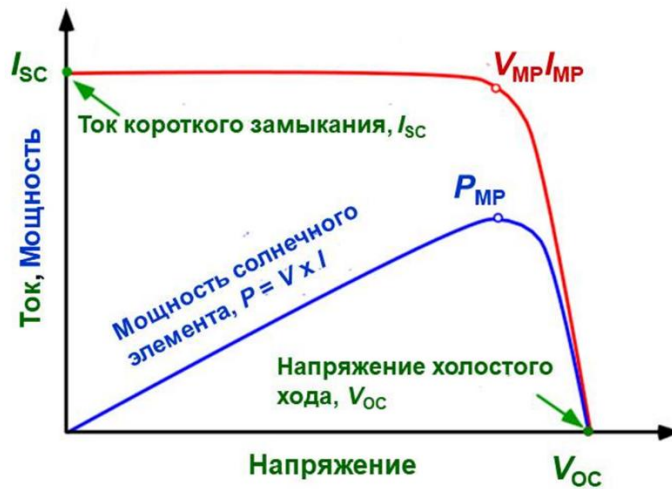


Рисунок 3.53 — Вольт-амперная характеристика солнечного элемента

Из ВАХ устройства можно определить несколько важных параметров: ток короткого замыкания контактов в цепи без участия нагрузочного сопротивления I_{sc} , напряжение холостого хода (разомкнутой цепи) V_{oc} , фактор заполнения FF, эффективность преобразования света PCE (η , КПД), точка максимальной мощности P_{MP} . Значение тока короткого замыкания I_{sc} определяется при нулевом напряжении, тогда как значение напряжения, которое необходимо приложить для приведения тока к нулю, соответствует напряжению холостого хода солнечного элемента V_{oc} . Мощность солнечного элемента P рассчитывается по формуле $P = V \times I$, где V — напряжение на устройстве, I — ток, проходящий через устройство при значении напряжения V . Кривая мощности $P(V, I)$ обладает максимумом в точке P_{MP} , или MPP (Maximum power point), которой соответствуют значения V_{MP} и I_{MP} на вольт-амперной кривой.

Фактор заполнения FF является отношением реальной мощности солнечного элемента P_{MP} к гипотетической $V_{oc}I_{sc}$ и определяется по формуле $FF = V_{MP}I_{MP} / V_{oc}I_{sc}$. Чем больше значение FF, тем меньше потери в устройстве из-за внутреннего сопротивления.

Эффективность (PCE, η) солнечного элемента определяется как доля солнечной энергии, которая может быть преобразована в электричество и рассчитывается по формуле

$\eta = P_{MP} / P_{input} = FF \times V_{OC} I_{SC} / P_{input}$, где P_{input} — мощность света, падающего на солнечный элемент с известной площадью. Мощность света 100 мВт/см^2 со спектром близким к AM1,5G соответствует стандартным условиям. Обозначение AM1,5 относится к солнечному свету, прошедшему в атмосфере путь, равный полутора ее толщинам (AM является сокращением от англ. «air mass»), буква «G» является сокращением от англ. «Global» и указывает на то, что спектр является глобальным, т.е. включает в себя эффекты рассеяния солнечного света небом и отражения света от поверхности земли [449].

ВАХ устройства может быть измерена при прямой и обратной развертках потенциала. За прямое направление развертки принимается изменение напряжения от отрицательных значений к положительным (до напряжения разомкнутой цепи), а за обратное направление — от положительных к отрицательным. Для перовскитных солнечных элементов характерно явление гистерезиса, проявляющегося в несовпадении зависимостей I - V при изменении направления и скорости развертки потенциала [450]. Одной из главных причин возникновения гистерезиса является миграция ионов под действием электрического поля [451].

3.2.1 Влияние модификаторов на основе производных уротропина и изоуротропина на эффективность солнечных элементов [439]

В разделе 3.1 было показано, что применение производных уротропина (A^{29}) и изоуротропина (A^{28}) в качестве молекулярных модификаторов обеспечивает значительное повышение стабильности перовскитных пленок. Для оценки влияния тетраазаадамантановых молекулярных модификаторов на рабочие характеристики ПСЭ были изготовлены устройства с архитектурой p-i-n с применением поли[бис(4-фенил)(2,4,6-триметилфенил)амин] (РТАА) в качестве материала дырочно-транспортного слоя, в то время как метиловый эфир фенил- C_{61} -масляной кислоты ($PC_{61}BM$) и батocupроин (BCP) служили в качестве электронно-транспортного и дырочно-блокирующего слоев соответственно (Рисунок 3.54а). Было установлено, что высокие загрузки A^{29} (5 мол. %) и A^{28} (п = 1-5 мол. %) приводят к снижению эффективности устройств. В частности, повышение содержания модификаторов в составе фотоактивного материала приводило к снижению J_{SC} и FF, а в некоторых случаях наблюдалось снижение V_{OC} (Рисунок 3.54б, голубые и фиолетовые точки). Наиболее вероятно, что объемные тетраазаадамантановые катионы, введенные в высоких концентрациях, нарушают перенос заряда в фотоактивном слое устройства, что негативно сказывается на фотоэлектрических характеристиках ПСЭ. Тем не менее, существуют широкие диапазоны оптимальных

загрузок модификаторов A^{29} (2,5-0,025 мол. %) и A^{28} (0,5-0,025 мол. %), которые обеспечивают сопоставимые характеристики, как в случае контрольных образцов солнечных элементов на основе немодифицированных пленок $(Cs_{0,10}MA_{0,15}FA_{0,75})PbI_3$.

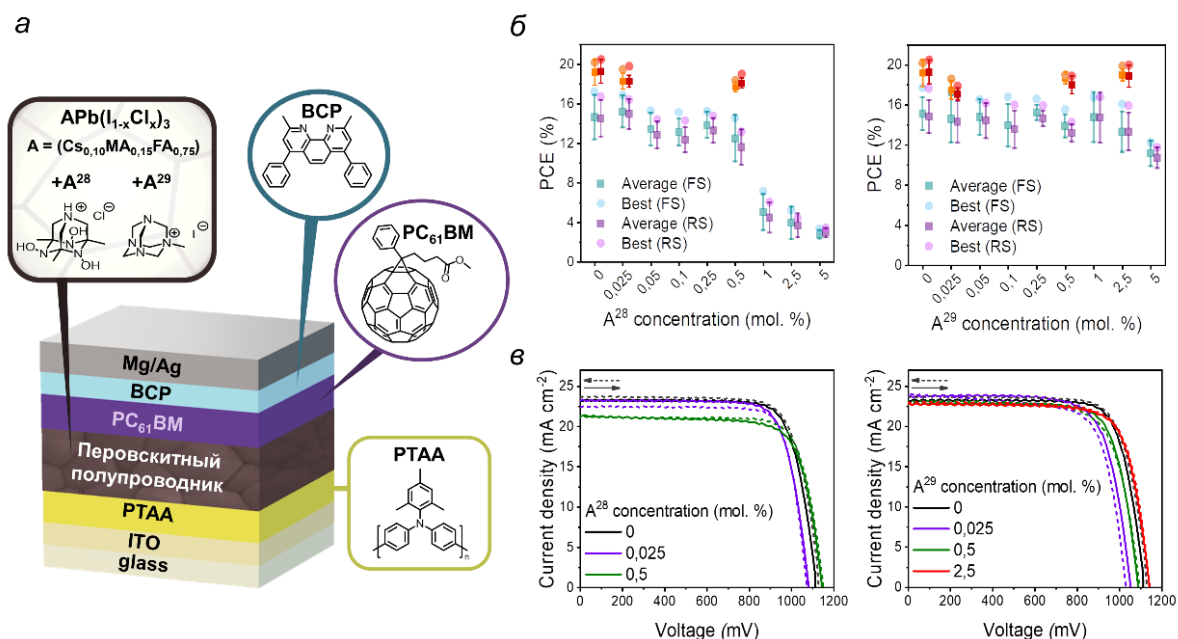


Рисунок 3.54 — Характеристики устройств с модификаторами A^{28} и A^{29} : а) схема структуры ПСЭ; б) зависимость КПД от концентрации модификатора (средние и максимальные значения, прямая и обратная развертка) для хлоридсодержащего (оранжевый/красный) и полностью иодидного (синий/фиолетовый) составов; в) ВАХ лучших устройств на основе хлоридсодержащего перовскитного полупроводника

Для оптимизации фотоэлектрических характеристик был использован фотоактивный материал с частичным замещением иодида на хлорид: $(Cs_{0,10}MA_{0,15}FA_{0,75})Pb(I_{1-x}Cl_x)_3$ ($x = 0,05$). Введение хлорид-анионов, как широко известно, улучшает кристаллизацию перовскитного материала, способствует росту более крупных зерен и снижению плотности дефектов, что в совокупности позволяет достичь более высоких значений эффективности ПСЭ [452]. Такая оптимизация позволила достичь эффективностей преобразования энергии 19-20% для устройств, содержащих модификаторы A^{28} (0,5 и 0,025 мол. %) и A^{29} (2,5 и 0,5 мол. %), что также сопоставимо с КПД контрольных ПСЭ без модификации (20,2-20,9%) (Рисунок 3.54б-в, Таблица 3.5).

Таблица 3.5 — Средние значения характеристик устройств на основе перовскитного материала $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{Pb}(\text{I}_{0,95}\text{Cl}_{0,05})_3$, модифицированного реагентами A^{28} и A^{29}

Модификатор	Концентрация модификатора (мол. %)	Развертка потенциала	V_{OC} (мВ)	J_{SC} (mA cm^{-2})	FF (%)	КПД (%)
Без модификации	0	Прямая	1062±39	23,7±0,2	77±3	19,2±1,3
		Обратная	1067±34	23,6±0,3	77±3	19,3±1,2
A^{28}	0,025	Прямая	1055±25	22,6±0,6	76±2	18,3±0,8
		Обратная	1063±38	22,6±0,6	77±2	18,3±1,1
	0,5	Прямая	1117±31	21,4±0,7	74±1	17,7±0,5
		Обратная	1122±37	21,0±0,7	77±2	18,1±0,5
A^{29}	0,025	Прямая	1012±35	23.5±0.4	74±2	17,5±0,9
		Обратная	1024±16	23.6±0.4	71±1	17,1±0,6
	0,05	Прямая	1085±19	22,7±0,3	76±1	18,7±0,4
		Обратная	1089±23	22,8±0,5	73±2	18,0±0,8
	2,5	Прямая	1133±11	22,4±0,5	75±3	19,0±0,6
		Обратная	1133±22	22,6±0,7	75±3	18,9±1,1

Таким образом, оптимальными концентрациями модификаторов A^{28} и A^{29} для использования в фотоактивном слое ПСЭ являются 0,5 и 2,5 мол.%. Полученное различие может быть связано с тем, что катион модификатора A^{28} является более объемным и может препятствовать эффективному транспорту заряда при высоких нагрузках данного реагента.

3.2.2 Использование дигидроиодида октенидина для повышения стабильности перовскитных солнечных элементов на свету [426]

В разделе 3.1 было показано, что дигидроиодид октенидина (A^{23}) является одним из наиболее перспективных молекулярных модификаторов, исследованных в данной работе. В частности, добавка данного реагента значительно стабилизирует пленки MAPbI_3 (Рисунок 3.3) и $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ (Рисунок 3.29), а также подавляет

светоиндуцированную кристаллизацию $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$ на протяжении 10 000 часов на свету (Рисунок 3.19). Кроме того, пассивирующее покрытие на основе данного модификатора значительно повышает стабильность пленок FAPbI_3 при освещении (Рисунок 3.16, Рисунок 3.17).

Влияние данного модификатора на характеристики ПСЭ было оценено путем введения модификатора в состав фотоактивного материала на основе $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$ с концентрацией 2,5; 0,5 и 0,25 мол. %. Солнечные элементы были изготовлены с p-i-n архитектурой ИТО/ПТА/перовскит/ PC_{61}BM /Al (Рисунок 3.55а), в которой поли[бис(4-фенил)(4-метилфенил)амин] (ПТА) и PC_{61}BM использовались в качестве материалов дырочно-транспортного и электронно-транспортного слоев соответственно, структура устройства была завершена напылением верхних электродов из алюминия.

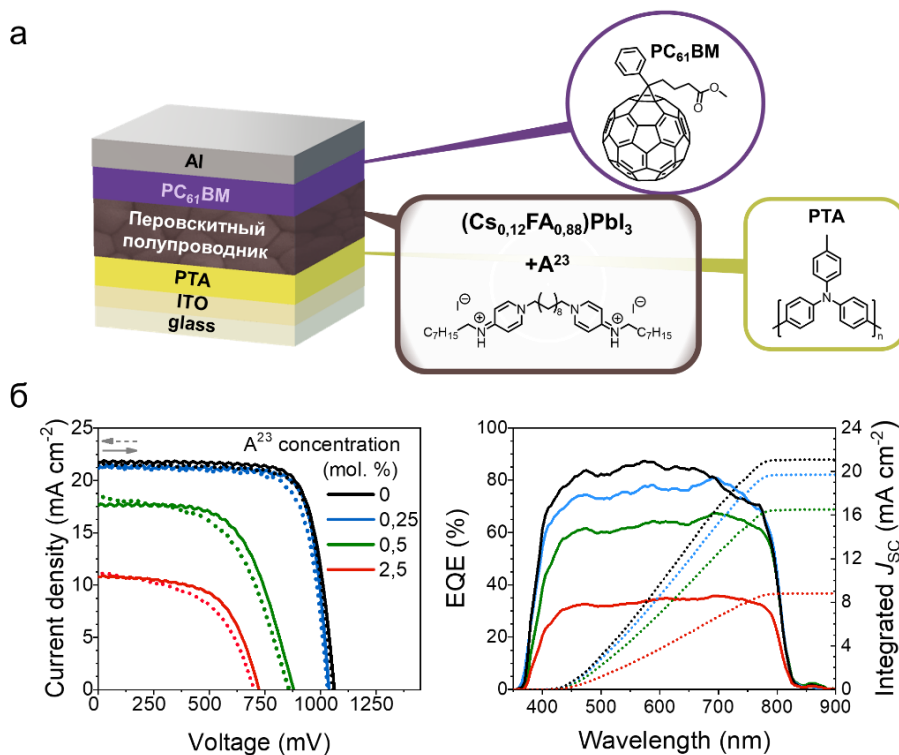


Рисунок 3.55 — а) Структура солнечного элемента, б) ВАХ и в) спектры внешней квантовой эффективности для лучших устройств на основе контрольных и модифицированных перовскитных пленок с различным содержанием модификатора A^{23}

На Рисунок 3.55б показаны ВАХ для лучших солнечных элементов с различным содержанием модификатора A^{23} . Плотности тока короткого замыкания были подтверждены интегрированием спектров внешней квантовой эффективности по стандартному спектру солнечного излучения AM1,5G (Рисунок 3.55в). Было показано, что эффективность ПСЭ с содержанием модификатора 0,25 мол. % была сопоставима с контрольными устройствами.

В частности, модифицированные солнечные элементы продемонстрировали эффективность преобразования энергии 17,4% с $V_{OC} = 1035$ мВ, $J_{SC} = 21,3$ мА·см⁻² и FF = 79,1%. В то же время контрольные устройства показали максимальную эффективность 17,7% с $J_{SC} = 21,7$ мА·см⁻², $V_{OC} = 1061$ мВ и FF = 77,0%. Увеличение загрузки модификатора в фотоактивном слое приводило к резкому снижению всех фотоэлектрических параметров, предположительно, из-за ухудшения транспорта заряда вследствие формирования большого количества 2D-фазы с анизотропными транспортными свойствами на границах (и, возможно, поверхности) перовскитных зерен.

Для оценки влияния модификации на фотостабильность ПСЭ было проведено сравнение стабильности двух типов устройств: на основе немодифицированного перовскитного материала и аналогичного состава с оптимальным содержанием модификатора A^{23} (0,25 мол.%). Половина партии образцов выдерживалась на свету (LED, 70 мВт/см², 38 ± 3 °C) в инертной атмосфере азота, тогда как другая половина хранилась в темноте (внутри перчаточного бокса с инертной атмосферой). После 170 часов освещения слой $PC_{61}BM$ был обновлен (нанесен заново) для исключения влияния деградации электронно-транспортного слоя, после чего были повторно напылены верхние металлические электроды. Устройства на основе немодифицированных пленок показали снижение эффективности на 15% после 170 ч облучения по сравнению с КПД контрольных устройств, хранившихся в темноте (Рисунок 3.56 слева). Модифицированные солнечные элементы показали практически одинаковые характеристики для устройств, подвергнутых облучению и хранившихся в темноте (Рисунок 3.56 справа). Таким образом, было показано что модификатор A^{23} заметно повышает фотостабильность ПСЭ.

Стабилизирующий эффект данного модификатора можно объяснить «сшивающим» действием двухзарядного катиона, который способен связывать соседние зерна перовскитного полупроводника, упрочняя тем самым межзеренные контакты. Данный эффект может достигаться в том числе за счет формирования 2D-фазы со структурой Диона-Якобсона на границах зерен перовскитного полупроводника. Кроме того, повышенную стабильность модифицированных устройств можно объяснить пассивацией дефектов, таких как координационно ненасыщенные катионы Pb^{2+} на поверхности и границах перовскитных зерен, поскольку пиридилные группы в составе катиона A^{23} могут выступать в роли лигандов.

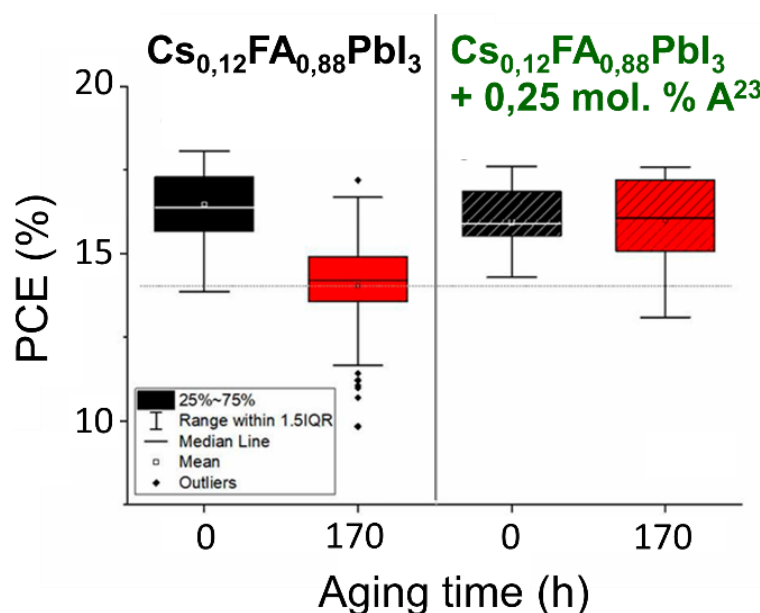


Рисунок 3.56 — КПД устройств со структурой ИТО/PTA/перовскит/ $\text{PC}_{61}\text{BM}/\text{Al}$ на основе контрольных (слева) и модифицированных реагентом A^{23} (справа) перовскитных пленок ($\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{PbI}_3$) до и после облучения светом (70 мВт см^{-2} , $38 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$) в течение 170 ч в инертной атмосфере

3.2.3 Гидрохлорид тирамина как универсальный модификатор верхнего и нижнего интерфейсов перовскитного полупроводника в солнечных элементах [417]

Выше было показано, что гидроиодид допамина (A^{35}) является высокоэффективным модификатором для перовскитных пленок со смешаннокатионным составом. Полученные результаты можно объяснить наличием двух гидроксильных групп в структуре катиона модификатора, что позволяет ему образовывать координационные связи с ионами Pb^{2+} , Cs^+ , а также образовывать водородные связи с иодид-анионами перовскитной фазы, тем самым снижая концентрацию дефектов в фотоактивном материале. Тирамин, структурный аналог допамина, содержит лишь одну гидроксильную группу, что делает синтез тирамина более простым. Например, в лабораторных условиях тирамин получают ферментативным декарбоксилированием тирозина [453], тогда как для получения допамина необходима стадия гидроксирования тирозина перед дальнейшим декарбоксилированием, либо гидроксирование тирамина [454, 455]. Кроме того, тирамин характеризуется более высокой стабильностью на воздухе в сравнении с допамином [456], что позволяет рассматривать его в качестве перспективного молекулярного модификатора.

В рамках коллаборации с коллективом под руководством профессора Xueqing Xu (лаборатория GIEC, г. Гуанчжоу, Китай) гидрохлорид тирамина (**TACl**) (Рисунок 3.57) был

исследован в качестве пассиватора нижней и верхней границ перовскитного фотоактивного материала в солнечных элементах с p-i-n конфигурацией на основе смешаннокатионного перовскитного материала $[\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,95}]\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$.

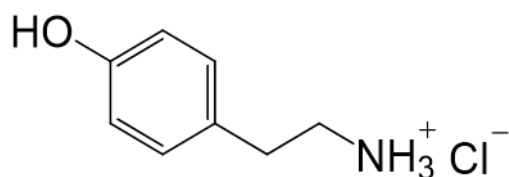


Рисунок 3.57 — Структурная формула гидрохлорида тирамина (**TACl**)

В качестве дырочно-транспортного материала в устройствах был использован NiO_x в сочетании органическим полимером РТАА для предотвращения прямого контакта NiO_x с перовскитным материалом (Рисунок 3.58а). Недостатком такого комбинированного дырочно-транспортного слоя является плохая смачиваемость пленок РТАА раствором прекурсора перовскитного материала, что, как правило, ухудшает качество перовскитного слоя вследствие образования неоднородностей и снижает эффективность устройств.

В данной работе для модификации поверхности пленок РТАА использовался раствор **TACl** в ДМФА. Было показано, что такая обработка слоя РТАА значительно улучшает смачиваемость пленки РТАА раствором перовскитного предшественника, а также обеспечивает лучшее выравнивание энергетических уровней на границе NiO_x /РТАА/перовскитный полупроводник [417]. Кроме того, покрытие **TACl** устраняет дефекты в пленках РТАА, предотвращая прямой контакт перовскитного полупроводника с поверхностью NiO_x и образование ловушек носителей заряда на границе раздела слоев РТАА/перовскитный полупроводник (на нижнем интерфейсе) [417]. Одновременная пассивация верхней поверхности перовскитных пленок раствором **TACl** в изопропанолe способствовала дополнительному улучшению характеристик ПСЭ и стабильности устройств за счет пассивации дефектов на верхнем интерфейсе. Так, двойная межслоевая пассивация позволила достичь КПД 23,35%, что превысило КПД 19,41% для контрольных устройств (Рисунок 3.58а-д).

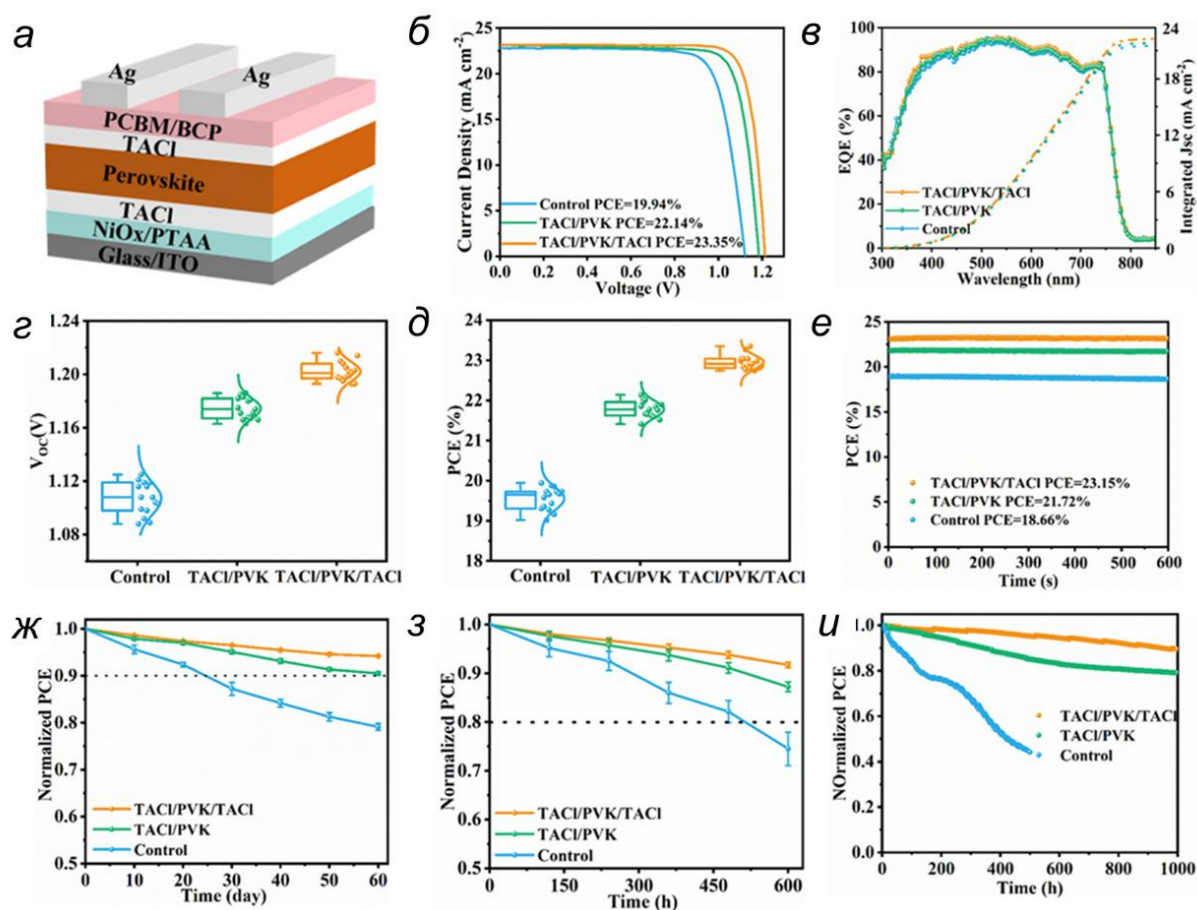


Рисунок 3.58 — Фотоэлектрические характеристики и стабильность ПСЭ, модифицированных **TACI** и без модификатора: а) схема структуры устройства; б) ВАХ лучших устройств; в) спектры EQE и соответствующие значения J_{SC} ; статистическое распределение г) КПД, д) V_{OC} ; е) стационарная выходная мощность; ж) стабильность неинкапсулированных устройств при хранении на воздухе (25 °C, 35 % относительной влажности); з) термическая стабильность ПСЭ при 85 °C в атмосфере азота; и) эксплуатационная стабильность ПСЭ в режиме MPPT при облучении белыми LED (100 мВт/см²) в атмосфере азота.

Кроме того, модифицированные ПСЭ показали повышенную стабильность: сохранение 94,3% исходного КПД при хранении на воздухе в течение 60 дней, сохранение 92,9% КПД при нагревании (85 °C) в течение 600 ч и сохранение 90,2% КПД в режиме отслеживания точки максимальной мощности (MPPT) в течение 1000 ч, — что значительно превысило стабильность немодифицированных устройств (Рисунок 3.58ж-и).

Для более ясного понимания природы взаимодействий между **TACI** и РТАА были проведены измерения спектров ЯМР для растворов индивидуальных **TACI** и РТАА, а также их смеси в соотношении 1:1 (в смеси растворителей ДМСО- d_6 и $CDCl_3$ 1:5 об./об.). Было обнаружено, что сигнал ОН-группы **TACI** значительно уширяется и практически исчезает

при смешивании с РТАА (Рисунок 3.59). Данный эффект указывает на заметное увеличение подвижности протона ОН-группы модификатора в присутствии РТАА, свидетельствуя о кислотно-основных взаимодействиях между **TACl** и РТАА, поскольку фенольные ОН-группы (у **TACl**) и ароматические аминные центры (у РТАА) характеризуются кислотными и основными свойствами соответственно. Сигналы протонов ароматических колец обеих молекул и СН₃-групп РТАА не претерпевают изменений, следовательно, они не участвуют в межмолекулярных взаимодействиях.

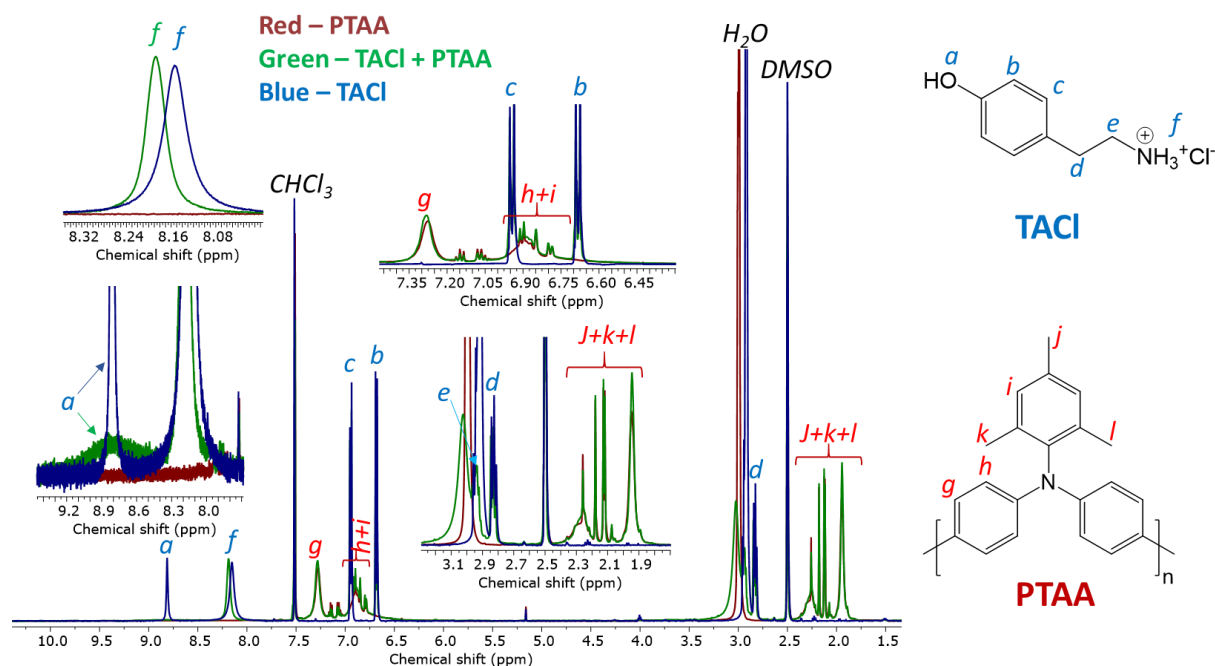


Рисунок 3.59 — Спектры ¹H ЯМР растворов РТАА (красный), **TACl** (синий) и их смеси 1:1 (зеленый) в смеси ДМСО-d₆ и CDCl₃ (1:5 об./об.)

Для проверки вероятности такого кислотно-основного взаимодействия была рассчитана энергия обмена протонами между молекулами с использованием базовой модели поляризуемого континуума (Polarizable Continuum Model, PCM). Согласно расчетам, прямой перенос протона от **TACl** к РТАА маловероятен. Однако в присутствии протонного растворителя (например, воды, которая может содержаться в ДМСО в следовых количествах) становится возможным слабое кислотно-основное взаимодействие, которое стабилизирует конформацию **TACl**, благоприятную для образования водородной связи ОН...π с РТАА.

Для дальнейшего анализа особенностей водородной связи ОН...π между **TACl** и РТАА были проведены расчеты в рамках метода DFT. Расчеты показали, что расстояние

$r(\text{OH}\cdots\pi) = 2,385 \text{ \AA}$ соответствует водородной связи средней силы, а взаимодействие $\text{C-H}\cdots\text{O}$ ($2,370 \text{ \AA}$) дополнительно стабилизирует систему (Рисунок 3.60а-в). Наличие критических точек в рамках анализа методом квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) [457] подтверждает значимость этих контактов.

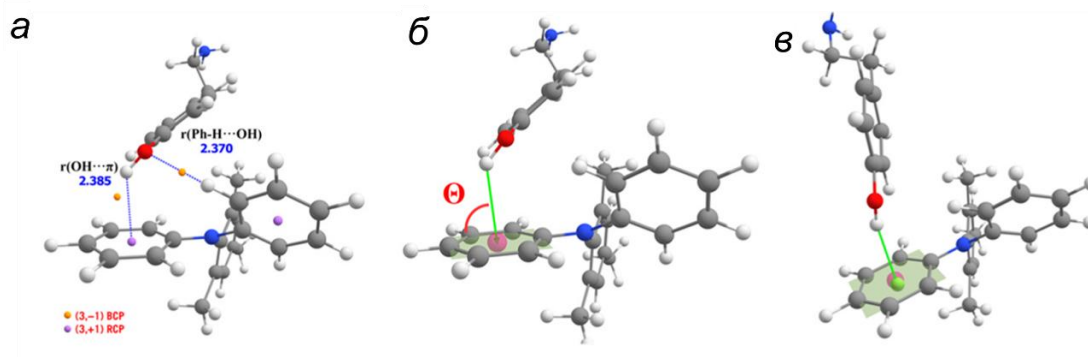


Рисунок 3.60 — а) Геометрия водородной связи $\text{OH}\cdots\pi$ в паре **TACl**-PTAA:

$r(\text{OH}\cdots\pi)$ соответствует расстоянию от водорода OH -группы **TACl** до центроида фенильного кольца PTAA; $r(\text{Ph-H}\cdots\text{OH})$ соответствует расстоянию от фенильного водорода PTAA до кислорода OH -группы **TACl**. Оранжевые сферы обозначают критические точки связей (3,-1) (согласно анализу по методу QTAIM), фиолетовые сферы относятся к критическим точкам фенильных колец PTAA (3,+1) и совпадают с их центроидами. б) Угол Θ , характеризующий направление подхода OH -группы к плоскости фенильного кольца. в) Проекция гидроксильного водорода OH -группы **TACl** на фенильное кольцо PTAA

Для более глубокого понимания природы взаимодействий **TACl** с компонентами раствора перовскитного прекурсора была проведена серия измерений ЯМР-спектров в растворах. Было установлено, что **TACl** взаимодействует с PbI_2 как с помощью OH -группы, так и через NH_3^+ -группу, о чем можно судить по значительным сдвигам соответствующих сигналов в спектрах ^1H ЯМР (Рисунок 3.61). Взаимодействие настолько сильно, что затрагивает сигналы метиленовых (CH_2) групп, в частности, той, которая находится рядом с NH_3^+ -группой (Рисунок 3.61).

Спектры ^{133}Cs ЯМР показали заметный сдвиг сигнала ^{133}Cs при смешивании CsI с TACl, что позволяет предположить хелатирование катионов Cs^+ модификатором TACl в растворе.

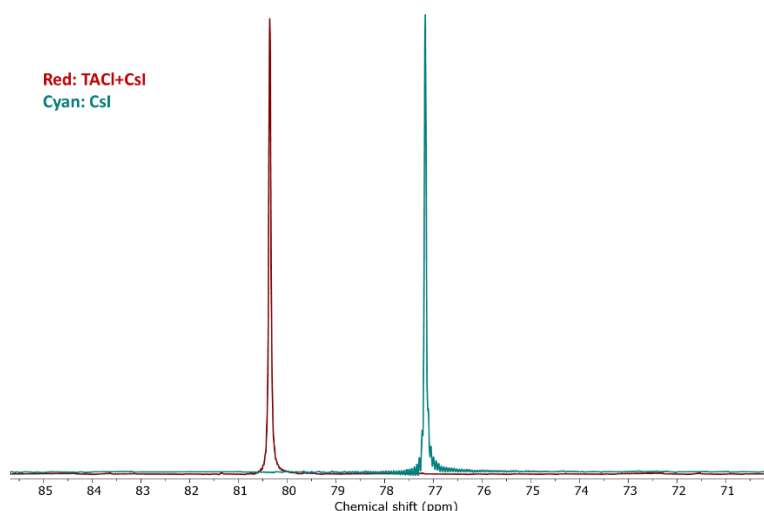


Рисунок 3.64 — Спектры ^{133}Cs ЯМР растворов TACl+CsI (красный), CsI (бирюзовый) в ДМСО- d_6 .

Таким образом, данные ЯМР-спектроскопии подтверждают способность TACl взаимодействовать со всеми компонентами раствора перовскитного прекурсора, что играет важную роль в кинетике роста пленки фотоактивного материала на модифицированной поверхности РТАА. Предложенная стратегия двойной межслоевой модификации TACl обеспечивает пассивацию дефектов на обеих границах перовскитного слоя, улучшение смачиваемости РТАА и выравнивания энергетических уровней, что позволило достичь КПД 23,35% для модифицированных ПСЭ, а также повысить стабильность устройств.

3.2.4 Разработка молекулярных модификаторов на основе пиколилзамещенных пиперазинов для повышения стабильности перовскитных солнечных элементов [416]

Согласно результатам, представленным в разделе 3.1, модификаторы на основе изомерных пиколиламинов (A^{11} - A^{13}) проявляют очень выраженный стабилизирующий эффект в условиях освещения как в случае МА-содержащих перовскитных полупроводников, так и при модификации материалов состава $(\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x})\text{PbI}_3$ ($x = 0; 0,12$). Кроме того, было показано, что гидроиодид 1-(4-пиридил)-пиперазина (A^{22}) также характеризуется высоким стабилизирующим действием по отношению к МА-содержащим перовскитным составам и благодаря многофункциональной структуре (наличию как пиридинильной хелатирующей группы, так и благодаря двум катионным центрам) способен

взаимодействовать со всеми компонентами прекурсора смешаннокатионного перовскитного материала: CsI, PbI₂, FAI, MAI. Кроме того, дигидроиодид пиперазина (A¹⁷) показал значительную стабилизирующую эффективность при применении в качестве пассивирующего покрытия пленок FAPbI₃. С учетом полученных результатов в коллаборации с коллективом профессора Wei Chen (лаборатория HUST, г. Ухань, Китай) были предложены модификаторы, которые объединили в себе сразу две группы пассиваторов (производных пиколиламинов и пиперазина) в одном классе молекул (изомерных пиколилзамещенных пиперазинов).

Предложенный класс молекул в первую очередь интересен с точки зрения стабилизации фотоактивной фазы α -FAPbI₃, поскольку их катионы обладают многофункциональной структурой, размер которой при этом согласован с кристаллической решеткой перовскитного полупроводника. Такие особенности структуры могут усилить адсорбцию молекул модификатора на поверхности перовскитной фазы, улучшить когерентность перовскитной кристаллической решетки и тем самым повысить фазовую стабильность перовскитного полупроводника. В частности, пиперазиновое кольцо было выбрано в качестве одного из составных блоков структуры модификатора благодаря его структурной гибкости. Действительно, конформационная гибкость молекулы необходима для оптимизации геометрии адсорбции модификатора при тепловых колебаниях перовскитной решетки. Для дальнейшего достижения соответствия размеров решетки и повышения гибкости молекулы была введена метиленовая группа в молекулярный остов катиона модификатора. В качестве противоположной концевой группы была введена пиридилная группа, характеризующаяся выраженной координирующей способностью по отношению к ионам Pb²⁺. Чтобы установить, как положение атома азота в пиридильном заместителе влияет на способность модификаторов к координации ионов Pb²⁺ в перовскитной решетке и на фазовую стабильность перовскитного материала, положение атома азота в пиридиновом кольце молекулы варьировалось (2-/3-/4-положение), а фенильный заместитель использовался в качестве эталонного (Рисунок 3.65a).

Расчеты в рамках метода DFT были использованы для оценки влияния предложенных добавок на E_b (энергию барьера фазового перехода) как в первом слое решетки (поверхность), так и во втором слое решетки (объем) перовскитного полупроводника. Для точного моделирования взаимодействий «модификатор-перовскитная решетка» были использованы неионные аналоги четырех добавок (соответствующие свободные амины) [458]. Расчеты показали, что немодифицированный α -FAPbI₃ для перехода в нефотоактивную фазу δ -FAPbI₃ должен преодолеть энергетические

барьеры 0,75 эВ и 1,96 эВ (Рисунок 3.65б) для поверхности и объема решетки соответственно. Слабо адсорбирующиеся модифицирующие реагенты, такие как гидрохлорид *N*-бензилпиперазина (BPCI) и гидрохлорид 1-(пиридин-2-илметил)пиперазина (2-PMPCI), показали минимальное увеличение поверхностной E_b , тогда как сильно адсорбирующиеся гидрохлорид 1-(пиридин-3-илметил)пиперазина (**3-PMPCI**) и гидрохлорид 1-(пиридин-4-илметил)пиперазина (4-PMPCI) увеличивали ее значение до семи раз (Рисунок 3.65в).

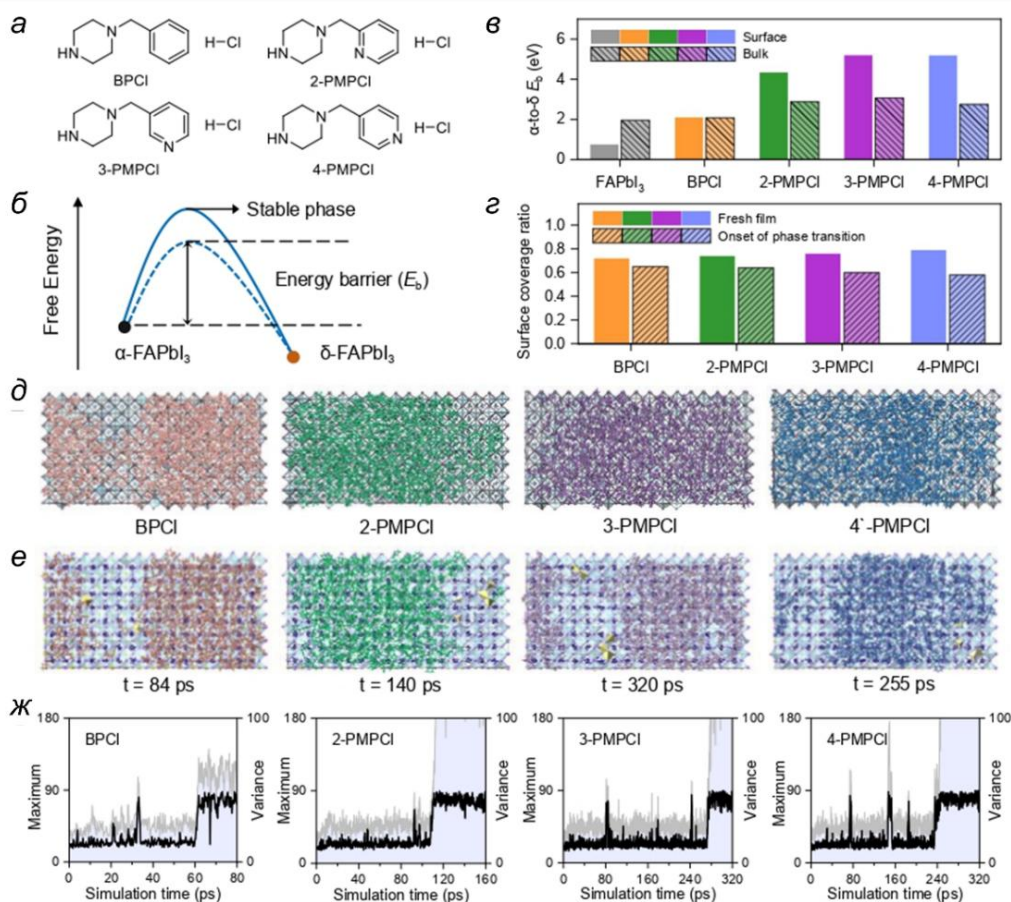


Рисунок 3.65 — а) Структурные формулы BPCI, 2-PMPCI, **3-PMPCI** и 4-PMPCI; б) схематическое изображение соотношения свободных энергий Гиббса между α -FAPbI₃ и δ -FAPbI₃ при комнатной температуре; в) значения поверхностной и объемной E_b для чистого и модифицированного FAPbI₃; г) степень поверхностного покрытия молекулами модификаторов для пленок FAPbI₃ при 400 K и пленок в момент начала фазового перехода при 573,15 K. Модель покрытия поверхности FAPbI₃ четырьмя различными добавками д) до начала и е) в момент начала фазового перехода; ж) время, требующееся для начала фазового перехода в FAPbI₃ с модификаторами; для каждого момента времени фиксировался максимальный угол I-Pb-I и рассчитывалась дисперсия углов; черные линии соответствуют максимальному углу, светло-серые – дисперсии.

Однако 4-PMPCl имел более низкую объемную E_b (2,75 эВ) по сравнению с 3-PMPCl, что объясняется менее выраженной способностью первого модификатора к подавлению смещения атомов Pb в решетке (Рисунок 3.66б-в). Такая особенность 4-PMPCl делает решетку модифицированного $FAPbI_3$ более склонной к объемным изменениям. Оптимальная двухконцевая координация N-Pb при использовании 3-PMPCl (Рисунок 3.66а,в) ограничивала расширение решетки, увеличивая объемный E_b до 3,07 эВ, что заметно превысило значения E_b в случае BPCl (2,08 эВ) и 2-PMPCl (2,88 эВ) (Рисунок 3.65в).

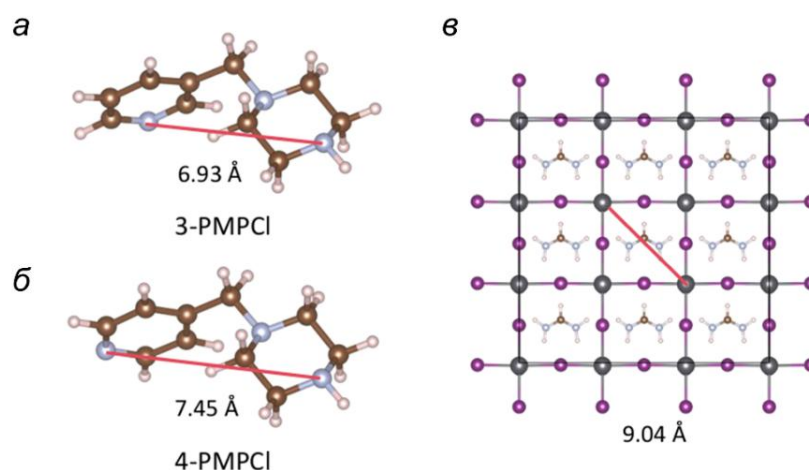


Рисунок 3.66 — Схема расстояний между центрами связывания для молекул а) 3-PMPCl и б) 4-PMPCl. в) Схема диагонального расстояния Pb-Pb на поверхности перовскитной решетки. Два атома азота, соединенные красной линией на частях рисунка «а» и «б», согласно модели, должны координироваться с двумя атомами свинца, соединенными красной линией на части рисунка «в».

Фазовый переход является длительным процессом и включается в себя диссоциацию и реконструкцию кристаллической решетки [459, 460], поэтому равномерное и стабильное закрепление модификатора на поверхности решетки имеет важное значение для стабильности α -фазы $FAPbI_3$. В рамках метода молекулярной динамики было проведено моделирование процесса адсорбции модификаторов при температуре 400 К. Степень покрытия поверхности перовскитной решетки молекулами BPCl, 2-PMPCl, 3-PMPCl и 4-PMPCl составила 72, 74, 76 и 79% соответственно (Рисунок 3.65г-д). Однако ускоренное моделирование фазового перехода (при 573,15 К) показало снижение покрытия до 65% (BPCl), 64% (2-PMPCl), 60% (3-PMPCl) и 58% (4-PMPCl) в критической точке перехода (Рисунок 3.65г,е). Так, несмотря на частичную десорбцию модификатора в процессе трансформации перовскитной решетки, все исследованные добавки обеспечивают

значительное поверхностное покрытие, достаточное для подавления фазового перехода. Таким образом, модификаторы **3-PMPCl** и **4-PMPCl** не только обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к перовскитной решетке, но и эффективно стабилизируют фазу α -FAPbI₃ даже при снижении поверхностного покрытия.

В структуре α -FAPbI₃ атомы иода расположены вокруг атома свинца таким образом, что угол I-Pb-I между противоположными атомами I составляет $\sim 180^\circ$ (то есть они находятся почти на одной прямой линии). Это признак идеальной кубической решетки. Когда начинается фазовый переход $\alpha \rightarrow \delta$, октаэдры [PbI₆]⁴⁻ искажаются: атомы иода смещаются, и угол I-Pb-I отклоняется от 180° . В ходе 500-пикосекундных ускоренных моделирований фазового перехода методом молекулярной динамики колебания перовскитной решетки приводили к изменениям валентных углов I-Pb-I. Максимальный угол I-Pb-I в каждый момент времени систематически записывался для расчета соответствующей дисперсии углов, а длительная стабилизация углов при 90° считалась признаком образования δ -фазы. Время перехода в δ -фазу существенно различалось при введении модификаторов, что обусловлено их разной эффективностью в подавлении фазового перехода и стабильностью закрепления на поверхности перовскитного материала (Рисунок 3.65ж). Чистый FAPbI₃ претерпевал фазовый переход при 48 пс, тогда как введение BPCL, 2-PMPCl и 4-PMPCl отсрочило этот переход до 62, 114 и 235 пс соответственно (Рисунок 3.65ж). Примечательно, что молекулы **3-PMPCl** значительно задерживают переход в δ -фазу до 277 пс с сохранением структурной целостности после 510 пс, демонстрируя подавление фазового перехода (Рисунок 3.65ж).

Методом РФА было показано, что при концентрации **3-PMPCl** в растворе прекурсора FAPbI₃, не превышающей 0,12 мол. %, при этом образование низкоразмерных фаз в конечной пленке не происходит (Рисунок 3.67), а стабилизирующий эффект модификатора сохраняется. По этим причинам данная концентрация модификатора была признана оптимальной и использована во всех последующих экспериментах.

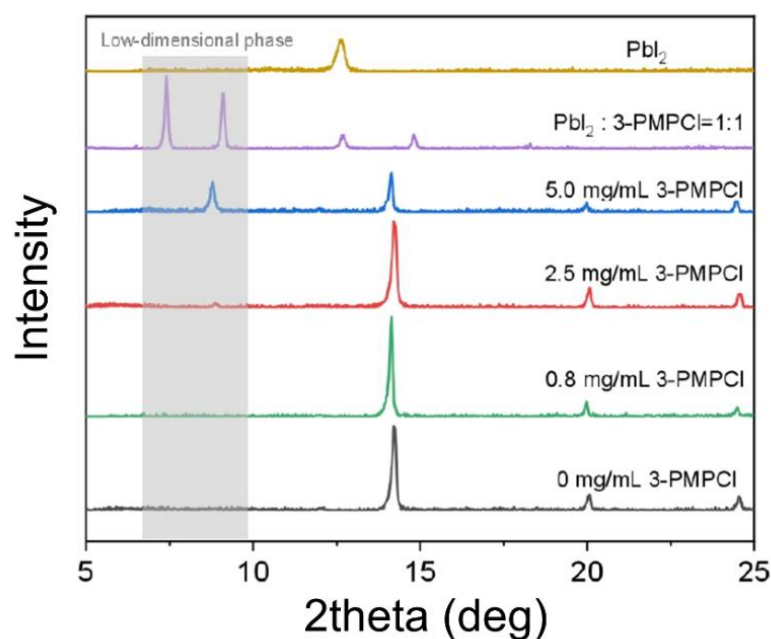


Рисунок 3.67 — Рентгенограммы пленок PbI₂, смеси PbI₂+**3-PMPCl** и FAPbI₃ с различным содержанием модификатора **3-PMPCl**

Следует отметить, что в пленках FAPbI₃, модифицированных **3-PMPCl**, δ-фаза не была зафиксирована ни после ~860 ч выдерживания в атмосфере азота при комнатной температуре, ни после 200 ч нагревания при 85°C (в условиях ~40% относительной влажности воздуха) и сохраняли фотоактивную фазу даже после 40 дней пребывания на воздухе. Такая фазовая стабильность значительно превосходила стабильность пленок с тремя остальными добавками.

Дополнительные доказательства взаимодействия компонентов перовскитного предшественника с **3-PMPCl** были получены методом ЯМР-спектроскопии для двухкомпонентных растворов **3-PMPCl**+FAI и **3-PMPCl**+PbI₂. В частности, было обнаружено сильное взаимодействие модификатора с катионами FA, сопровождающееся образованием водородно-связанного комплекса с фиксированной геометрией, что, вероятно, способствует долговременной стабильности фотоактивной фазы FAPbI₃ (Рисунок 3.68). Такое комплексообразование подавляет N-H протонный обмен, приводя к появлению диастереотопных протонов и, как следствие, к сильному расщеплению сигналов FA в спектрах ¹H ЯМР.

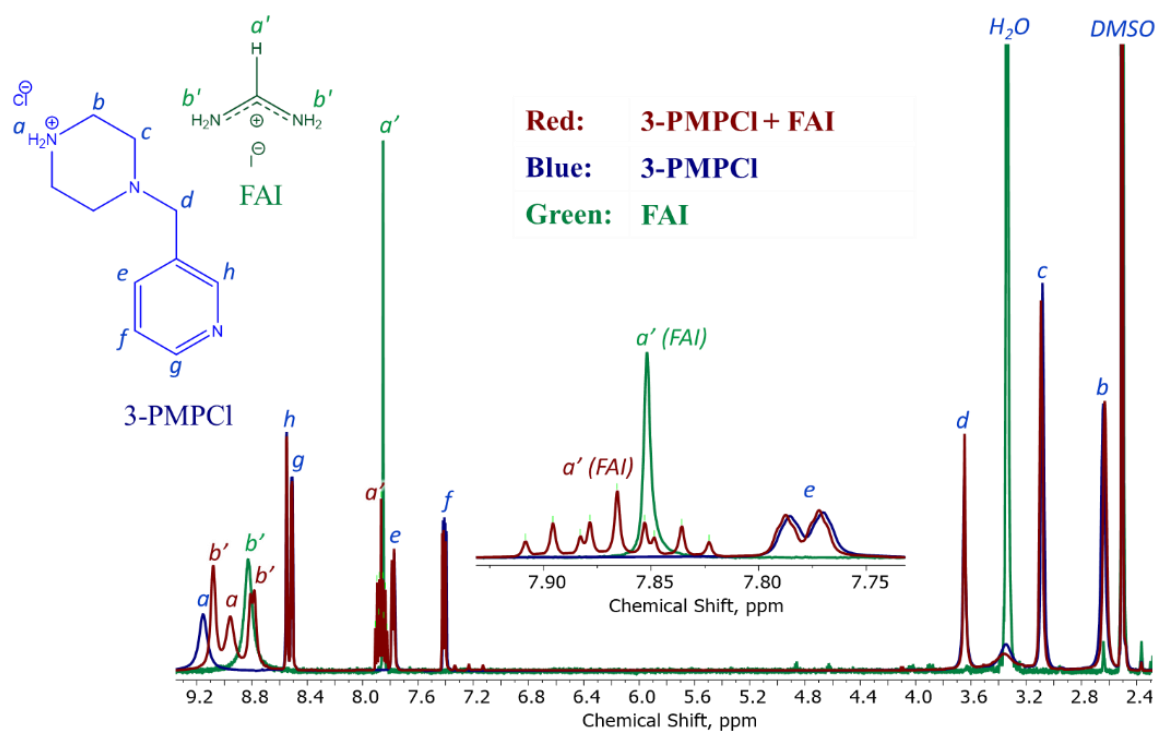


Рисунок 3.68 — Спектры ^1H ЯМР для FAI, **3-PMPCl** и эквимольной смеси FAI+**3-PMPCl** в ДМСО- d_6 . Расщепление сигналов FA указывает на образование водородно-связанного комплекса с фиксированной геометрией.

Кроме того, при исследовании смеси **3-PMPCl**+ PbI_2 были обнаружены заметные изменения химических сдвигов для сигналов **3-PMPCl**, что указывает на хелатирование катионов Pb^{2+} модификатором (Рисунок 3.69).

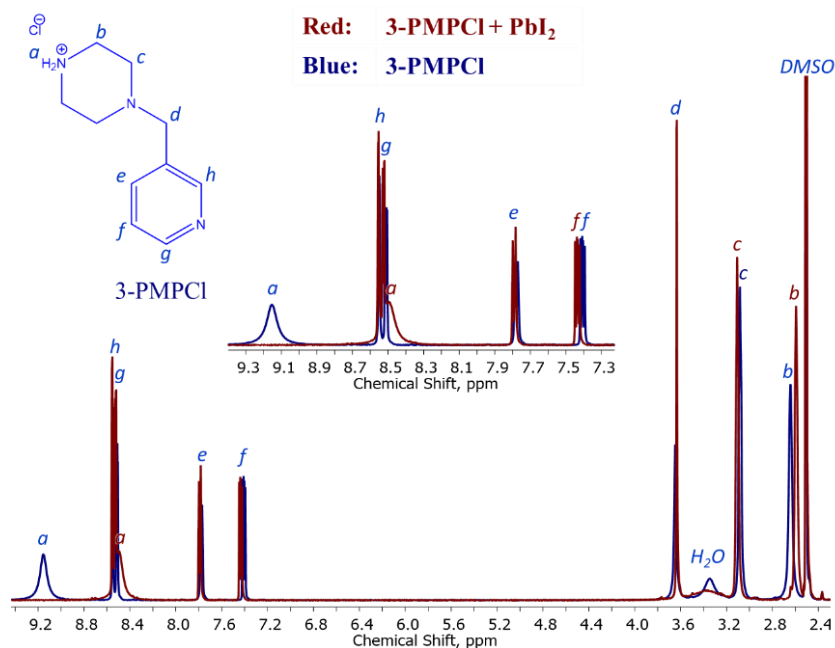


Рисунок 3.69 — Спектры ^1H ЯМР для **3-PMPCl** и эквимольной смеси PbI_2 +**3-PMPCl** в ДМСО- d_6

Метод IR s-SNOM позволил провести картирование распределения органических компонентов в модифицированных перовскитных пленках. Было установлено, что добавка **3-PMPCl** локализована преимущественно на границах зерен (Рисунок 3.70в), что, вероятно, способствует стабилизации поверхности α -FAPbI₃ и пассивации дефектов, в частности, координационно ненасыщенных катионов Pb²⁺.

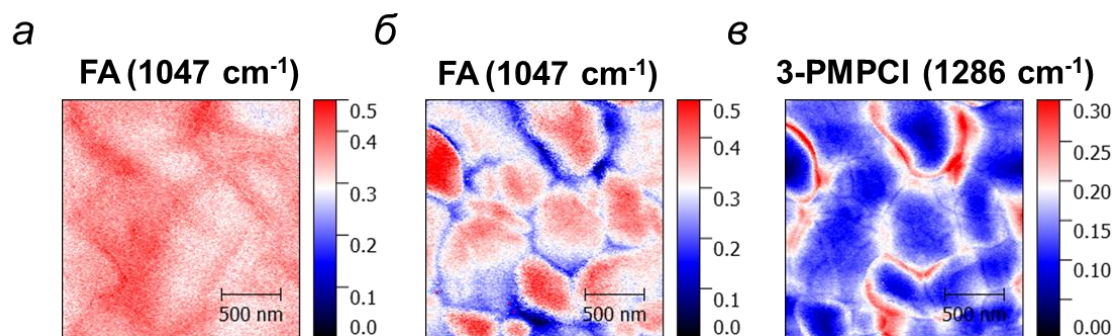


Рисунок 3.70 — Изображения IR s-SNOM, показывающие распределение катионов FA в
а) контрольной пленке без модификатора и распределение катионов б) FA и
в) модификатора **3-PMPCl** в модифицированной пленке

Для оценки влияния модификатора **3-PMPCl** на характеристики перовскитных солнечных элементов были изготовлены устройства с архитектурой стекло/ITO/NiO_x/SAM/FAPbI₃/PC₆₁BM/SnO₂/Bi, выбранной по причине повышенной стабильности устройств данной структуры [461]. Наиболее эффективный солнечный элемент на основе FAPbI₃, модифицированного **3-PMPCl**, достиг КПД 26,8% с V_{OC} = 1,20 В, J_{SC} = 26,1 мА см⁻² и FF = 85,7% (Рисунок 3.71а). В то же время устройства на основе немодифицированного FAPbI₃ продемонстрировали КПД 26,0% (V_{OC} = 1,18 В, J_{SC} = 26,0 мА см⁻², FF = 84,7%) (Рисунок 3.71а).

С целью повышения КПД устройств были также изготовлены ПСЭ с использованием традиционной архитектуры ВСП/Ag. Повышенная проводимость серебряного электрода и его более высокое оптическое отражение позволили дополнительно улучшить характеристики модифицированных перовскитных ФЭП (Рисунок 3.71а). В частности, устройства на основе FAPbI₃ и (FA_{0,95}CS_{0,05})PbI₃ с добавлением **3-PMPCl** достигли эффективностей 27,6% (сертифицировано 27,6%) и 27,5% (сертифицировано 27,4%) соответственно (Рисунок 3.71б-д). Данные значения представляли собой наивысшие сертифицированные КПД, зарегистрированные во всем мире (на момент отправки статьи в журнал) для ПСЭ на основе FAPbI₃ и (FA_{0,95}CS_{0,05})PbI₃ (Рисунок 3.71г-д).

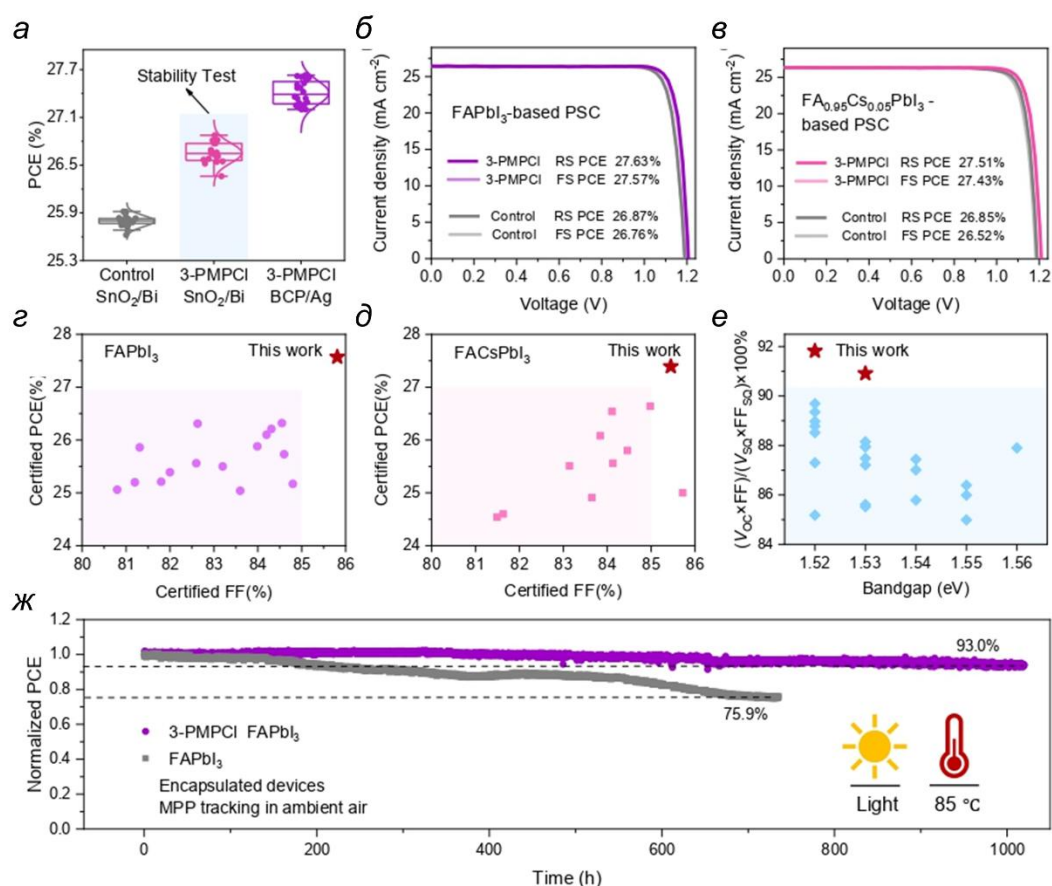


Рисунок 3.71 — а) Статистическое распределение КПД для 20 устройств каждого типа архитектуры (SnO₂/Bi и BCP/Ag). ВАХ лучших устройств на основе чистых и модифицированных б) FAPbI₃ и в) (FA_{0,95}CS_{0,05})PbI₃. г) Сравнение сертифицированных КПД и FF с литературными данными для ПСЭ на основе г) FAPbI₃ и д) (FA_{0,95}CS_{0,05})PbI₃. е) Зависимость нормированного произведения $V_{OC} \times FF$ от ШЗЗ перовскитного материала в сравнении с литературными данными. ж) Эксплуатационная стабильность инкапсулированных устройств FAPbI₃ в режиме MPPT (100 мВт/см², 85 °С, воздух); начальные КПД: 26,8 % (с **3-PMPCl**) и 25,9 % (без модификации).

Отношение $V_{OC} \times FF$ к теоретическому пределу Шокли-Квиссера служит мерой качества устройства, свободной от влияния ШЗЗ перовскитного материала, и позволяет количественно оценить потери на безызлучательную рекомбинацию и сопротивление [462]. Для модифицированных устройств с **3-PMPCl** на основе FAPbI₃ и (FA_{0,95}CS_{0,05})PbI₃ сертифицированные значения $V_{OC} \times FF$ составили 91,8% и 90,9% от предела Шокли-Квиссера соответственно, что являлось наилучшим результатом среди всех опубликованных (Рисунок 3.71е). Столь высокие значения $V_{OC} \times FF$ свидетельствуют о том, что введение **3-PMPCl** улучшает перенос заряда и подавляет безызлучательную рекомбинацию, что позволяет минимизировать потери V_{OC} и FF.

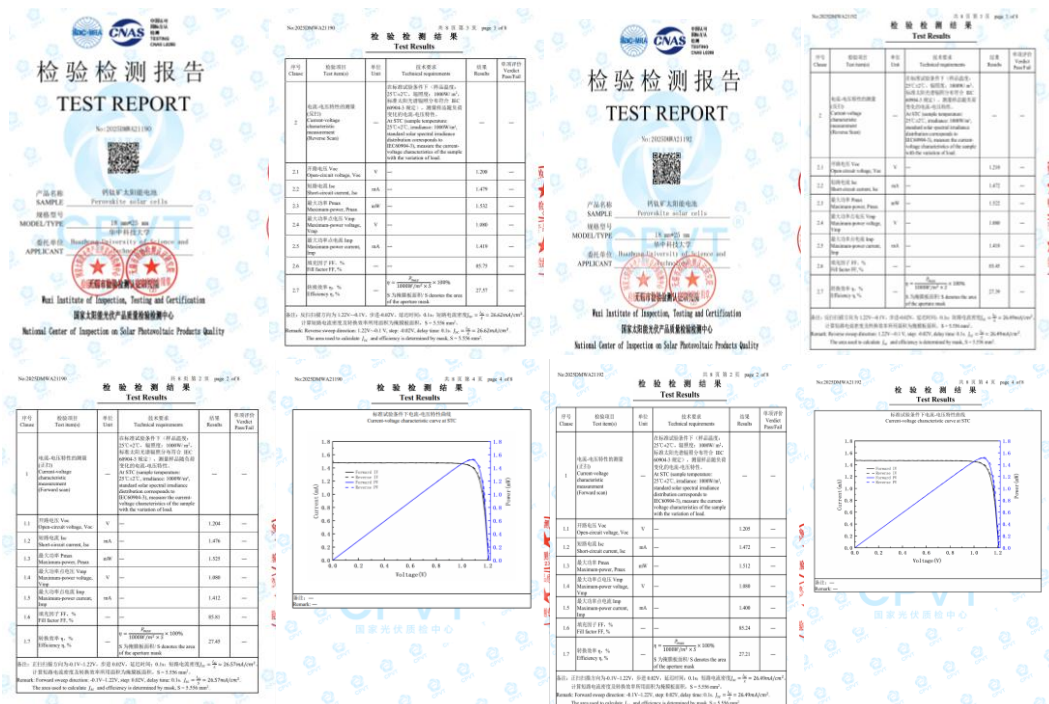


Рисунок 3.72 — Сертификаты для высокоэффективных солнечных элементов на основе $FAPbI_3$ (слева) и $(FA_{0.95}Cs_{0.05})PbI_3$ (справа). Сертификация проводилась в национальном центре по контролю качества продукции солнечной фотоэлектрики в Китае CPVT (National Center of Inspection on Solar Photovoltaic Products Quality)

После подтверждения благоприятного влияния добавки **3-PMPCl** на характеристики устройств была проведена оценка их стабильности с использованием архитектуры верхнего электрода SnO_2/Bi . В частности, была исследована эксплуатационная стабильность инкапсулированных устройств на свету в режиме MPPT (100 мВт см⁻²) при 85 °С в атмосфере воздуха (при относительной влажности 40-50%) (Рисунок 3.71ж). Устройство с **3-PMPCl** сохранило 93,0% (КПД 26,8%) от исходного значения эффективности после 1019 ч освещения, тогда как контрольное устройство сохранило лишь 75,9% (КПД 25,9%) от начальной эффективности после 734 ч в аналогичных условиях (Рисунок 3.71ж).

Проведенные исследования стабильности устройств однозначно свидетельствуют о том, что введение **3-PMPCl** обеспечивает эффективную защиту от термо- и фотоиндуцированных механизмов деградации солнечных элементов на основе $FAPbI_3$.

Выводы по разделу 3.2

Были предложены подходы к модификации перовскитных материалов и межслоевых границ, которые позволяют повысить эффективность и эксплуатационную стабильность ПСЭ.

Для производных тетраазаадамантиана (A^{28} , A^{29}) были установлены оптимальные концентрации в фотоактивном слое $(Cs_{0,10}MA_{0,15}FA_{0,75})PbI_3$: 0,5 и 2,5 мол.% соответственно. При оптимальных нагрузках КПД устройств достигали 19-20%, что было сопоставимо с контрольными образцами. Замена 5% иодид-анионов на хлорид-анионы в составе перовскитного материала позволила дополнительно повысить КПД устройств до 20,2-20,9%.

Модификация перовскитного полупроводника $(Cs_{0,12}FA_{0,88})PbI_3$ дигидроиодидом октенидина (A^{23}) с концентрацией 0,25 мол. % позволила повысить стабильность ПСЭ при облучении светом: модифицированные образцы сохраняли свои характеристики после 170 ч на свету, тогда как контрольные устройства показали снижение КПД на 15% от исходного значения. Стабилизирующий эффект модификатора обусловлен пассивацией пиридилными группами дефектов, связанных с координационно ненасыщенными ионами Pb^{2+} , а также «сшивающим» действием двухзарядного катиона, способствующего упрочнению межзеренных контактов в перовскитном полупроводнике.

Стратегия одновременной пассивации верхней и нижней поверхности фотоактивного материала с использованием гидрохлорида тирамина (**TACI**) позволила достичь КПД солнечных элементов 23,35%, что на 4% превышает значения для контрольных образцов (19,41%). Модифицированные устройства продемонстрировали повышенную стабильность в различных условиях эксплуатации: сохранение 94,3% КПД на воздухе в течение 60 дней, 92,9% после 600 ч при 85 °C и 90,2% в режиме отслеживания максимальной мощности (MPPT) в течение 1000 ч.

Модификатор на основе пиколилзамещенного пиперазина **3-PMPCl** эффективно стабилизирует α -фазу $FAPbI_3$, энергетический барьер фазового перехода $\alpha \rightarrow \delta$ за счет оптимальной геометрии катиона, позволяющей участвовать в координационных взаимодействиях с двумя ионами Pb^{2+} . ЯМР-спектроскопия и IR s-SNOM подтвердили взаимодействие модификатора с компонентами перовскитного предшественника и его преимущественную локализацию на границах перовскитных зерен. Благодаря этому устройства на основе **3-PMPCl** достигли сертифицированных рекордных значений КПД и повышенной стабильности, существенно превзойдя контрольные образцы.

3.3 Исследование радиационной стойкости перовскитных материалов разного катионного состава при воздействии γ -лучей [463]

В настоящей работе проведено систематическое исследование радиационной стойкости четырех наиболее распространенных перовскитных составов: MAPbI_3 , FAPbI_3 , $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$ (далее CsFAPbI_3) и $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ (далее CsMAFAPbI_3). Пленки данных материалов были подвергнуты облучению γ -лучами от источника ^{60}Co в широком диапазоне доз: от 10 кГр до рекордной величины 10 МГр, — что в полной мере позволяет оценить предельную радиационную стойкость данных полупроводников. Поскольку обычное стекло обладает низкой радиационной стойкостью, для исследования пленок комплексных галогенидов свинца методом оптической спектроскопии были изготовлены перовскитные пленки на подложках из полиэтилентерефталата (ПЭТ). Для исключения влияния кислорода и влаги воздуха на радиационную стойкость материалов все образцы перед облучением были герметично запакованы в инертной атмосфере азота.

По данным УФ-видимой спектроскопии, спектры пленок MAPbI_3 и FAPbI_3 не менялись даже после накопления дозы 7-10 МГр (Рисунок 3.73 вверху). Для $(\text{CsFA})\text{PbI}_3$ наблюдалось небольшое снижение оптической плотности в коротковолновой области, а для $(\text{CsMAFA})\text{PbI}_3$ были зафиксированы незначительные изменения в длинноволновой области спектра (Рисунок 3.73 внизу).

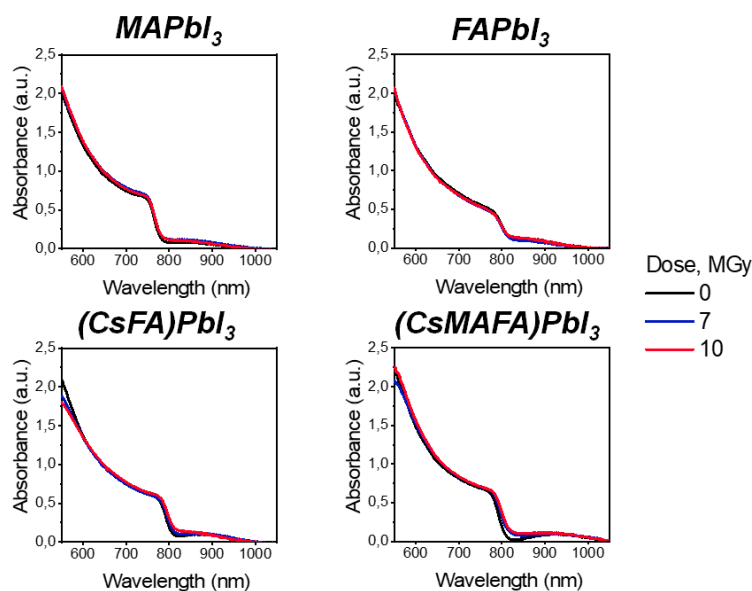


Рисунок 3.73 — Динамика спектров поглощения перовскитных пленок на пластиковых подложках при облучении γ -лучами

Фотолюминесцентная спектроскопия оказалась значительно более чувствительным методом: все материалы показали сложную динамику фотолюминесценции при облучении γ -лучами (Рисунок 3.74).

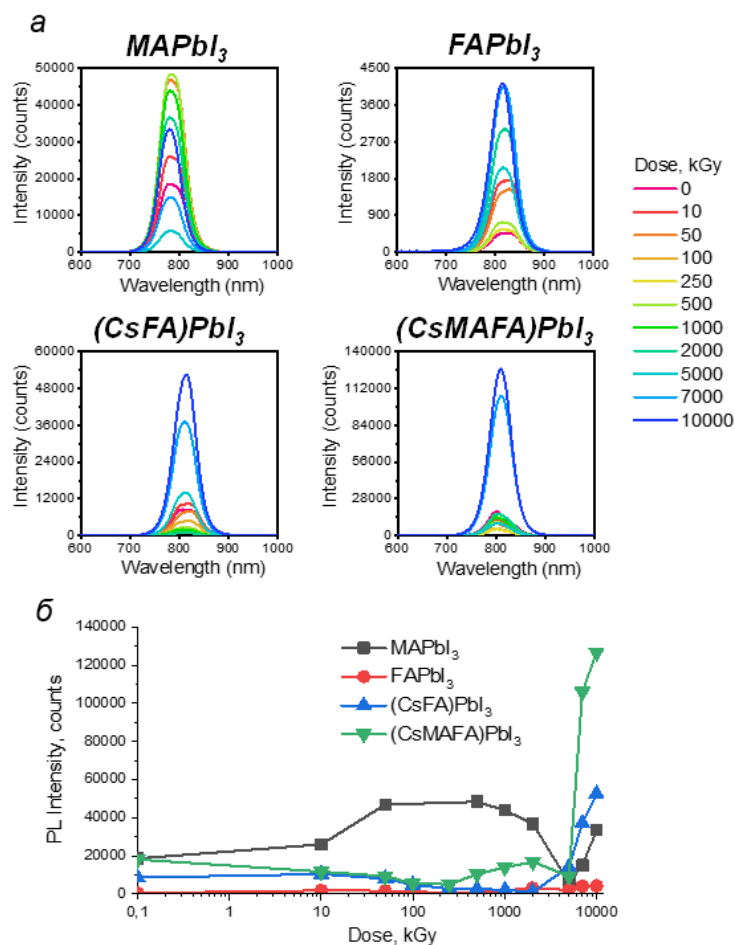


Рисунок 3.74 — а) Динамика спектров ФЛ перовскитных пленок на пластиковых подложках при облучении γ -лучами. б) График зависимости интенсивности сигнала ФЛ в зависимости от накопленной дозы

Для MAPbI_3 и FAPbI_3 наблюдается устойчивое увеличение интенсивности ФЛ при облучении относительно низкими дозами (<100 кГр), что может быть объяснено радиационно-индуцированной рекристаллизацией материала, аналогичной наблюдаемой при облучении видимым светом. Такая рекристаллизация на начальных этапах может приводить к снижению плотности дефектов, тем самым снижая вклад безызлучательной рекомбинации носителей заряда. Пленки смешаннокатионных перовскитных материалов $(\text{CsFA})\text{PbI}_3$ и $(\text{CsMAFA})\text{PbI}_3$ демонстрируют быстрое падение интенсивности фотолюминесценции даже при самых низких дозах облучения (10-50 кГр). Столь различное поведение материалов связано с радиационно-индуцированной фазовой сегрегацией, что было подтверждено данными РФА и микроскопии (см. ниже).

Примечательно, что все четыре перовскитных полупроводника демонстрируют значительное увеличение интенсивности ФЛ после облучения максимальными дозами γ -лучей (5-10 МГр), что напоминает светоиндуцированную деградацию перовскитных пленок, исследованную ранее [428]. Предположительно, рост интенсивности ФЛ связан с фазовой сегрегацией продуктов радиолиза из исходной перовскитной фазы. Действительно, данные РФА показали образование зародышей металлического свинца в тонких пленках (CsFA)PbI₃ и (CsMAFA)PbI₃ после облучения дозами 5 и 7 МГр соответственно [463]. Интенсивность ФЛ данных пленок возрастает при тех же самых дозах. Это можно объяснить тем, что примесь металлического свинца до его кристаллизации в виде отдельной фазы может вызывать значительную безызлучательную рекомбинацию носителей заряда, тем самым сильно подавляя фотолюминесценцию.

В случае MAPbI₃ пик металлического свинца начинает появляться на рентгенограммах при заметно более низких дозах (1-2 МГр) (Рисунок 3.75), что указывает на гораздо более низкую радиационную стойкость этого материала. Интенсивность ФЛ пленок MAPbI₃ снижалась при тех же самых дозах, что позволяет предположить, что разложение перовскитной фазы происходит быстрее, чем сегрегация металлического свинца.

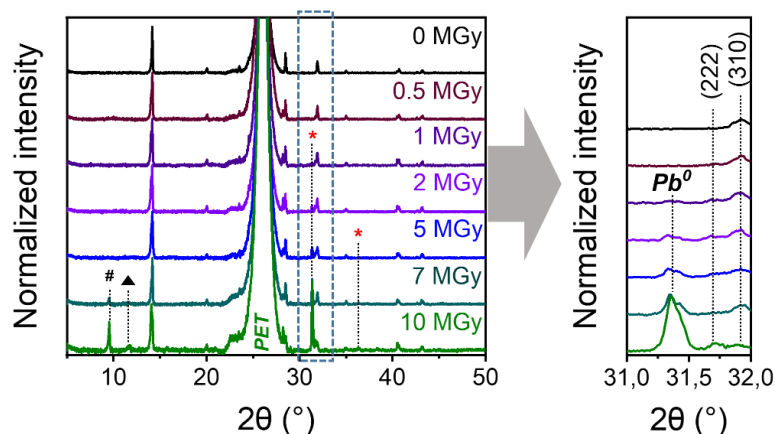


Рисунок 3.75 — Рентгенограммы пленок MAPbI₃ на подложках ПЭТ после разных доз γ -лучей.

Символами «*», «#» и «▲» отмечены рефлексы металлического свинца Pb⁰, NH₄PbI₃ и DMA PbI₃ (DMA – диметиламмоний, (CH₃)₂NH₂⁺) соответственно

Кроме того, на рентгенограммах облученных пленок MAPbI₃ после 7-10 МГр появился новый рефлекс при $\sim 9,6^\circ$ (Рисунок 3.75), который соответствует фазе NH₄PbI₃, что свидетельствует о частичном радиолизе катионов МА с образованием NH₄⁺ и CH₃I. На образование иодметана, в свою очередь, указывает появление рефлекса при $\sim 11,8^\circ$, это

соответствует фазе DMAPbI_3 , где DMA — катион $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$, который образуется вследствие реакции между метиламином (депротонированной формой катиона МА) и CH_3I .

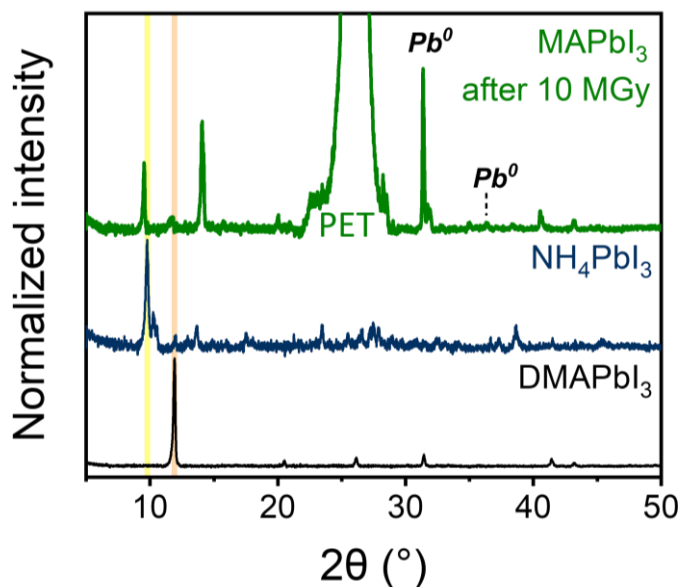


Рисунок 3.76 — Сравнение рентгенограмм пленок MAPbI_3 после 10 МГр (вверху), NH_4PbI_3 (посередине) и DMAPbI_3 (внизу)

Результаты РФА пленок $(\text{CsMAFA})\text{PbI}_3$ показали образование нефотоактивной фазы $\delta\text{-CsPbI}_3$ уже после дозы 2 МГр (Рисунок 3.77), что подтверждает гипотезу о радиационно-индуцированной фазовой сегрегации в смешаннокатионных перовскитных материалах.

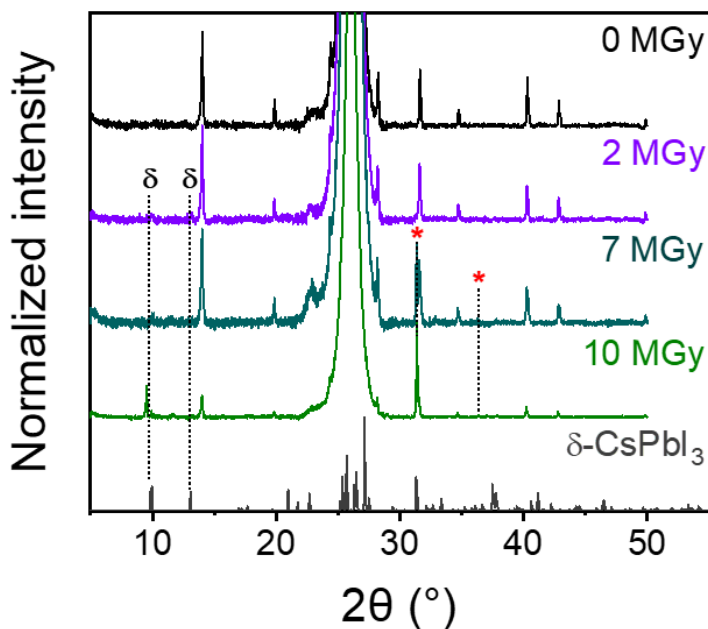


Рисунок 3.77 — Рентгенограммы пленок CsMAFAPbI_3 после разных доз γ -лучей и сравнение с рентгенограммой $\delta\text{-CsPbI}_3$. Символом «*» отмечены рефлексы металлического свинца Pb^0

Среди всех исследованных комплексных галогенидов свинца FAPbI_3 оказался единственным материалом, в котором образование металлического свинца не наблюдалось даже при сверхвысоких дозах облучения 5-10 МГр (Рисунок 3.78). Это также согласуется с динамикой спектров ФЛ, поскольку пленки FAPbI_3 не демонстрировали сильных изменений интенсивности ФЛ при воздействии γ -лучей, в отличие от других исследованных материалов (Рисунок 3.74).

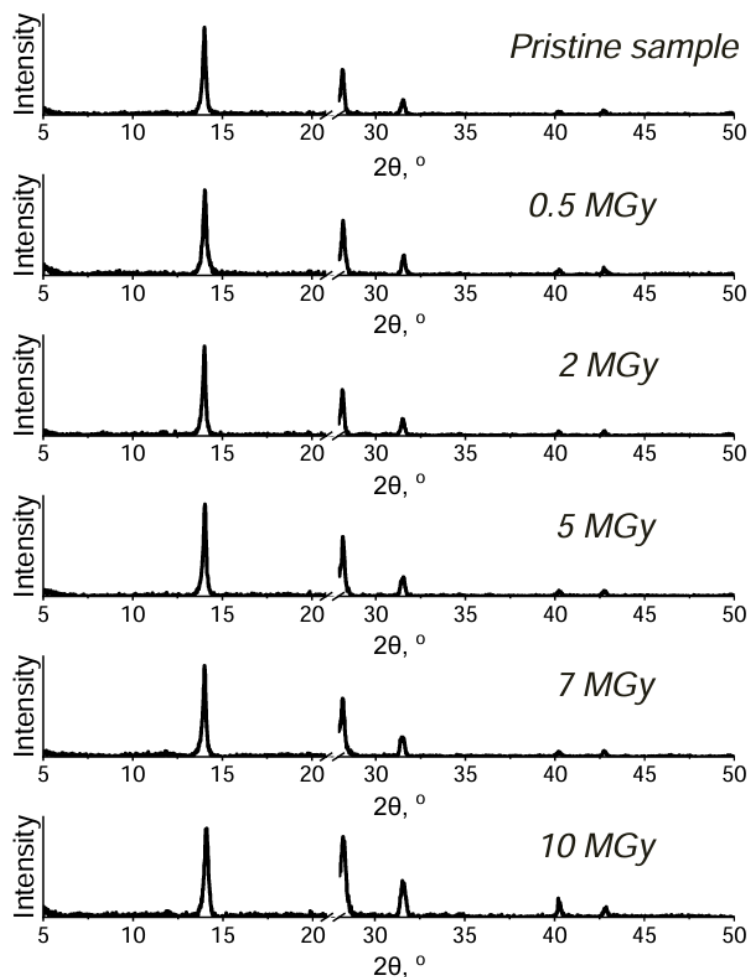


Рисунок 3.78 — Сравнение рентгенограмм пленок FAPbI_3 после разных доз γ -лучей.

Примесные фазы отсутствуют

Методом IR s-SNOM было исследовано распределение органических катионов на поверхности перовскитных пленок после воздействия γ -лучей. В случае MAPbI_3 уже после дозы 10 кГр наблюдается миграция катионов МА к границам зерен (Рисунок 3.79, левый ряд). При дозах 1-2 МГр фиксируется значительная деградация катионов на поверхности пленок, тогда как после накопленной дозы 10 МГр катионы МА сохраняются лишь на отдельных островках. В случае FAPbI_3 катионы FA также мигрируют к границам при малых дозах, но при высоких дозах (2-10 МГр) часть катионов FA все еще остается на поверхности

зерен (Рисунок 3.79, правый ряд), что указывает на высокую радиационную стойкость данного материала.

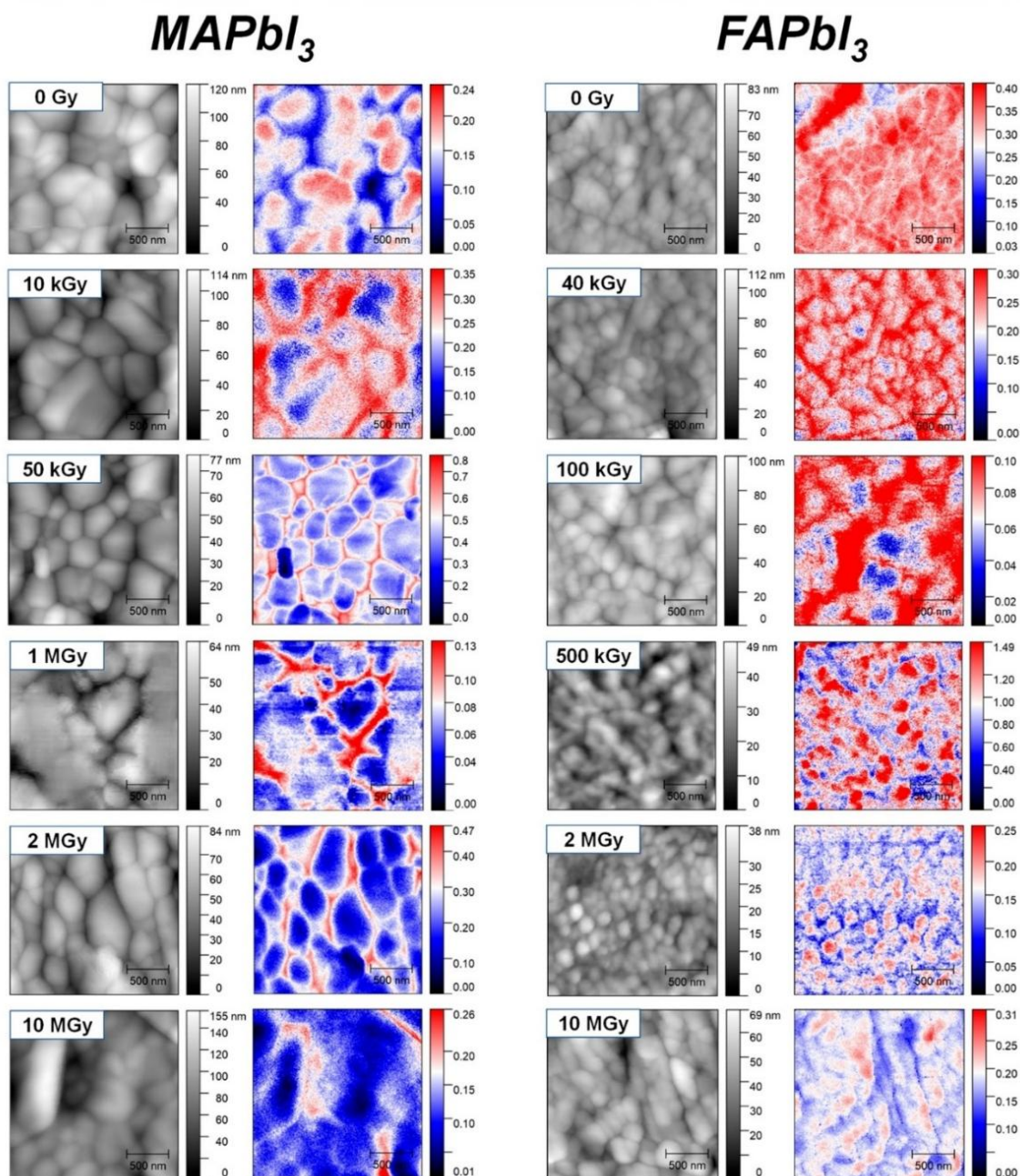


Рисунок 3.79 — Динамика топографии (слева) и IR s-SNOM изображений (справа) для пленок MAPbI_3 (левый ряд) и FAPbI_3 (правый ряд) при облучении γ -лучами. Накопленные дозы указаны на топографических изображениях

Материал $(\text{CsFA})\text{PbI}_3$ ведет себя аналогично FAPbI_3 , однако при 7 МГр органические катионы на поверхности пленки почти полностью исчезают (Рисунок 3.80, верхний ряд). Материал $(\text{CsMAFA})\text{PbI}_3$ уже при 10 кГр показал сильную фазовую сегрегацию: катионы

МА мигрируют к границам, а FA остаются внутри зерен (Рисунок 3.80, нижний ряд). При 10 МГр наблюдается полное разделение катионов МА и FA на поверхности пленки.

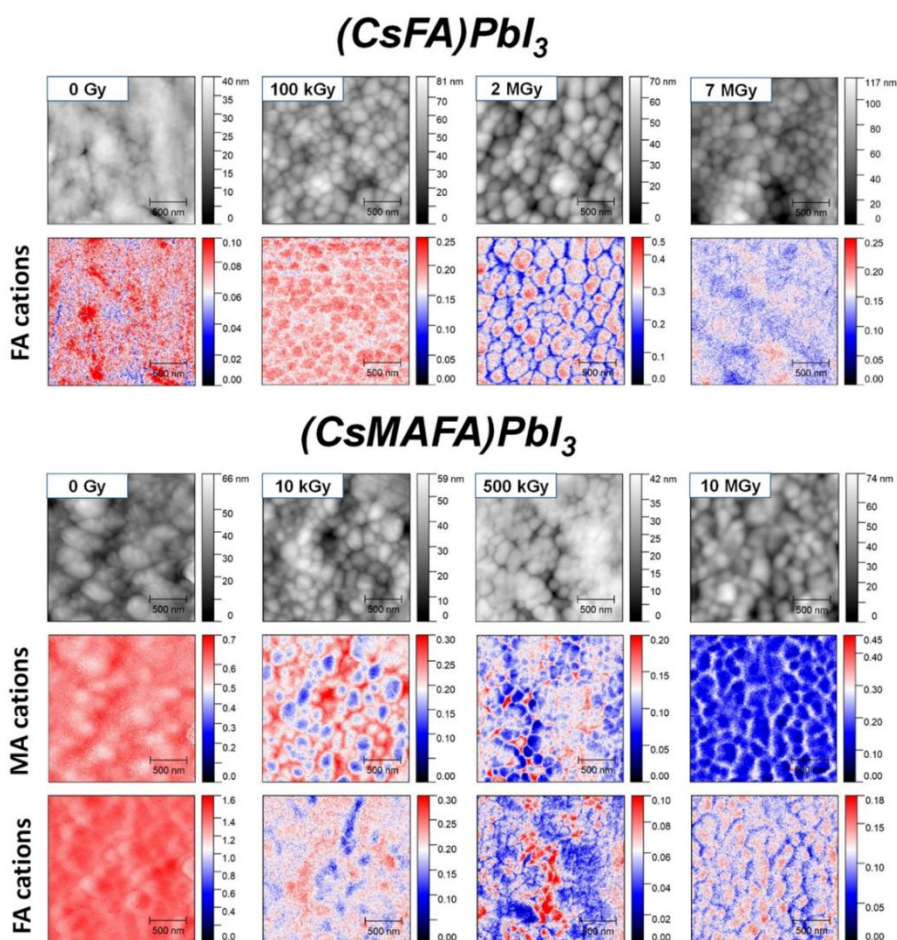


Рисунок 3.80 — Динамика топографии (сверху) и IR s-SNOM изображений (снизу) для пленок CsFAPbI₃ (верхний ряд) и CsMAFAPbI₃ (нижний ряд) при облучении γ -лучами. Дозы указаны на топографических изображениях

Таким образом, в рамках данной работы был выявлен новый механизм деградации смешаннокатионных перовскитных полупроводников под воздействием радиации, который заключается в катионной фазовой сегрегации. Показано, что воздействие γ -лучей вплоть до дозы 10 МГр не вызывает значительных изменений в спектрах поглощения всех материалов. Полученные результаты демонстрируют исключительную радиационную стойкость комплексных галогенидов свинца и открывают возможности для рационального дизайна материалов с еще более высокой радиационной стойкостью. Кроме того, материал FAPbI₃ уникален отсутствием образования Pb⁰ даже при высоких дозах облучения, что коррелирует с отсутствием значительных изменений интенсивности ФЛ в отличие от других материалов. Столь высокая радиационная стойкость FAPbI₃ открывает широкие перспективы для практического применения данного полупроводника.

Выводы по разделу 3.3

Было проведено систематическое исследование радиационной стойкости четырех перовскитных составов: MAPbI_3 , FAPbI_3 , $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})\text{PbI}_3$ и $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ — в условиях воздействия γ -лучей с дозами до 10 МГр. Все исследованные материалы показали высокую стойкость к γ -лучам: спектры поглощения пленок не показывали значительных изменений после дозы 10 МГр. Однако было обнаружено, что смешаннокатионные составы подвержены катионной фазовой сегрегации, новому механизму деградации в условиях радиации, установленному в данной работе. Согласно данным РФА, основным продуктом радиолиза MAPbI_3 является металлический свинец, образование которого фиксируется уже при дозах 1-2 МГр. В смешаннокатионных составах образование металлического свинца наблюдается при более высоких дозах (5 и 7 МГр соответственно), тогда как в случае FAPbI_3 образование свинца не наблюдается даже при дозах 5-10 МГр, что указывает на его уникальную радиационную стойкость.

3.4 Модификация $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ для повышения радиационной стойкости в условиях излучения различной природы [419]

В разделе 3.1.5.2 было показано, что дигидроиодид 1-(4-пиридил)-пиперазина (A^{22}) эффективно стабилизирует материал $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$ при воздействии белого света, что объясняется его способностью взаимодействовать со всеми компонентами перовскитного предшественника. Учитывая ранее полученные результаты при облучении светом, можно было ожидать, что данный модификатор будет также повышать радиационную стойкость пленок $(\text{Cs}_{0,10}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,75})\text{PbI}_3$. Эксперименты по оценке радиационной стойкости смешаннокатионных перовскитных полупроводников представляют особый интерес, поскольку катионы Cs^+ широко используются для стабилизации фотоактивной α -фазы FAPbI_3 , а введение катионов MA, в свою очередь, часто применяется для улучшения кристаллизации перовскитных пленок. Таким образом, стабилизация смешаннокатионных перовскитных составов имеет важное значение для применения широкого круга материалов, включая $(\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x})\text{PbI}_3$, $(\text{MA}_x\text{FA}_{1-x})\text{PbI}_3$ и $(\text{Cs}_x\text{MA}_y\text{FA}_{1-x-y})\text{PbI}_3$, как в условиях космоса, так и на Земле в условиях повышенного радиационного фона.

3.4.1 Воздействие γ -лучей

Для оценки радиационной стойкости образцов использовалось γ -лучи от источника ^{60}Co , что соответствует стандартам, применяемым NASA и ESA для тестирования космической микроэлектроники и солнечных панелей. Было показано, что как контрольные, так модифицированные образцы демонстрируют высокую радиационную стойкость и выдерживают дозы γ -лучей до 20 МГр без существенных изменений в спектрах поглощения в УФ-видимом диапазоне (Рисунок 3.81).

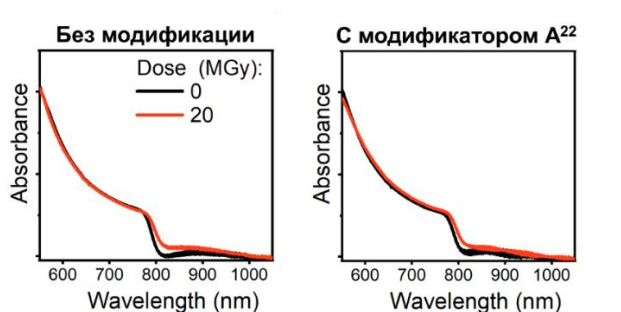


Рисунок 3.81 — Динамика спектров поглощения пленок $(\text{CsMAFA})\text{PbI}_3$ на полиимидных подложках до и после 20 МГр γ -лучей: без использования модификатора (слева) и с модификатором A^{22} (справа)

Согласно данным РФА, в контрольных образцах после дозы 20 МГр наблюдается значительная радиационно-индуцированная деградация с образованием металлического свинца (Pb^0) и δ -фазы CsPbI_3 , которая сегрегирует из смешаннокатионной перовскитной решетки (Рисунок 3.82а). Модифицированные образцы оказались значительно более устойчивыми к γ -лучам: образование Pb^0 не наблюдалось, а количество сегрегированной фазы δ - CsPbI_3 было заметно меньше по сравнению с контрольными образцами.

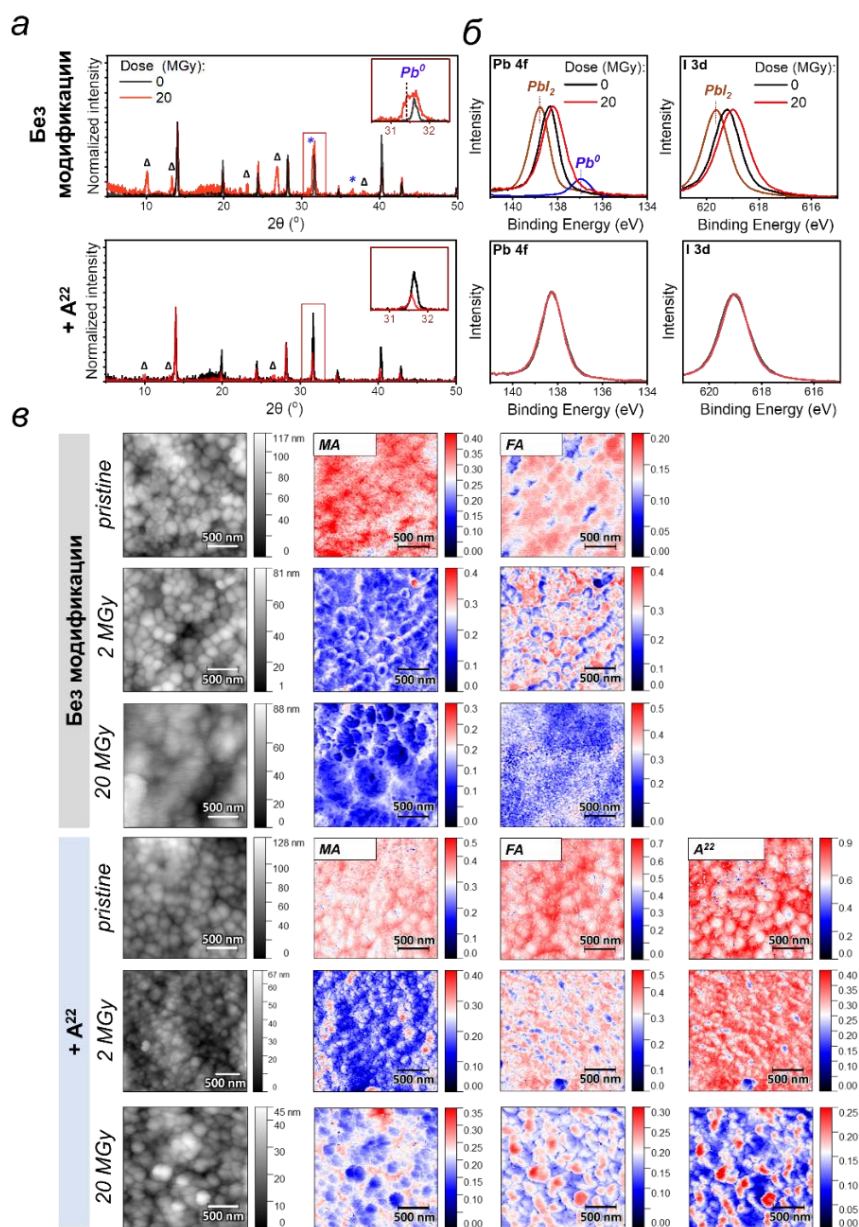


Рисунок 3.82 — а) Рентгенограммы (слева) и спектры РФЭС Pb 4f и I 3d (справа) до и после γ -лучей с дозой 20 МГр для контрольных перовскитных пленок и образцов, модифицированных реагентом A^{22} . Символом « Δ » отмечены рефлексy фазы δ - CsPbI_3 , символом « $*$ » — рефлексy Pb^0 .

б) IR s-SNOM изображения контрольных и модифицированных перовскитных пленок, отражающие эволюцию их состава и структуры при облучении γ -лучами с дозой 2 и 20 МГр

Согласно данным высокоразрешающей РФЭС, в контрольных образцах наблюдались низкоэнергетические сдвиги сигналов Pb 4f и I 3d (Рисунок 3.82б), что характерно для образования металлического свинца и его накопления в объеме пленки, особенно на поверхности. В модифицированных образцах изменения в спектрах Pb 4f и I 3d отсутствовали, что указывает на их высокую стабильность при облучении γ -лучами (Рисунок 3.82б).

Изменения на поверхности перовскитных пленок были визуализированы методом IR s-SNOM (Рисунок 3.82в). В контрольных образцах уже после дозы 2 МГр наблюдалось практически полное истощение катионов МА и миграция FA к границам зерен. После дозы 20 МГр органические катионы на поверхности контрольных пленок полностью исчезли. Пленки с модификатором A²² продемонстрировали значительно более высокую радиационную стойкость. В частности, все три типа органических катионов (МА, FA, катионы модификатора) сохранялись на поверхности даже при 20 МГр, тогда как после дозы 2 МГр радиационное воздействие сказывалось преимущественно на катионах МА, не влияя существенно на распределение FA и катионов модификатора. Следует отметить, что γ -лучи привели к фазовой сегрегации как в случае контрольных, так и модифицированных образцов, что проявлялось в образовании областей, обогащенных катионами МА или FA.

Таким образом, модификатор A²² существенно повышает радиационную стойкость перовскитных пленок к сверхвысоким дозам γ -лучей, что особенно важно в контексте использования ПСЭ в космических аппаратах, поскольку данный вид излучения характеризуется очень высокой проникающей способностью.

3.4.2 Облучение электронами и протонами высоких энергий

Космическая среда характеризуется наличием высоких флюенсов частиц (электронов, протонов и нейтронов) с различными энергетическими профилями. Для оценки устойчивости исследуемых образцов использовались высокоэнергетические электроны (в среднем 8,5 МэВ) с флюенсом 3×10^{16} е/см², который естественным образом накапливается за $\sim 10^4$ лет на низкой околоземной орбите (LEO) и $\sim 10^3$ лет на геостационарной орбите (GEO). Как контрольные, так и модифицированные реагентом **A**²² образцы оказались устойчивыми к воздействию высокоэнергетических электронов. После облучения наблюдалось лишь незначительное снижение оптической плотности пленок (Рисунок 3.83 слева), тогда как РФА выявил образование незначительных количеств продуктов деградации (Рисунок 3.83 справа). Так, в немодифицированных образцах при облучении электронами наблюдалась сегрегация фазы δ -CsPbI₃ (Рисунок 3.83 справа), что напоминает механизм деградации, индуцированный γ -лучами (Рисунок 3.82).

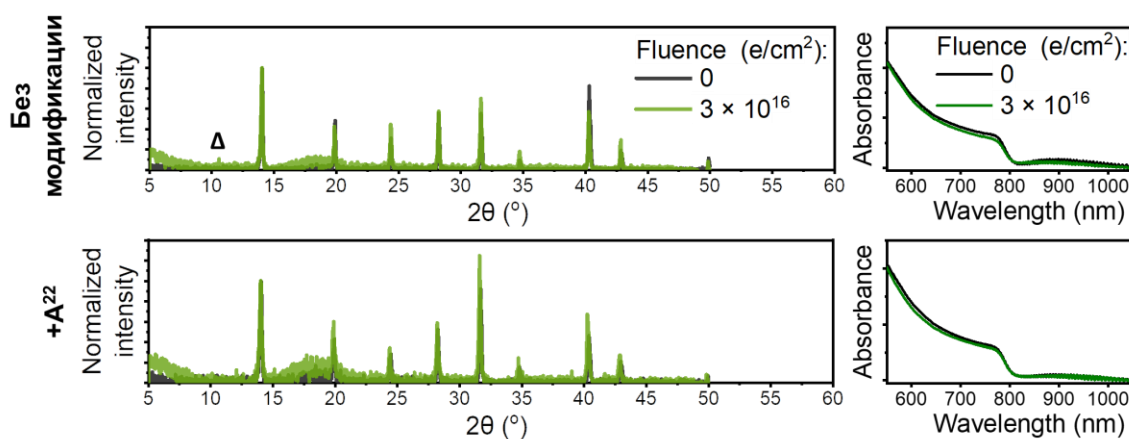


Рисунок 3.83 — Сравнение рентгенограмм (слева) и спектров поглощения в УФ-видимом диапазоне (справа) для контрольных и модифицированных перовскитных пленок до и после облучения высокоэнергетическими электронами с флюенсом 3×10^{16} е/см².

Символом «Δ» отмечен рефлекс фазы δ -CsPbI₃

На изображениях СЭМ и конфокальной оптической микроскопии контрольных образцов появлялись вытянутые структуры размером до 10 мкм, соответствующие сегрегированной фазе δ -CsPbI₃ (Рисунок 3.84а). Морфология модифицированных пленок также изменялась после облучения электронами, что проявлялось в уменьшении размера зёрен и появлении округлых частиц размером менее 1 мкм (Рисунок 3.84а).

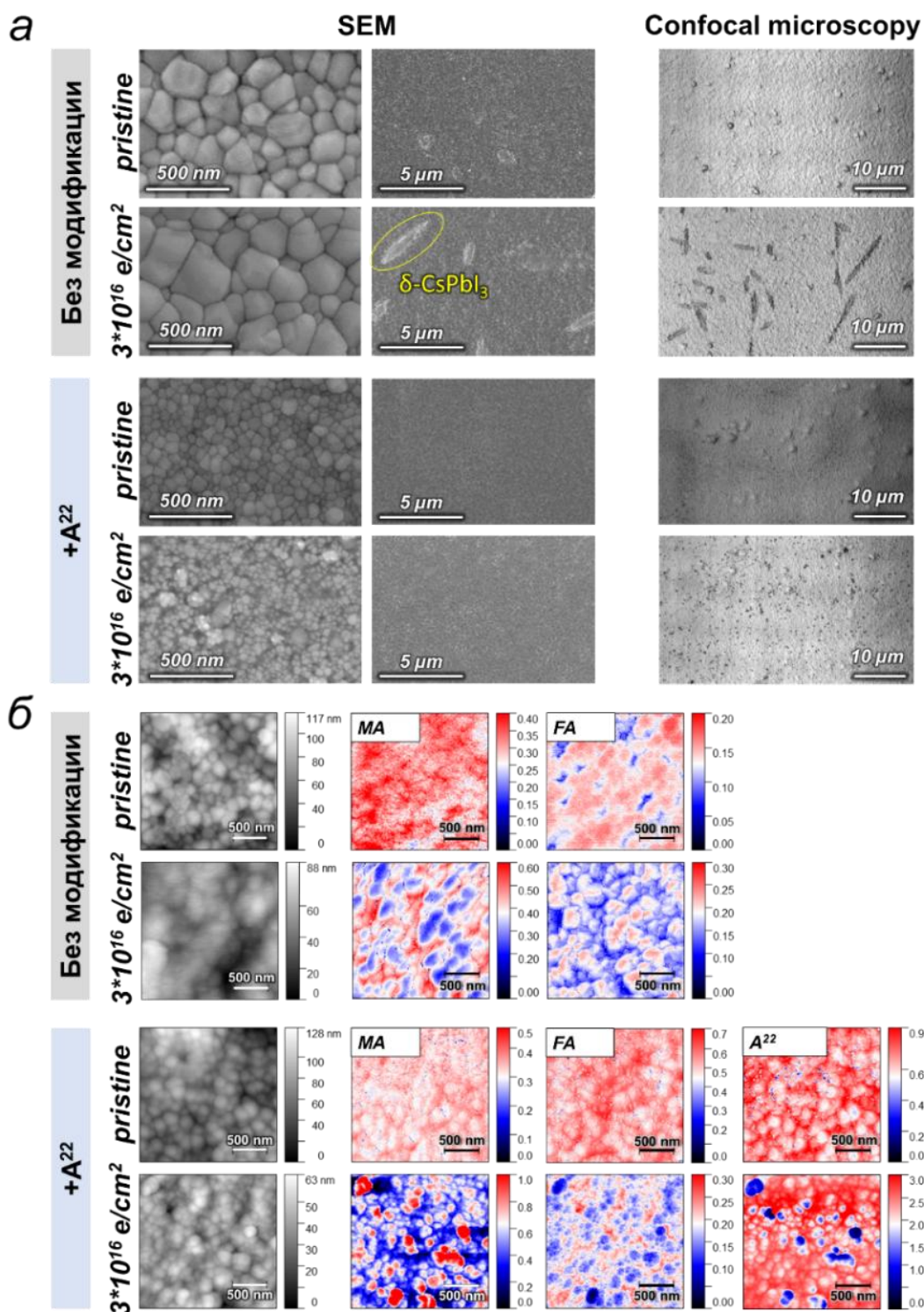


Рисунок 3.84 — а) Радиационно-индуцированная эволюция морфологии пленок, демонстрирующая сегрегацию фазы δ -CsPbI₃ в немодифицированных образцах после облучения электронами. б) Картирование методом IR s-SNOM, отражающее композиционную и структурную динамику перовскитных пленок при облучении электронами.

Как для контрольных, так и для модифицированных образцов была выявлена высокая стойкость к облучению протонами с энергией 18 МэВ и флюенсом 10^{16} p/cm². В частности, на рентгенограммах и спектрах поглощения пленок отсутствовали какие-либо значимые изменения (Рисунок 3.85а). Это позволяет заключить, что протонное излучение не оказывает существенного влияния на объемные свойства исследованных материалов. Следует подчеркнуть, что общий флюенс 10^{16} p/cm² может накапливаться на низкой околоземной или геостационарной орбите за более чем 10^5 лет, что практически недостижимо для искусственных спутников и свидетельствует о высокой радиационной стойкости комплексных галогенидов свинца.

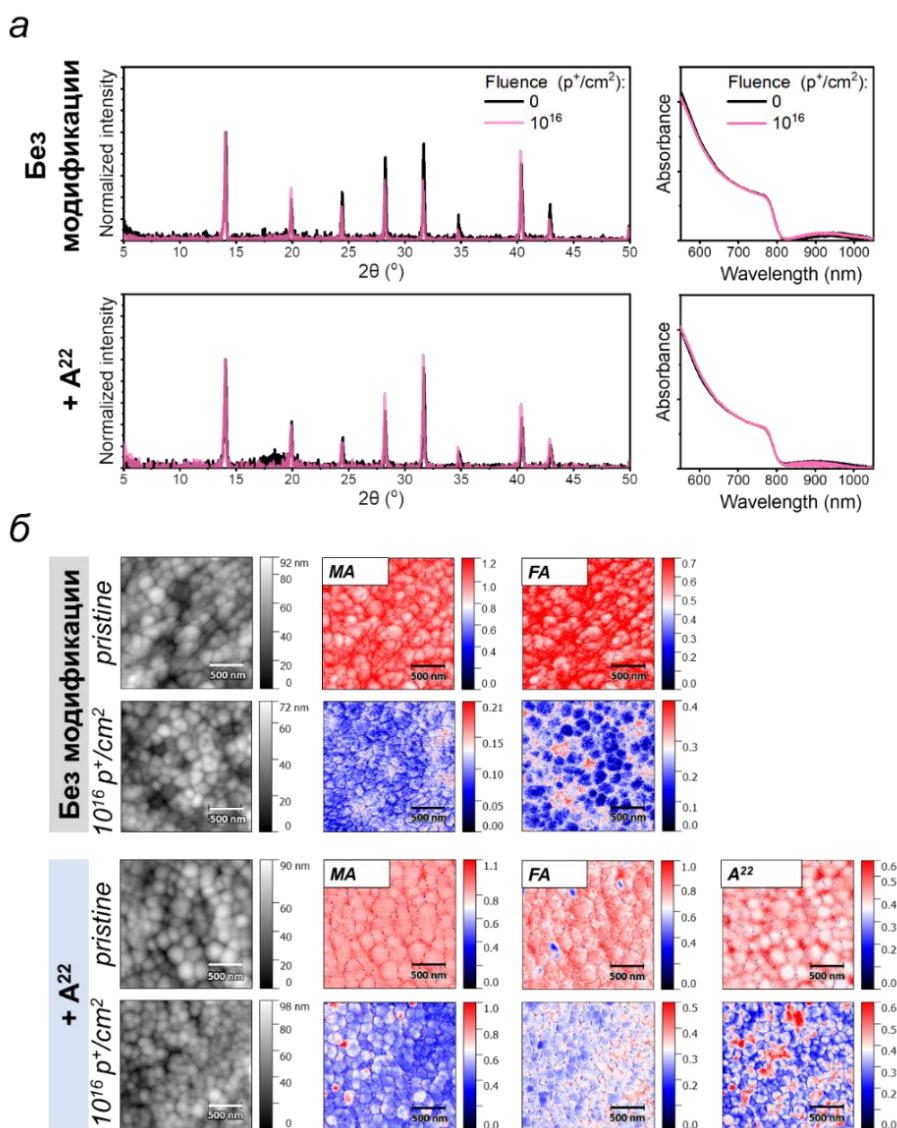


Рисунок 3.85 — а) Сравнение рентгенограмм (слева) и спектров поглощения в УФ-видимом диапазоне (справа) для контрольных и модифицированных перовскитных пленок до и после облучения высокоэнергетическими протонами с флюенсом 10^{16} p/cm².

б) Радиационно-индуцированная эволюция морфологии пленок по данным IR s-SNOM

Однако метод IR s-SNOM выявил существенную деградацию поверхности исследованных перовскитных пленок. В образцах обоих типов наблюдалось значительное истощение органических катионов (Рисунок 3.85б), при этом их остаточное распределение характеризовалось выраженной пространственной неоднородностью, что согласуется с механизмом радиационно-индуцированной фазовой сегрегации. В модифицированных образцах отдельные зерна были обогащены МА, тогда как катионы FA локализовались преимущественно на границах зерен; катионы модификатора A^{22} обнаруживались главным образом внутри перовскитных зерен и лишь частично колокализовались с МА. Таким образом, характер радиационно-индуцированной фазовой сегрегации и конечное распределение органических катионов на поверхности пленки определяются совокупностью факторов, включая тип излучения (γ -лучи, электроны или протоны) и присутствие модификатора.

Таким образом, как контрольные образцы, так и пленки с модификатором A^{22} демонстрируют высокую устойчивость к воздействию высокоэнергетических электронов и протонов. Введение модификатора дополнительно повышает радиационную стойкость пленок, особенно в случае воздействия потока электронов, и существенно изменяет характер радиационно-индуцированной фазовой сегрегации. В частности, введение модификатора A^{22} эффективно подавляет сегрегацию фазы δ -CsPbI₃, что имеет важное значение для обеспечения стабильной долгосрочной работы перовскитных солнечных элементов.

3.4.3 Облучение нейтронами

Была оценена стабильность перовскитных пленок по отношению к потоку нейтронов, генерируемого на реакторе деления ^{235}U . Спектры поглощения пленок в УФ-видимой области (Рисунок 3.86а справа) не показали обнаруживаемых изменений после облучения нейтронами с флюенсом 10^{13} н/см², который естественным образом накапливается на LEO за $\sim 10^5$ лет. Однако в случае контрольных образцов, согласно данным РФА, наблюдалась выраженная радиационно-индуцированная фазовая сегрегация с образованием нефотоактивной фазы δ -CsPbI₃ (Рисунок 3.86а слева). В модифицированных образцах объемная деградация отсутствует благодаря стабилизирующему эффекту добавки A^{22} , что согласуется с результатами экспериментов в условиях воздействия других типов излучения.

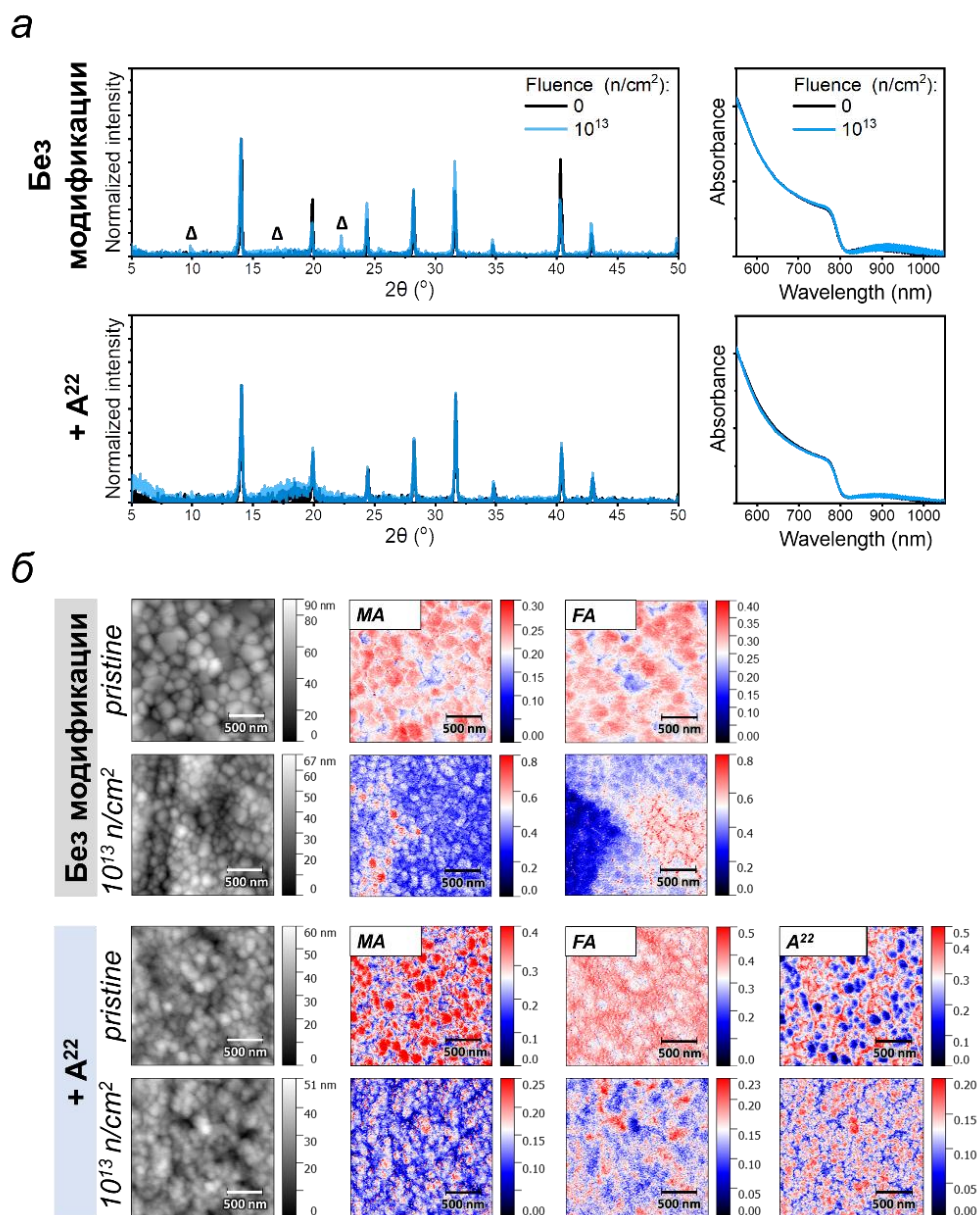


Рисунок 3.86 — а) Сравнение рентгенограмм (слева) и спектров поглощения в УФ-видимом диапазоне (справа) для контрольных и модифицированных перовскитных пленок до и после облучения нейтронами с флюенсом 10^{13} р/см². б) Радиационно-индуцированная эволюция морфологии пленок по данным IR s-SNOM

Конфокальная микроскопия подтвердила сегрегацию δ -CsPbI₃ в контрольных образцах, тогда как микроструктура модифицированных пленок осталась практически неизменной (Рисунок 3.87).

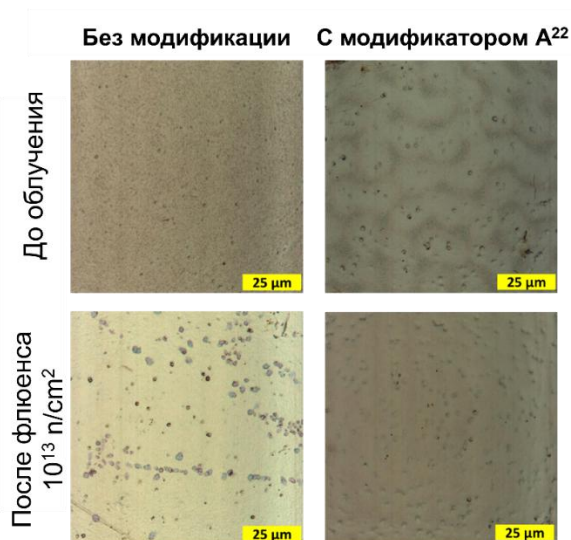


Рисунок 3.87 — Изображения конфокальной микроскопии контрольных и модифицированных перовскитных пленок до и после облучения нейтронами с флюенсом 10^{13} н/см²

Методом IR s-SNOM была визуализирована динамика поверхностных процессов в перовскитных пленках при облучении нейтронами. Установлено, что нейтронное облучение также приводит к истощению органических катионов на поверхности и их фазовой сегрегации с образованием МА- и FA-обогащенных областей, что особенно выражено в немодифицированных пленках (Рисунок 3.86б). Присутствие модификатора A^{22} существенно подавляет радиационно-индуцированную деградацию перовскитного материала: поверхность облученных пленок остается полностью покрытой органическими катионами, о чем свидетельствует колокализация МА, FA и катионов модификатора A^{22} на IR s-SNOM изображениях (Рисунок 3.86б).

Таким образом, модификатор A^{22} способствует повышению радиационной стойкости материала $(CsMAFA)PbI_3$ в условиях воздействия высокоэнергетических нейтронов, что связано с подавлением катионной фазовой сегрегации.

Выводы по разделу 3.4

Была проведена систематическая оценка стабильности смешаннокатионных перовскитных пленок (CsMAFA)PbI₃ при воздействии основных повреждающих факторов, характерных для космического пространства: γ -лучей, высокоэнергетических электронов, протонов и нейтронов. Установлены ключевые механизмы деградации пленок, включающие истощение органических катионов на поверхности, радиационно-индуцированную катионную фазовую сегрегацию с образованием δ -CsPbI₃ и доменов, обогащенных катионами MA и FA.

Показано, что введение модификатора A²² обеспечивает повышение стабильности смешаннокатионного перовскитного материала (CsMAFA)PbI₃ в условиях радиации. Модификатор подавляет радиационно-индуцированную фазовую сегрегацию с образованием нефотоактивной фазы δ -CsPbI₃ и полностью блокирует образование металлического свинца (Pb⁰) при воздействии γ -лучей вплоть до дозы 20 МГр. Кроме того, модификация A²² способствует сохранению органических катионов на поверхности пленок при сверхвысоких дозах γ -лучей (20 МГр), а также при высоких флюенсах протонов (10^{16} p/cm²), нейтронов (10^{13} n/cm²) и электронов (3×10^{16} e/cm²). Установленная радиационная стойкость модифицированного материала значительно превышает нормы для длительной работы космических аппаратов на низкой околоземной и геостационарной орбитах, где соответствующие флюенсы накапливаются за 10^3 - 10^5 лет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа посвящена установлению закономерностей влияния различных типов молекулярных модификаторов на свойства комплексных галогенидов свинца и их использованию для повышения фотостабильности и радиационной стойкости перовскитных солнечных элементов. Впервые проведено систематическое исследование влияния различных модификаторов на фотостабильность пленок комплексных иодоплюмбатов различного катионного состава. По результатам исследований были установлены ключевые структурные факторы, определяющие стабилизирующую способность органических катионов модификаторов.

По результатам работы можно сделать следующие **основные 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 (MA) 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 (A²²) 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 (TACl), 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-PMPCl**) подавляющий фазовый переход FAPbI_3 в нефотоактивную δ -фазу. Модификатор обеспечил рекордные на начало 2026 года сертифицированные значения эффективности перовскитных солнечных элементов (27,6% для FAPbI_3 и 27,4% для $(\text{FA}_{0,95}\text{Cs}_{0,05})\text{PbI}_3$) 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 литературы

1. Fritts, C. On a New Form of Selenium Photocell / C. Fritts // American Journal of Science. – 1883. – Vol. 26. – № 156. – P. 465-472.
2. Патент US № 2402662A, Light-sensitive electric device : № 395410 : заявл. 27.05.1941 / Russel S. Ohl ; заявитель Bell Telephone Laboratories.
3. Introduction to semiconductor processing: Fabrication and characterization of p-n junction silicon solar cells / R. P. Smith, A. A.-C. Hwang, T. Beetz, E. Helgren // American Journal of Physics. – 2018. – Vol. 86. – № 10. – P. 740-746.
4. Bube, R. H. Photovoltaic Materials: 1 (Series On Properties Of Semiconductor Materials). Vol. 1 : Photovoltaic Materials / R. H. Bube; ed. Ron C. Newman. – London : Imperial College Press, 1998. – 216 p.
5. April 25, 1954: Bell Labs Demonstrates the First Practical Silicon Solar Cell // APS News. – 2009. – 1 Apr.
6. Chapin, D. M. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power / D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson // Journal of Applied Physics. – 1954. – Vol. 25. – № 5. – P. 676-677.
7. Easton, R. L. Vanguard I IGY satellite (1958 beta) / R. L. Easton, M. J. Votaw // Review of Scientific Instruments. – 1959. – Vol. 30. – № 2. – P. 70-75.
8. Rappaport, P. The photovoltaic effect and its utilization / P. Rappaport // Solar Energy. – 1959. – Vol. 3. – № 4. – P. 8-18.
9. Andreev, V. M. III-IV heterostructure photovoltaics in Russia. Honorary lecture by the Becquerel Prize Winner / V. M. Andreev // 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference. – Munich, Germany, 2001. – Vol. 1.
10. From extraterrestrial to terrestrial applications / G. F. X. Strobl, G. Laroche, K. D. Rasch, G. Hey // Springer Series in Optical Sciences. – 2009. – Vol. 140. – P. 7-27.
11. Photovoltaic effect in cadmium sulfide / D. C. Reynolds, G. Leies, L. L. Antes, R. E. Marburger // Physical Review. – 1954. – Vol. 96. – № 2. – P. 533-534.

12. Cusano, D. A. CdTe solar cells and photovoltaic heterojunctions in II-VI compounds / D. A. Cusano // Solid State Electronics. – 1963. – Vol. 6. – № 3. – P. 217-232.
13. Zabrodskii, A. G. Research & Development in Alternative Energy and Ecology at A.F. Ioffe Physical-Technical Institute / A. G. Zabrodskii // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. – 2012. – № 5-6. – P. 22-39.
14. Алфёров, Ж. И. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики / Ж. И. Алфёров, В. М. Андреев, В. Д. Румянцев // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Vol. 38. – № 8. – P. 937-948.
15. Жорес Иванович Алфёров. – URL: <https://new.ras.ru/academy-new/staff/akademiki/alferov-zhores-ivanovich> (дата обращения 01.08.2026 г.). – Текст : электронный.
16. Fraas, L. M. The Dream of Thin Film PV / L. M. Fraas // Low-Cost Solar Electric Power. – Cham : Springer, 2014. – P. 111-134.
17. Shay, J. L. Efficient CuInSe₂/CdS solar cells / J. L. Shay, S. Wagner, H. M. Kasper // Applied Physics Letters. – 1975. – Vol. 27. – № 2. – P. 89-90.
18. Kazmerski, L. L. Thin-film CuInSe₂/CdS heterojunction solar cells / L. L. Kazmerski, F. R. White, G. K. Morgan // Applied Physics Letters. – 1976. – Vol. 29. – № 4. – P. 268-270.
19. Preparation and characteristics of CuGaSe₂/CdS solar cells / N. Romeo, G. Sberveglieri, L. Tarricone, C. Paorici // Applied Physics Letters. – 1977. – Vol. 30. – № 2. – P. 108-110.
20. Carlson, D. E. Amorphous silicon solar cell / D. E. Carlson, C. R. Wronski // Applied Physics Letters. – 1976. – Vol. 28. – № 11. – P. 671-673.
21. Beaucarne, G. Silicon thin-film solar cells / G. Beaucarne // Advances in OptoElectronics. – 2007. – Vol. 2007. – P. 36970.
22. Cleveland, C. J. Handbook of Energy, Volume II: Chronologies, Top Ten Lists, and Word Clouds / C. J. Cleveland, C. Morris. – Amsterdam : Elsevier Science, 2014. – 968 p.
23. Konagai, M. High efficiency GaAs thin film solar cells by peeled film technology / M. Konagai, M. Sugimoto, K. Takahashi // Journal of Crystal Growth. – 1978. – Vol. 45. – № 1. – P. 277-280.

24. Heinbockel, J. H. A comparison of GaAs and Si hybrid solar power systems / J. H. Heinbockel, A. S. Roberts // *Solar Energy*. – 1977. – Vol. 19. – № 3. – P. 291-300.
25. Thin-film polycrystalline (CdZn)S/Cu₂S solar cells of 10% conversion efficiency / R. B. Hall, R. W. Birkmire, J. E. Phillips, J. D. Meakin // Commission of the European Communities, (Report) EUR. – 1981. – P. 1094-1096.
26. Moskowitz, P. D. Toxic materials released from photovoltaic modules during fires: Health risks / P. D. Moskowitz, V. M. Fthenakis // *Solar Cells*. – 1990. – Vol. 29. – № 1. – P. 63-71.
27. Sundaram, S. Solar Photovoltaic Technology Production: Potential Environmental Impacts and Implications for Governance / S. Sundaram, D. Benson, T. K. Mallick. – Boston : Academic Press, 2016. – 166 p.
28. Bhushan, M. Zn₃P₂ thin-film solar cells / M. Bhushan // Commission of the European Communities, (Report) EUR. – 1982. – P. 844-847.
29. Catalano, A. Evidence of p/n homojunction formation in Zn₃P₂ / A. Catalano, M. Bhushan // *Applied Physics Letters*. – 1980. – Vol. 37. – № 6. – P. 567-569.
30. High-efficiency thin-film polycrystalline-silicon solar cells / T. L. Chu, S. S. Chu, C. L. Lin, R. Abderrassoul // *Journal of Applied Physics*. – 1979. – Vol. 50. – № 2. – P. 919-921.
31. Feldman, C. Vacuum-deposited polycrystalline silicon solar cells on foreign substrates / C. Feldman, F. G. Satkiewicz, N. A. Blum // *Thin Solid Films*. – 1982. – Vol. 90. – № 4. – P. 461-471.
32. Dicks, A. L. Fuel Cell Systems Explained / A. L. Dicks, D. A. J. Rand. – 3rd ed. – Chichester : John Wiley & Sons, 2018. – 488 p.
33. Yoo, K. C. Lattice defects within grain volumes that affect the electrical quality of cast polycrystalline silicon solar-cell materials / K. C. Yoo, S. M. Johnson, W. F. Regnault // *Journal of Applied Physics*. – 1985. – Vol. 57. – № 6. – P. 2258-2266.
34. 19.1% efficient silicon solar cell / M. A. Green, A. W. Blakers, J. Shi [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 1984. – Vol. 44. – № 12. – P. 1163-1164.
35. Blakers, A. W. 20% efficiency silicon solar cells / A. W. Blakers, M. A. Green // *Applied Physics Letters*. – 1986. – Vol. 48. – № 3. – P. 215-217.

36. 22.8% efficient silicon solar cell / A. W. Blakers, A. Wang, A. M. Milne [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 1989. – Vol. 55. – № 13. – P. 1363-1365.
37. O'Regan, B. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films / B. O'Regan, M. Grätzel // *Nature*. – 1991. – Vol. 353. – № 6346. – P. 737-740.
38. Effect of temperature on the photovoltaic performance and stability of solid-state dye-sensitized solar cells: A review / U. Mehmood, A. Al-Ahmed, F. A. Al-Sulaiman [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – Vol. 79. – P. 946-959.
39. Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead-Halide Compounds (II) / A. Kojima, Y. Shirai, K. Teshima, T. Miyasaka // 210th ECS Meeting, Abstract #397, Cancun, Mexico, Oct 29–Nov 3. – 2006.
40. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells / A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131. – № 17. – P. 6050-6051.
41. Papavassiliou, G. C. Synthetic three-and lower-dimensional semiconductors based on inorganic units / G. C. Papavassiliou // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 1996. – Vols. 285-286. – P. 231-238.
42. Structural Phase Transition and Electrical Conductivity of the Perovskite CH₃NH₃Sn_{1-x}Pb_xBr₃ and CsSnBr₃ / K. Yamada, H. Kawaguchi, T. Matsui [et al.] // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1990. – Vol. 63. – № 9. – P. 2521-2525.
43. Fan, J. Perovskite-based low-cost and high-efficiency hybrid halide solar cells / J. Fan, B. Jia, M. Gu // *Photonics Research*. – 2014. – Vol. 2. – № 5. – P. 111-120.
44. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell / J. H. Im, C. R. Lee, J. W. Lee [et al.] // *Nanoscale*. – 2011. – Vol. 3. – № 10. – P. 4088-4093.
45. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites / M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka [et al.] // *Science*. – 2012. – Vol. 338. – № 6107. – P. 643-647.

46. Conformal quantum dot-SnO₂ layers as electron transporters for efficient perovskite solar cells / M. Kim, J. Jeong, H. Lu [et al.] // *Science*. – 2022. – Vol. 375. – № 6578. – P. 302-306.
47. National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiency Chart. – URL: <https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency.html> (date accessed: 18.07.2026). – Text : electronic.
48. China Three Gorges commissions 1 MW pilot PV plant with perovskite panels. – URL: https://www.pv-magazine.com/2023/12/04/china-three-gorges-commissions-1-mw-pilot-pv-plant-with-perovskite-panels/?trk=public_post_comment-text (date accessed: 18.08.2026). – Text : electronic.
49. Huaneng switches on 5 MW perovskite solar test facility in China. – URL: https://www.pv-magazine.com/2025/08/27/huaneng-switches-on-5-mw-perovskite-solar-test-facility-in-china/?utm_source=Global+%7C+Newsletter&utm_campaign=516f3803d4-dailynl_gl&utm_medium=email&utm_term=0_6916ce32b6-516f3803d4-494276881 (date accessed: 18.08.2026). – Text : electronic.
50. Perovskites recognized as core technology in China's emerging industries strategy. – URL: <https://www.perovskite-info.com/perovskites-recognized-core-technology-chinas-emerging-industries-strategy> (date accessed: 18.08.2026). – Text : electronic.
51. Green, M. A. Perovskite Solar Cells: The Birth of a New Era in Photovoltaics / M. A. Green, A. Ho-Baillie // *ACS Energy Letters*. – 2017. – Vol. 2. – № 4. – P. 822-830.
52. Tolerance of Perovskite Solar Cell to High-Energy Particle Irradiations in Space Environment / Y. Miyazawa, M. Ikegami, H.-W. Chen [et al.] // *iScience*. – 2018. – Vol. 2. – P. 148-155.
53. Ultra-thin perovskite solar cells with high specific power density based on colorless polyimide substrates / C. Jia, Z. Li, Z. Wan [et al.] // *Nano Energy*. – 2024. – Vol. 131. – P. 110259.
54. Perovskite and Organic Solar Cells on a Rocket Flight / L. K. Reb, M. Böhmer, B. Predeschly [et al.]. – 2020. – Vol. 4. – P. 1880-1892.
55. Countdown to perovskite space launch: Guidelines to performing relevant radiation-hardness experiments / A. R. Kirmani, B. K. Durant, J. Grandidier [et al.] // *Joule*. – 2022. – Vol. 6. – Countdown to perovskite space launch. – № 5. – P. 1015-1031.

56. Deployment Opportunities for Space Photovoltaics and the Prospects for Perovskite Solar Cells / A. W. Y. Ho-Baillie, H. G. J. Sullivan, T. A. Bannerman [et al.]. – 2022.
57. McMillon-Brown, L. What Would It Take to Manufacture Perovskite Solar Cells in Space? / L. McMillon-Brown, J. M. Luther, T. J. Peshek // ACS Energy Letters. – 2022. – Vol. 7. – № 3. – P. 1040-1042.
58. Toward Rollable Printed Perovskite Solar Cells for Deployment in Low-Earth Orbit Space Applications / D. Angmo, S. Yan, D. Liang [et al.] // ACS Applied Energy Materials. – 2024. – Vol. 7. – № 5. – P. 1777-1791.
59. Fru, J. N. Abnormal high stability halide perovskite thin films and solar cells to alpha and gamma irradiations with varying fluence / J. N. Fru, M. Diale // Radiation Physics and Chemistry. – 2024. – Vol. 216. – P. 111480.
60. Potential applications for perovskite solar cells in space / J. Yang, Q. Bao, L. Shen, L. Ding // Nano Energy. – 2020. – Vol. 76. – P. 105019.
61. Neutron Resilience of Flexible Perovskite Solar Cells Using PTAA-Derived Hole Transport Layers / G. Koch, D. A. Machado de Alencar, C. Chosy [et al.] // Solar RRL. – 2025. – Vol. 9. – № 14.
62. 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.
63. Proton radiation impact on bilayer perovskite solar cells for space Application: A comprehensive SCAPS, DFT and ML study / A. Kishor, A. Raj, M. Raj, N. Goel // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2026. – Vol. 209. – Proton radiation impact on bilayer perovskite solar cells for space Application. – P. 113302.
64. 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. – № 4. – P. 1910-1922.
65. Kirmani, A. R. Are metal-halide perovskite solar cells really radiation tolerant? / A. R. Kirmani, I. R. Sellers // Joule. – 2025. – Vol. 9. – № 3. – P. 101852.

66. Towards space compatible perovskite solar cells: guidelines for thermal shock resilience and near space balloon testing / M. Lee, G. K. Asare, T. H. Richards [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2026. – Towards space compatible perovskite solar cells. – P. 10.1039.D5EE03704B.
67. Perovskite Solar Cells for Space Applications / Y. Tu, J. Wu, G. Xu [et al.] // *Advanced Materials*. – 2021. – Vol. 33. – № 21. – P. 2006545.
68. Gamma-Ray Radiation Stability of Mixed-Cation Lead Mixed-Halide Perovskite Single Crystals / L. Gao, K. Tao, J. Sun, Q. Yan // *Advanced Optical Materials*. – 2022. – Vol. 10. – № 3. – P. 2102069.
69. Extreme γ -ray radiation hardness and high scintillation yield in perovskite nanocrystals / M. L. Zaffalon, F. Cova, M. Liu [et al.] // *Nature Photonics*. – 2022. – Vol. 16. – № 12. – P. 860-868.
70. Xu, H. A brief review on the moisture stability for perovskite solar cells / H. Xu // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2020. – Vol. 585. – P. 012027.
71. Interaction of oxygen with halide perovskites / A. Senocrate, T. Acartürk, G. Y. Kim [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – Vol. 6. – № 23. – P. 10847-10855.
72. Thermal degradation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite into NH_3 and CH_3I gases observed by coupled thermogravimetry-mass spectrometry analysis / E. J. Juarez-Perez, Z. Hawash, S. R. Raga [et al.] // *Energy and Environmental Science*. – 2016. – Vol. 9. – № 11. – P. 3406-3410.
73. Intrinsic thermal decomposition pathways of lead halide perovskites APbX_3 / A. F. Akbulatov, V. M. Martynenko, L. A. Frolova [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2020. – Vol. 213. – № 110559.
74. Photodecomposition and thermal decomposition in methylammonium halide lead perovskites and inferred design principles to increase photovoltaic device stability / E. J. Juarez-Perez, L. K. Ono, M. Maeda [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – Vol. 6. – № 20. – P. 9604-9612.
75. Electric-field-driven reversible conversion between methylammonium lead triiodide perovskites and lead iodide at elevated temperatures / Y. Yuan, Q. Wang, Y. Shao [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2016. – Vol. 6. – № 2. – P. 1501803.

76. Reversible and irreversible electric field induced morphological and interfacial transformations of hybrid lead iodide perovskites / S. Y. Luchkin, A. F. Akbulatov, L. A. Frolova [et al.] // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2017. – Vol. 9. – № 39. – P. 33478-33483.
77. Electric Bias Induced Degradation in Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Light-Emitting Diodes / B. Xu, W. Wang, X. Zhang [et al.] // Scientific Reports. – 2018. – Vol. 8. – № 1. – P. 15799.
78. Enhancing Stability of Perovskite Solar Cells to Moisture by the Facile Hydrophobic Passivation / I. Hwang, I. Jeong, J. Lee [et al.] // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2015. – Vol. 7. – № 31. – P. 17330-17336.
79. Photo-oxidative degradation of methylammonium lead iodide perovskite: Mechanism and protection / Y. Ouyang, Y. Li, P. Zhu [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – Vol. 7. – № 5. – P. 2275-2282.
80. Unexpected high binding energy of CO₂ on CH₃NH₃PbI₃ lead-halide organic-inorganic perovskites: Via bicarbonate formation / M. T. Nayakasinghe, Y. Han, N. Sivapragasam [et al.] // Chemical Communications. – 2018. – Vol. 54. – № 71. – P. 9949-9952.
81. Encapsulation of perovskite solar cells for enhanced stability: Structures, materials and characterization / J. Li, R. Xia, W. Qi [et al.] // Journal of Power Sources. – 2021. – Vol. 485. – № Art. 229313.
82. Quantification of ion migration in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells by transient capacitance measurements / M. H. Futscher, J. M. Lee, L. McGovern [et al.] // Materials Horizons. – 2019. – Vol. 6. – № 7. – P. 1497-1503.
83. Electric-Field-Induced Degradation of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells / S. Bae, S. Kim, S. W. Lee [et al.] // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2016. – Vol. 7. – № 16. – P. 3091-3096.
84. In Situ TEM Analysis of Organic-Inorganic Metal-Halide Perovskite Solar Cells under Electrical Bias / Q. Jeangros, M. Duchamp, J. Werner [et al.] // Nano Letters. – 2016. – Vol. 16. – № 11. – P. 7013-7018.

85. Reduction of Methylammonium Cations as a Major Electrochemical Degradation Pathway in MAPbI₃ Perovskite Solar Cells / O. R. Yamilova, A. V. Danilov, M. Mangrulkar [et al.] // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2020. – Vol. 11. – № 1. – P. 221-228.
86. 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.] // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2020. – Vol. 11. – № 1. – P. 333-339.
87. Temperature Dynamics of MAPbI₃ and PbI₂ Photolysis: Revealing the Interplay between Light and Heat, Two Enemies of Perovskite Photovoltaics / A. F. Akbulatov, M. I. Ustinova, G. V. Shilov [et al.] // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2021. – Vol. 12. – № 18. – P. 4362-4367.
88. On the Thermal and Thermodynamic (In)Stability of Methylammonium Lead Halide Perovskites / B. Brunetti, C. Cavallo, A. Ciccioli [et al.] // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6. – № 31896.
89. Probing the Intrinsic Thermal and Photochemical Stability of Hybrid and Inorganic Lead Halide Perovskites / A. F. Akbulatov, S. Y. Luchkin, L. A. Frolova [et al.] // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2017. – Vol. 8. – № 6. – P. 1211-1218.
90. Insights Into Degradation Pathways of Perovskite Thin Films under Outdoor and Indoor Conditions: A Comparative Analysis / M. Bilal, M. Hameed, F. Igbari [et al.] // Advanced Optical Materials. – 2026. – Vol. 14. – Insights Into Degradation Pathways of Perovskite Thin Films under Outdoor and Indoor Conditions. – № 17. – P. e03613.
91. Teo, H. G. An active cooling system for photovoltaic modules / H. G. Teo, P. S. Lee, M. N. A. Hawlader // Applied Energy. – 2012. – Vol. 90. – № 1. – P. 309-315.
92. Mittelman, G. Solar cooling with concentrating photovoltaic/thermal (CPVT) systems / G. Mittelman, A. Kribus, A. Dayan // Energy Conversion and Management. – 2007. – Vol. 48. – № 9. – P. 2481-2490.
93. Radiative sky cooling: Fundamental principles, materials, and applications / D. Zhao, A. Aili, Y. Zhai [et al.] // Applied Physics Reviews. – 2019. – Vol. 6. – № 2. – P. 021306.
94. Colored radiative cooling coatings using phosphor dyes / J. Xu, R. Wan, W. Xu [et al.] // Materials Today Nano. – 2022. – Vol. 19. – P. 100239.

95. Radiative cooling of solar cells / L. Zhu, A. Raman, K. X. Wang [et al.] // *Optica*. – 2014. – Vol. 1. – № 1. – P. 32-38.
96. Dumoulin, J. Radiative sky cooling of solar cells: fundamental modelling and cooling potential of single-junction devices / J. Dumoulin, E. Drouard, M. Amara // *Sustainable Energy and Fuels*. – 2021. – Vol. 5. – № 7. – P. 2085-2096.
97. Thermal Management Technologies for Improving the Thermal Stability of Perovskite Solar Cells / Z. Wan, R. Wei, H. Zhao [et al.] // *Nano-Micro Letters*. – 2026. – Vol. 18. – № 1. – P. 207.
98. Efficient and Scalable Radiative Cooling for Photovoltaics Using Solution-Processable and Solar-Transparent Mesoporous Nanoparticles / H. Jung, S. Y. Min, B. Kang [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2026. – Vol. 36. – № 6. – P. 2410478.
99. Efficiency enhancement of perovskite solar cells using engineered radiative cooling through photonic multilayer film / S. Das, D. Biswas, L. Sharma, D. Sikdar // *Solar Energy*. – 2026. – Vol. 317. – P. 114953.
100. Evidence for surface defect passivation as the origin of the remarkable photostability of unencapsulated perovskite solar cells employing aminovaleric acid as a processing additive / C. T. Lin, F. De Rossi, J. Kim [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – № 7. – P. 3006-3011.
101. Film Deposition Techniques Impact the Defect Density and Photostability of MAPbI₃ Perovskite Films / A. F. Akbulatov, L. A. Frolova, S. A. Tsarev [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Vol. 124. – № 39. – P. 21378-21385.
102. Roles of Organic Molecules in Inorganic CsPbX₃ Perovskite Solar Cells / H. Wang, Z. Dong, H. Liu [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2021. – Vol. 11. – № 1. – P. 2002940.
103. Stabilization of the perovskite phase of CsPbI₃ with isonipecotic acid / N. N. Dremova, G. V. Shilov, P. A. Troshin, L. A. Frolova // *Mendeleev Communications*. – 2024. – Vol. 34. – № 4. – P. 481-483.
104. Unraveling the Impact of Hole Transport Materials on Photostability of Perovskite Films and p-i-n Solar Cells / A. G. Boldyreva, I. S. Zhidkov, S. Tsarev [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2020. – Vol. 12. – № 16. – P. 19161-19173.

105. Advances in multi-phase FAPbI₃ perovskite: another perspective on photo-inactive δ -phase / J. Li, S. Zhang, M. N. Mohtar [et al.] // Journal of Semiconductors. – 2025. – Vol. 46. – Advances in multi-phase FAPbI₃ perovskite. – № 5. – P. 051804.
106. Aqueous route to α -FAPbI₃ microcrystals for efficient perovskite solar cells / Y. Pan, Q. Zeng, L. Li [et al.] // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2025. – Vol. 32. – № 9. – P. 2238-2248.
107. Efficient, stable solar cells by using inherent bandgap of α -phase formamidinium lead iodide / H. Min, M. Kim, S.-U. Lee [et al.] // Science. – 2019. – Vol. 366. – № 6466. – P. 749-753.
108. Toward stabilization of formamidinium lead iodide perovskites by defect control and composition engineering / Y. Liang, F. Li, X. Cui [et al.] // Nature Communications. – 2024. – Vol. 15. – № 1. – P. 1707.
109. Understanding Instability in Formamidinium Lead Halide Perovskites: Kinetics of Transformative Reactions at Grain and Subgrain Boundaries / P. Raval, R. M. Kennard, E. S. Vasileiadou [et al.] // ACS Energy Letters. – 2022. – Vol. 7. – Understanding Instability in Formamidinium Lead Halide Perovskites. – № 4. – P. 1534-1543.
110. Impact of charge transport layers on the photochemical stability of MAPbI₃ in thin films and perovskite solar cells / A. G. Boldyreva, A. F. Akbulatov, M. Elnaggar [et al.] // Sustainable Energy and Fuels. – 2019. – Vol. 3. – № 10. – P. 2705-2716.
111. What defines the perovskite solar cell efficiency and stability: fullerene-based ETL structure or film morphology? / M. M. Elnaggar, A. V. Mumyatov, N. A. Emelianov [et al.] // Sustainable Energy & Fuels. – 2023. – Vol. 7. – What defines the perovskite solar cell efficiency and stability. – № 16. – P. 3893-3901.
112. Impact of the molecular size of the perylenediimide-derived electron transport materials on the efficiency and stability of p-i-n perovskite solar cells / A. F. Akbulatov, P. G. Novkina, N. A. Emelianov [et al.] // Synthetic Metals. – 2025. – Vol. 313. – P. 117888.
113. Tungsten oxide electron transport layer enables unprecedented operational stability in MAPbI₃ p-i-n perovskite solar cells / M. M. Elnaggar, L. A. Frolova, I. S. Zhidkov [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2026. – Vol. 14. – № 12. – P. 7005-7014.

114. Interfacial Sulfur Functionalization Anchoring SnO₂ and CH₃NH₃PbI₃ for Enhanced Stability and Trap Passivation in Perovskite Solar Cells / Z. Wang, M. A. Kamarudin, N. C. Huey [et al.] // ChemSusChem. – 2018. – Vol. 11. – № 22. – P. 3941-3948.
115. Simultaneous Improvement in Efficiency and Stability of Low-Temperature-Processed Perovskite Solar Cells by Interfacial Control / R. Azmi, C. L. Lee, I. H. Jung, S. Y. Jang // Advanced Energy Materials. – 2018. – Vol. 8. – № 14. – P. 1702934.
116. Bifunctional alkyl chain barriers for efficient perovskite solar cells / J. Zhang, Z. Hu, L. Huang [et al.] // Chemical Communications. – 2015. – Vol. 51. – № 32. – P. 7047-7050.
117. Boric Acid Mediated Formation and Doping of NiO_x Layers for Perovskite Solar Cells with Efficiency over 21% / B. Ge, Z. Q. Lin, Z. R. Zhou [et al.] // Solar RRL. – 2021. – Vol. 5. – № 4. – P. 2000810.
118. Highly efficient planar perovskite solar cells: Via acid-Assisted surface passivation / X. Zhang, Z. Shi, H. Lu [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – Vol. 7. – № 39. – P. 22323-22331.
119. Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells / T. Leijtens, G. E. Eperon, S. Pathak [et al.] // Nature Communications. – 2013. – Vol. 4. – P. 2885.
120. Suppressing Charge Recombination and Ultraviolet Light Degradation of Perovskite Solar Cells Using Silicon Oxide Passivation / J. Ren, Q. Luo, Q. Hou [et al.] // ChemElectroChem. – 2019. – Vol. 6. – № 12. – P. 3167-3174.
121. Post-Treated NiO_x with 1-Dodecanethiol for Enhanced Interfaces in Inverted Perovskite Solar Cells / S. Ramalingam, T. Vasudevan, H. Rajasekaran, L.-C. Chen // ACS Applied Nano Materials. – 2026. – Vol. 9. – № 23. – P. 10608-10617.
122. Self-Assembled Monolayers for Perovskite Solar Cells: Molecular Design and Chemical Synthesis / T. Wu, M. Zhang, X. Gao [et al.] // ACS Nano. – 2025. – Vol. 19. – Self-Assembled Monolayers for Perovskite Solar Cells. – № 27. – P. 24508-24535.
123. Advancements in Self-Assembled Molecules to Hybrid Self-Assembled Molecular Interlayers for Optimized Hole Transport Layer in Inverted Perovskite Solar Cells / H. A. Tauqeer, T. Zheng, S. Luo [et al.] // Small. – 2026. – Vol. 22. – № 3. – P. e10635.

124. Brakkee, R. Minimizing defect states in lead halide perovskite solar cell materials / R. Brakkee, R. M. Williams // *Applied Sciences*. – 2020. – Vol. 10. – № 9. – P. 3061.
125. Multi-interactions Regulate Perovskite Crystallization and Defect Passivation for Efficient and Stable Perovskite Photovoltaics / X. Ren, G. Yang, T. Lou [et al.] // *Nano Letters*. – 2026. – Vol. 26. – № 4. – P. 1428-1437.
126. Enhanced coordination interaction with multi-site binding ligands for efficient and stable perovskite solar cells / R. Nie, P. Zhang, J. Gao [et al.] // *Nature Communications*. – 2025. – Vol. 16. – № 1. – P. 6438.
127. In situ inorganic passivation strategy for high-performance perovskite solar cells / Y. Gui, X. Shao, D. Jin [et al.] // *Joule*. – 2026. – Vol. 10. – № 3. – P. 102300.
128. Substitutional Chemistry of MAPbI₃: Gaining Control over Material Photostability and Photovoltaic Performance via Pb²⁺ Replacement / M. I. Ustinova, M. V. Lobanov, G. V. Shilov [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2025. – Vol. 35. – Substitutional Chemistry of MAPbI₃. – № 1. – P. 2407571.
129. 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. – A europium shuttle for launching perovskites to space. – № 22. – P. 13219-13230.
130. Towards Better Perovskite Absorber Materials: Cu⁺ Doping Improves Photostability and Radiation Hardness of Complex Lead Halides / M. I. Ustinova, M. N. Sarychev, N. A. Emelianov [et al.] // *EcoMat*. – 2025. – Vol. 7. – Towards Better Perovskite Absorber Materials. – № 1. – P. e12512.
131. Устинова, М. И. Разработка перспективных материалов для солнечных батарей на основе замещения Pb²⁺ в комплексных галогенидах свинца катионами других металлов: дис. ... канд. хим. наук: 1.4.4 – Физическая химия / Устинова Марина Игоревна; ФИЦ ПХФ и МХ РАН. / М. И. Устинова. – 2023. – 225 p.
132. Multifunctional molecular modulation for efficient and stable hybrid perovskite solar cells / J. V. Milić, D. J. Kubicki, L. Emsley, M. Grätzel // *Chimia*. – 2019. – Vol. 73. – № 4. – P. 317-323.

133. A Review on Additives for Halide Perovskite Solar Cells / S. Liu, Y. Guan, Y. Sheng [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2020. – Vol. 10. – № 13. – P. 1902492.
134. 2-Methylimidazole as an interlayer for the enhancement of the open-circuit voltage in perovskite solar cells / D. Shen, W. Wu, Y. Li [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2020. – Vol. 450. – P. 227714.
135. Multifunctional Phosphorus-Containing Lewis Acid and Base Passivation Enabling Efficient and Moisture-Stable Perovskite Solar Cells / Z. Yang, J. Dou, S. Kou [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – Vol. 30. – № 15. – P. 1910710.
136. Vacuum-Deposited 2D/3D Perovskite Heterojunctions / M. G. La-Placa, L. Gil-Escrig, D. Guo [et al.] // *ACS Energy Letters*. – 2019. – Vol. 4. – № 12. – P. 2893-2901.
137. Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells Using an Effective Chelate-Assisted Defect Passivation Strategy / J. Jiang, X. Fang, Y. Xu [et al.] // *ChemSusChem*. – 2020. – Vol. 13. – № 2. – P. 412-418.
138. Enhancing Efficiency and Stability of Perovskite Solar Cells via a Self-Assembled Dopamine Interfacial Layer / M. Hou, H. Zhang, Z. Wang [et al.] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2018. – Vol. 10. – № 36. – P. 30607-30613.
139. Enhanced perovskite crystallization by the polyvinylpyrrolidone additive for high efficiency solar cells / J. Yan, N. Li, Y. Ai [et al.] // *Sustainable Energy and Fuels*. – 2019. – Vol. 3. – № 12. – P. 3448-3454.
140. Interfacial benzenethiol modification facilitates charge transfer and improves stability of cm-sized metal halide perovskite solar cells with up to 20% efficiency / J. Lu, X. Lin, X. Jiao [et al.] // *Energy and Environmental Science*. – 2018. – Vol. 11. – № 7. – P. 1880-1889.
141. Thermodynamically stabilized α -CsPbI₃-based perovskite solar cells with efficiencies >18% / Y. Wang, M. Ibrahim Dar, L. K. Ono [et al.] // *Science*. – 2019. – Vol. 365. – № 6453. – P. 591-595.
142. Polymer-modified halide perovskite films for efficient and stable planar heterojunction solar cells / L. Zuo, H. Guo, D. W. DeQuilettes [et al.] // *Science Advances*. – 2017. – Vol. 3. – № 8. – P. e1700106.

143. Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells / B. Chen, P. N. Rudd, S. Yang [et al.] // *Chemical Society Reviews*. – 2019. – Vol. 48. – № 14. – P. 3842-3867.
144. Interfacial engineering by using self-assembled monolayer in mesoporous perovskite solar cell / B. Li, Y. Chen, Z. Liang [et al.] // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – № 114. – P. 94290-94295.
145. Tailoring the interfacial chemical interaction for high-efficiency perovskite solar cells / L. Zuo, Q. Chen, N. De Marco [et al.] // *Nano Letters*. – 2017. – Vol. 17. – № 1. – P. 269-275.
146. Enhancing the c-TiO₂ based perovskite solar cell performance via modification by a serial of boronic acid derivative self-assembled monolayers / Ç. Kırbıyık, K. Kara, D. A. Kara [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 423. – P. 521-527.
147. Efficient and Stable MAPbI₃-Based Perovskite Solar Cells Using Polyvinylcarbazole Passivation / L. A. Frolova, A. I. Davlethanov, N. N. Dremova [et al.] // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2020. – Vol. 11. – № 16. – P. 6772-6778.
148. Surface & grain boundary co-passivation by fluorocarbon based bifunctional molecules for perovskite solar cells with efficiency over 21% / P. Guo, Q. Ye, X. Yang [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – № 6. – P. 2497-2506.
149. Toward Phase Stability: Dion-Jacobson Layered Perovskite for Solar Cells / P. Huang, S. Kazim, M. Wang, S. Ahmad // *ACS Energy Letters*. – 2019. – Vol. 4. – № 12. – P. 2960-2974.
150. A review on two-dimensional (2D) and 2D-3D multidimensional perovskite solar cells: Perovskites structures, stability, and photovoltaic performances / E. B. Kim, M. S. Akhtar, H. S. Shin [et al.] // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2021. – Vol. 48. – P. 100405.
151. Surface Passivation of Perovskite Solar Cells Toward Improved Efficiency and Stability / Z. Li, J. Dong, C. Liu [et al.] // *Nano-Micro Letters*. – 2019. – Vol. 11. – P. 50.
152. Adamantanes Enhance the Photovoltaic Performance and Operational Stability of Perovskite Solar Cells by Effective Mitigation of Interfacial Defect States / M. M. Tavakoli, D. Bi, L. Pan [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – Vol. 8. – № 19. – P. 1800275.

153. Supramolecular halogen bond passivation of organic-inorganic halide perovskite solar cells / A. Abate, M. Saliba, D. J. Hollman [et al.] // Nano Letters. – 2014. – Vol. 14. – № 6. – P. 3247-3254.
154. Fullerene Derivative Layer as a Charge Transfer Bridge for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells / H. Mo, D. Li, A. Sergeev [et al.]. – Vol. 36. – № 12. – P. e17140.
155. Homogenized Phosphonate-Functionalized Fullerenes for Enhanced Electron Extraction in Perovskite Solar Cells / Y. Huang, Y. Lin, Y. Pan [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2026. – Vol. 36. – № 28. – P. e23354.
156. Thin Insulating Tunneling Contacts for Efficient and Water-Resistant Perovskite Solar Cells / Q. Wang, Q. Dong, T. Li [et al.] // Advanced Materials. – 2016. – Vol. 28. – № 31. – P. 6734-6739.
157. Bifunctional Effects of Trichloro(octyl)silane Modification on the Performance and Stability of a Perovskite Solar Cell via Microscopic Characterization Techniques / S. Zhao, M. Qin, Y. Xiang [et al.] // ACS Applied Energy Materials. – 2020. – Vol. 3. – № 4. – P. 3302-3309.
158. Interfacial Modification and Defect Passivation by the Cross-Linking Interlayer for Efficient and Stable CuSCN-Based Perovskite Solar Cells / J. Kim, Y. Lee, A. J. Yun [et al.] // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2019. – Vol. 11. – № 50. – P. 46818-46824.
159. Importance of Functional Groups in Cross-Linking Methoxysilane Additives for High-Efficiency and Stable Perovskite Solar Cells / L. Xie, J. Chen, P. Vashishtha [et al.] // ACS Energy Letters. – 2019. – Vol. 4. – № 9. – P. 2192-2200.
160. Oligomeric Silica-Wrapped Perovskites Enable Synchronous Defect Passivation and Grain Stabilization for Efficient and Stable Perovskite Photovoltaics / Y. Bai, Y. Lin, L. Ren [et al.] // ACS Energy Letters. – 2019. – Vol. 4. – № 6. – P. 1231-1240.
161. In Situ Defect Passivation with Silica Oligomer for Enhanced Performance and Stability of Perovskite Solar Cells / H. Lei, P. Dai, X. Wang [et al.] // Advanced Materials Interfaces. – 2020. – Vol. 7. – № 3. – P. 1901716.
162. Employing tetraethyl orthosilicate additive to enhance trap passivation of planar perovskite solar cells / M. Guan, Q. Zhang, F. Wang [et al.] // Electrochimica Acta. – 2019. – Vol. 293. – P. 174-183.

163. Bandgap-universal passivation enables stable perovskite solar cells with low photovoltage loss / Y.-H. Lin, Vikram, F. Yang [et al.] // *Science*. – 2024. – Vol. 384. – № 6697. – P. 767-775.
164. Highly Efficient Perovskite Solar Cells Enabled by Multiple Ligand Passivation / Z. Wu, M. Jiang, Z. Liu [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2020. – Vol. 10. – № 10. – P. 1903696.
165. Efficient and Stable Chemical Passivation on Perovskite Surface via Bidentate Anchoring / H. Zhang, Y. Wu, C. Shen [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2019. – Vol. 9. – № 13. – P. 1803573.
166. Thiols as interfacial modifiers to enhance the performance and stability of perovskite solar cells / J. Cao, J. Yin, S. Yuan [et al.] // *Nanoscale*. – 2015. – Vol. 7. – № 21. – P. 9443-9447.
167. Benefiting from Spontaneously Generated 2D/3D Bulk-Heterojunctions in Ruddlesden–Popper Perovskite by Incorporation of S-Bearing Spacer Cation / Y. Yan, S. Yu, A. Honarfar [et al.] // *Advanced Science*. – 2019. – Vol. 6. – № 14. – P. 1900548.
168. Surface Electronic Modification of Perovskite Thin Film with Water-Resistant Electron Delocalized Molecules for Stable and Efficient Photovoltaics / T. Y. Wen, S. Yang, P. F. Liu [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – Vol. 8. – № 13. – P. 1703143.
169. Thiazole-Induced Surface Passivation and Recrystallization of CH₃NH₃PbI₃ Films for Perovskite Solar Cells with Ultrahigh Fill Factors / H. Zhang, H. Chen, C. C. Stoumpos [et al.] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2018. – Vol. 10. – № 49. – P. 42436-42443.
170. Record Efficiency Stable Flexible Perovskite Solar Cell Using Effective Additive Assistant Strategy / J. Feng, X. Zhu, Z. Yang [et al.] // *Advanced Materials*. – 2018. – Vol. 30. – № 35. – P. 1801418.
171. Efficient Bifacial Passivation with Crosslinked Thiocetic Acid for High-Performance Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells / H. Chen, T. Liu, P. Zhou [et al.] // *Advanced Materials*. – 2020. – Vol. 32. – № 6. – P. 1905661.
172. Surface Passivation of Perovskite Film by Sodium Toluenesulfonate for Highly Efficient Solar Cells / M. Zhang, W. Hu, Y. Shang [et al.] // *Solar RRL*. – 2020. – Vol. 4. – № 6. – P. 2000059.

173. Bi-functional additive engineering for high-performance perovskite solar cells with reduced trap density / Y. Yang, H. Peng, C. Liu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – № 11. – P. 6450-6458.
174. A functional sulfonic additive for high efficiency and low hysteresis perovskite solar cells / F. Han, J. Luo, H. A. Malik [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2017. – Vol. 359. – P. 577-584.
175. Enhanced Moisture Stability by Butyldimethylsulfonium Cation in Perovskite Solar Cells / B. Kim, M. Kim, J. H. Lee, S. I. Seok // *Advanced Science*. – 2020. – Vol. 7. – № 3. – P. 1901840.
176. Trimethylsulfonium Lead Triiodide: An Air-Stable Hybrid Halide Perovskite / A. Kaltzoglou, C. C. Stoumpos, A. G. Kontos [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – Vol. 56. – № 11. – P. 6302-6309.
177. Synthesis, characterization and optoelectronic properties of chemically stable $(\text{CH}_3)_3\text{SPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ and $(\text{CH}_3)_3\text{SPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$) perovskites / A. Kaltzoglou, M. M. Elsenety, I. Koutselas [et al.] // *Polyhedron*. – 2018. – Vol. 140. – P. 67-73.
178. Stability Improvement and Performance Reproducibility Enhancement of Perovskite Solar Cells following $(\text{FA/MA/Cs})\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x/(\text{CH}_3)_3\text{SPbI}_3$ Dimensionality Engineering / M. M. Elsenety, M. Antoniadou, N. Balis [et al.] // *ACS Applied Energy Materials*. – 2020. – Vol. 3. – № 3. – P. 2465-2477.
179. Multifunctional sulfonium-based treatment for perovskite solar cells with less than 1% efficiency loss over 4,500-h operational stability tests / J. Suo, B. Yang, E. Mosconi [et al.] // *Nature Energy*. – 2024. – Vol. 9. – № 2. – P. 172-183.
180. Novel organic-inorganic perovskite compounds having phosphonium groups / S. Shimizu, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka, M. Rikukawa // *ACS Omega*. – 2019. – Vol. 4. – № 8. – P. 13260-13264.
181. Study on photovoltaic stability and performance by incorporating tetrabutyl phosphonium iodide into the active layer of a perovskite type photovoltaic cell / E. Gonzalez-Juarez, K. Valadez-Villalobos, D. F. Garcia-Gutierrez [et al.] // *RSC Advances*. – 2020. – Vol. 10. – № 52. – P. 31575-31585.

182. Enhanced Thermal Stability of Planar Perovskite Solar Cells Through Triphenylphosphine Interface Passivation / M. Thambidurai, M. I. Omer, F. Shini [et al.] // *ChemSusChem*. – 2022. – Vol. 15. – № 8. – P. e202102189.
183. Post-healing of defects: An alternative way for passivation of carbon-based mesoscopic perovskite solar cells: Via hydrophobic ligand coordination / G. Huang, C. Wang, H. Zhang [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – Vol. 6. – № 6. – P. 2449-2455.
184. Coating Evaporated MAPi Thin Films with Organic Molecules: Improved Stability at High Temperature and Implementation in High-Efficiency Solar Cells / F. Palazon, D. Pérez-Del-Rey, S. Marras [et al.] // *ACS Energy Letters*. – 2018. – Vol. 3. – № 4. – P. 835-839.
185. Photoluminescence Lifetimes Exceeding 8 μ s and Quantum Yields Exceeding 30% in Hybrid Perovskite Thin Films by Ligand Passivation / D. W. DeQuilettes, S. Koch, S. Burke [et al.] // *ACS Energy Letters*. – 2016. – Vol. 1. – № 2. – P. 438-444.
186. Phosphine Oxide Derivative as a Passivating Agent to Enhance the Performance of Perovskite Solar Cells / A. A. Sutanto, C. Igci, H. Kim [et al.] // *ACS Applied Energy Materials*. – 2021. – Vol. 4. – № 2. – P. 1259-1268.
187. Stabilization of Organic Cations in Lead Halide Perovskite Solar Cells Using Phosphine Oxides Derivatives / Y. Lu, H. Zhu, S. Tan [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2024. – Vol. 146. – № 32. – P. 22387-22395.
188. Toward Efficient and Stable Perovskite Photovoltaics with Fluorinated Phosphonate Salt Surface Passivation / G. Han, T. M. Koh, J. Li [et al.] // *ACS Applied Energy Materials*. – 2021. – Vol. 4. – № 3. – P. 2716-2723.
189. Multi-functional organic molecules for surface passivation of perovskite / T. Zhang, Z. Cao, Y. Shang [et al.] // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2018. – Vol. 355. – P. 42-47.
190. Improved Performance and Reproducibility of Perovskite Solar Cells by Well-Soluble Tris(pentafluorophenyl)borane as a p-Type Dopant / T. Ye, J. Wang, W. Chen [et al.] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2017. – Vol. 9. – № 21. – P. 17923-17931.

191. Toward high-efficiency, hysteresis-less, stable perovskite solar cells: Unusual doping of a hole-transporting material using a fluorine-containing hydrophobic Lewis acid / J. Luo, J. Xia, H. Yang [et al.] // *Energy and Environmental Science*. – 2018. – Vol. 11. – № 8. – P. 2035-2045.
192. Enhanced Efficiency of Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by a Light Soaking Treatment on Tris(pentafluorophenyl)borane-Doped Poly(triarylamine) Solution / T. Ye, W. Chen, S. Jin [et al.] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2019. – Vol. 11. – № 15. – P. 14004-14010.
193. Novel approach toward hole-transporting layer doped by hydrophobic Lewis acid through infiltrated diffusion doping for perovskite solar cells / J. Luo, J. Xia, H. Yang [et al.] // *Nano Energy*. – 2020. – Vol. 70. – P. 104509.
194. Materials processing routes to trap-free halide perovskites / A. Buin, P. Pietsch, J. Xu [et al.] // *Nano Letters*. – 2014. – Vol. 14. – № 11. – P. 6281-6286.
195. Novel Surface Passivation for Stable FA0.85MA0.15PbI3 Perovskite Solar Cells with 21.6% Efficiency / F. Qian, S. Yuan, Y. Cai [et al.] // *Solar RRL*. – 2019. – Vol. 3. – № 7. – P. 1900072.
196. Postpassivation of Cs0.05(FA0.83MA0.17)0.95Pb(I0.83Br0.17)3 Perovskite Films with Tris(pentafluorophenyl)borane / J. Jia, J. Dong, B. Shi [et al.] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2021. – Vol. 13. – № 2. – P. 2472-2482.
197. Simultaneously Enhancing Efficiency and Stability of Perovskite Solar Cells Through Crystal Cross-Linking Using Fluorophenylboronic Acid / M. Li, H. Gao, L. Yu [et al.] // *Small*. – 2021. – Vol. 17. – № 38. – P. 2102090.
198. Enhanced photovoltaic performance in inverted perovskite solar cells via 2D passivation layer of 4-methylthio phenyl boronic acid / M. H. Prakash, T. Vasudevan, K. Embrose, L.-C. Chen // *Optical Materials*. – 2025. – Vol. 168. – P. 117493.
199. A comparative study on hydroxyl and ether functionalized ionic liquid additives for defect passivation and stability in perovskite solar cells / S. Siyahjani-Gultekin, S. B. Turgut, S. Ozdemir [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2025. – Vol. 27. – № 42. – P. 22637-22651.

200. Functional additives for high-performance inverted planar perovskite solar cells with exceeding 20% efficiency: Selective complexation of organic cations in precursors / M. J. Choi, Y. S. Lee, I. H. Cho [et al.] // *Nano Energy*. – 2020. – Vol. 71. – P. 104639.
201. Stable Perovskite Solar Cells with Improved Hydrophobicity Based on BHT Additive / L. Jin, Y. Huang, Z. Ma [et al.] // *Nano*. – 2019. – Vol. 14. – № 2. – P. 1950022.
202. Enhanced perovskite solar cell performance via defect passivation with ethylamine alcohol chlorides additive / K. Zhu, S. Cong, Z. Lu [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2019. – Vol. 428. – P. 82-87.
203. Crown Ether Modulation Enables over 23% Efficient Formamidinium-Based Perovskite Solar Cells / T. S. Su, F. T. Eickemeyer, M. A. Hope [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2020. – Vol. 142. – № 47. – P. 19980-19991.
204. Crystallization modulation and defect passivation in carbon-based perovskite solar cells using multifunctional group additive / X. Xu, K. Wang, F. Lu [et al.] // *Optical Materials*. – 2024. – Vol. 150. – P. 115245.
205. New Strategy for Two-Step Sequential Deposition: Incorporation of Hydrophilic Fullerene in Second Precursor for High-Performance p-i-n Planar Perovskite Solar Cells / G. Xu, R. Xue, W. Chen [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – Vol. 8. – № 12. – P. 1703054.
206. A Sweeter Solution: Caramelized Sucrose Additives Render Eco-Friendly and High-Performance Perovskite Solar Cells / I. H. Lee, Y. S. Shin, J. Han [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2025. – Vol. 15. – A Sweeter Solution. – № 32. – P. 2501911.
207. The roles of acetylacetone additives in enhancing perovskite solar cell performance / X. Zhuang, Y. Zhang, J. Zhang [et al.] // *Materials Research Express*. – 2018. – Vol. 6. – № 2. – P. 025512.
208. Two-in-one additive-engineering strategy for improved air stability of planar perovskite solar cells / W. Yu, S. Yu, J. Zhang [et al.] // *Nano Energy*. – 2018. – Vol. 45. – P. 229-235.
209. Grain Boundary Engineering of Halide Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Solar Cells with Photochemically Active Additives / N. Faraji, C. Qin, T. Matsushima [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – Vol. 122. – № 9. – P. 4817-4821.

210. Multifunctional Benzoquinone Additive for Efficient and Stable Planar Perovskite Solar Cells / C. Qin, T. Matsushima, T. Fujihara, C. Adachi // *Advanced Materials*. – 2017. – Vol. 29. – № 4. – P. 1603808.
211. Additive Engineering in Perovskite Solar Cells: Effect of Basicity of Benzoquinone Additives Controlled by Substituent / D.-N. Lee, Y.-S. Jeon, S. C. Cho [et al.] // *ACS Energy Letters*. – 2024. – Vol. 9. – Additive Engineering in Perovskite Solar Cells. – № 8. – P. 4172-4179.
212. Improved perovskite solar cell efficiency by tuning the colloidal size and free ion concentration in precursor solution using formic acid additive / L. Meng, Q. Wei, Z. Yang [et al.] // *Journal of Energy Chemistry*. – 2020. – Vol. 41. – P. 43-51.
213. Improving the photovoltaic performance of perovskite solar cells with acetate / Q. Zhao, G. R. Li, J. Song [et al.] // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – P. 38670.
214. Tailoring Passivation Molecular Structures for Extremely Small Open-Circuit Voltage Loss in Perovskite Solar Cells / S. Yang, J. Dai, Z. Yu [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2019. – Vol. 141. – № 14. – P. 5781-5787.
215. Improved Stability of Organometal Halide Perovskite Films and Solar Cells toward Humidity via Surface Passivation with Oleic Acid / G. Abdelmageed, H. R. Sully, S. Bonabi Naghadeh [et al.] // *ACS Applied Energy Materials*. – 2018. – Vol. 1. – № 2. – P. 387-392.
216. Cesium Oleate Passivation for Stable Perovskite Photovoltaics / X. Guo, T. M. Koh, B. Febriansyah [et al.] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2019. – Vol. 11. – № 31. – P. 27882-27889.
217. Citric Acid Modulated Growth of Oriented Lead Perovskite Crystals for Efficient Solar Cells / Y. Guo, W. Sato, K. Shoyama [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – Vol. 139. – № 28. – P. 9598-9604.
218. Enhanced stability and solar cell performance via π -conjugated Lewis base passivation of organic inorganic lead halide perovskites / L. Su, Y. Xiao, L. Lu [et al.] // *Organic Electronics*. – 2020. – Vol. 77. – P. 105519.
219. Performance enhancement of perovskite solar cells using trimesic acid additive in the two-step solution method / L. Su, Y. Xiao, G. Han [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2019. – Vol. 426. – P. 11-15.

220. Constructing Efficient and Stable Perovskite Solar Cells via Interconnecting Perovskite Grains / X. Hou, S. Huang, W. Ou-Yang [et al.] // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2017. – Vol. 9. – № 40. – P. 35200-35208.
221. Performance Enhancement of Perovskite Solar Cells Induced by Lead Acetate as an Additive / G. Tang, P. You, Q. Tai [et al.] // Solar RRL. – 2018. – Vol. 2. – № 6. – P. 1800066.
222. Dual Bulk and Surface Passivation of 3d Perovskite Solar Cells Using Zwitterionic Molecules / K.-W. Tseng, G.-L. Chen, P.-Y. Chen, [et al.]. – SSRN, 2025. – URL: <https://www.ssrn.com/abstract=5225236> (date accessed: 18.08.2026). – Text : electronic.
223. Guan, L. Trap-State Passivation by Nonvolatile Small Molecules with Carboxylic Acid Groups for Efficient Planar Perovskite Solar Cells / L. Guan, N. Jiao, Y. Guo // Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123. – № 23. – P. 14223-14228.
224. Dual-Protection Strategy for High-Efficiency and Stable CsPbI₂Br Inorganic Perovskite Solar Cells / S. Fu, W. Zhang, X. Li [et al.] // ACS Energy Letters. – 2020. – Vol. 5. – № 2. – P. 676-684.
225. Spontaneous grain polymerization for efficient and stable perovskite solar cells / X. Li, W. Zhang, W. Zhang [et al.] // Nano Energy. – 2019. – Vol. 58. – P. 825-833.
226. In-situ cross-linking strategy for efficient and operationally stable methylammonium lead iodide solar cells / X. Li, W. Zhang, Y. C. Wang [et al.] // Nature Communications. – 2018. – Vol. 9. – № 1. – P. 3806.
227. A Universal Double-Side Passivation for High Open-Circuit Voltage in Perovskite Solar Cells: Role of Carbonyl Groups in Poly(methyl methacrylate) / J. Peng, J. I. Khan, W. Liu [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2018. – Vol. 8. – № 30. – P. 1801208.
228. Defect Passivation in Hybrid Perovskite Solar Cells by Tailoring the Electron Density Distribution in Passivation Molecules / D. Xin, S. Tie, R. Yuan [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2019. – Vol. 11. – № 37. – P. 44233-44240.
229. The poly(styrene-co-acrylonitrile) polymer assisted preparation of high-performance inverted perovskite solar cells with efficiency exceeding 22% / J. Yang, Q. Cao, Z. He [et al.] // Nano Energy. – 2021. – Vol. 82. – P. 105731.

230. Low-temperature interfacial engineering for flexible CsPbI₂Br perovskite solar cells with high performance beyond 15% / X. Yang, H. Yang, X. Hu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – Vol. 8. – № 10. – P. 5308-5314.
231. Perovskite Solar Cells Fabricated by Using an Environmental Friendly Aprotic Polar Additive of 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinone / L. Zhi, Y. Li, X. Cao [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. – Vol. 12. – № 1. – P. 632.
232. Carbon Nanodot Additives Realize High-Performance Air-Stable p–i–n Perovskite Solar Cells Providing Efficiencies of up to 20.2% / H. L. Hsu, H. T. Hsiao, T. Y. Juang [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – Vol. 8. – № 34. – P. 1802323.
233. Defect-Passivation Using Organic Dyes for Enhanced Efficiency and Stability of Perovskite Solar Cells / S. Xiong, J. Song, J. Yang [et al.] // *Solar RRL*. – 2020. – Vol. 4. – № 5. – P. 1900529.
234. Promoting perovskite crystal growth to achieve highly efficient and stable solar cells by introducing acetamide as an additive / H. Zheng, L. Zhu, L. Hu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – Vol. 6. – № 21. – P. 9930-9937.
235. Rationally tailored passivation molecules to minimize interfacial energy loss for efficient perovskite solar cells / T. Geng, J. Ding, Z. Zhang [et al.] // *Moore and More*. – 2025. – Vol. 2. – № 1. – P. 9.
236. Hierarchy of interfacial passivation in inverted perovskite solar cells / T. Wang, S. Abbasi, X. Wang [et al.] // *Chemical Communications*. – 2019. – Vol. 55. – № 99. – P. 14996-14999.
237. Enhanced solar cell stability by hygroscopic polymer passivation of metal halide perovskite thin film / M. Kim, S. G. Motti, R. Sorrentino, A. Petrozza // *Energy and Environmental Science*. – 2018. – Vol. 11. – № 9. – P. 2609-2619.
238. Highly efficient and stable perovskite solar cells: Via bilateral passivation layers / T. Wang, Z. Cheng, Y. Zhou [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – № 38. – P. 21730-21739.
239. Hydrophobic Polystyrene Passivation Layer for Simultaneously Improved Efficiency and Stability in Perovskite Solar Cells / M. Li, X. Yan, Z. Kang [et al.] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2018. – Vol. 10. – № 22. – P. 18787-18795.

240. Reduced Interface-Mediated Recombination for High Open-Circuit Voltages in CH₃NH₃PbI₃ Solar Cells / C. M. Wolff, F. Zu, A. Paulke [et al.] // *Advanced Materials*. – 2017. – Vol. 29. – № 28. – P. 1700159.
241. Ion-Migration Inhibition by the Cation- π Interaction in Perovskite Materials for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells / D. Wei, F. Ma, R. Wang [et al.] // *Advanced Materials*. – 2018. – Vol. 30. – № 31. – P. 1707583.
242. Fused-Ring Electron Acceptor ITIC-Th: A Novel Stabilizer for Halide Perovskite Precursor Solution / M. Qin, J. Cao, T. Zhang [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – Vol. 8. – № 18. – P. 1703399.
243. Sulfonyl-based non-fullerene electron acceptor-assisted grain boundary passivation for efficient and stable perovskite solar cells / C. Song, X. Li, Y. Wang [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – № 34. – P. 19881-19888.
244. High performance ambient-air-stable FAPbI₃ perovskite solar cells with molecule-passivated Ruddlesden-Popper/3D heterostructured film / T. Niu, J. Lu, M. C. Tang [et al.] // *Energy and Environmental Science*. – 2018. – Vol. 11. – № 12. – P. 3358-3366.
245. Stable High-Performance Perovskite Solar Cells via Grain Boundary Passivation / T. Niu, J. Lu, R. Munir [et al.] // *Advanced Materials*. – 2018. – Vol. 30. – № 16. – P. 1706576.
246. Defects Passivation With Dithienobenzodithiophene-based π -conjugated Polymer for Enhanced Performance of Perovskite Solar Cells / X. Li, W. Li, Y. Yang [et al.] // *Solar RRL*. – 2019. – Vol. 3. – № 6. – P. 1900029.
247. Photovoltaic Performance Enhancement of Perovskite Solar Cells Using Polyimide and Polyamic Acid as Additives / Y. Y. Yu, C. Tseng, W. C. Chien [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Vol. 123. – № 39. – P. 23826-23833.
248. Stable and Efficient Organo-Metal Halide Hybrid Perovskite Solar Cells via π -Conjugated Lewis Base Polymer Induced Trap Passivation and Charge Extraction / P. L. Qin, G. Yang, Z. W. Ren [et al.] // *Advanced Materials*. – 2018. – Vol. 30. – № 12. – P. 1706126.
249. Nucleation and Crystallization Control via Polyurethane to Enhance the Bendability of Perovskite Solar Cells with Excellent Device Performance / Z. Huang, X. Hu, C. Liu [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2017. – Vol. 27. – № 41. – P. 1703061.

250. Bilateral alkylamine for suppressing charge recombination and improving stability in blade-coated perovskite solar cells / W. Q. Wu, Z. Yang, P. N. Rudd [et al.] // *Science Advances*. – 2019. – Vol. 5. – № 3. – P. eaav8925.
251. Kim, B. Molecular aspects of organic cations affecting the humidity stability of perovskites / B. Kim, S. I. Seok // *Energy and Environmental Science*. – 2020. – Vol. 13. – № 3. – P. 805-820.
252. Ruddlesden-Popper Hybrid Lead Iodide Perovskite 2D Homologous Semiconductors / C. C. Stoumpos, D. H. Cao, D. J. Clark [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2016. – Vol. 28. – № 8. – P. 2852-2867.
253. Underwood, C. C. L. Influence of A site cation on nonlinear band gap dependence of 2D Ruddlesden-Popper $A_2Pb_{1-x}Sn_xI_4$ perovskites / C. C. L. Underwood, J. D. Carey, S. R. P. Silva // *Materials Advances*. – 2021. – Vol. 2. – № 15. – P. 5254-5261.
254. Ultrahydrophobic 3D/2D fluoroarene bilayer-based water-resistant perovskite solar cells with efficiencies exceeding 22% / Y. Liu, S. Akin, L. Pan [et al.] // *Science Advances*. – 2019. – Vol. 5. – № 6. – P. eaaw2543.
255. A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability / I. C. Smith, E. T. Hoke, D. Solis-Ibarra [et al.] // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2014. – Vol. 53. – № 42. – P. 11232-11235.
256. 2D perovskite stabilized phase-pure formamidinium perovskite solar cells / J. W. Lee, Z. Dai, T. H. Han [et al.] // *Nature Communications*. – 2018. – Vol. 9. – № 1. – P. 3021.
257. Ortiz-Cervantes, C. Two-Dimensional Halide Perovskites in Solar Cells: 2D or not 2D? / C. Ortiz-Cervantes, P. Carmona-Monroy, D. Solis-Ibarra // *ChemSusChem*. – 2019. – Vol. 12. – № 8. – P. 1560-1575.
258. Efficient ambient-air-stable solar cells with 2D-3D heterostructured butylammonium-caesium-formamidinium lead halide perovskites / Z. Wang, Q. Lin, F. P. Chmiel [et al.] // *Nature Energy*. – 2017. – Vol. 2. – № 9. – P. 17135.
259. Ishihara, T. Optical properties due to electronic transitions in two-dimensional semiconductors $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbI_4$ / T. Ishihara, J. Takahashi, T. Goto // *Physical Review B*. – 1990. – Vol. 42. – № 17. – P. 11099-11107.

260. Billing, D. G. Synthesis, characterization and phase transitions in the inorganic-organic layered perovskite-type hybrids $[(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4]$, $n = 4, 5$ and 6 / D. G. Billing, A. Lemmerer // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. – 2007. – Vol. 63. – № 5. – P. 735-747.
261. Koh, T. M. Ruddlesden-Popper Perovskite Solar Cells / T. M. Koh, B. Febriansyah, N. Mathews // *Chem*. – 2017. – Vol. 2. – № 3. – P. 326-327.
262. Ishihara, T. Exciton state in two-dimensional perovskite semiconductor $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ / T. Ishihara, J. Takahashi, T. Goto // *Solid State Communications*. – 1989. – Vol. 69. – № 9. – P. 933-936.
263. Multication perovskite 2D/3D interfaces form via progressive dimensional reduction / A. H. Proppe, A. Johnston, S. Teale [et al.] // *Nature Communications*. – 2021. – Vol. 12. – № 1. – P. 3472.
264. Enhanced efficiency and light stability of planar perovskite solar cells by diethylammonium bromide induced large-grain 2D/3D hybrid film / X. Huang, W. Bi, P. Jia [et al.] // *Organic Electronics*. – 2019. – Vol. 67. – P. 101-108.
265. One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering / G. Grancini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann [et al.] // *Nature Communications*. – 2017. – Vol. 8. – P. 15684.
266. Interface Engineering of 2D/3D Perovskite Heterojunction Improves Photovoltaic Efficiency and Stability / C. Ji, C. Liang, Q. Song [et al.] // *Solar RRL*. – 2021. – Vol. 5. – № 5. – P. 2100072.
267. Dynamical evolution of the 2D/3D interface: A hidden driver behind perovskite solar cell instability / A. A. Sutanto, N. Drigo, V. I. E. Queloz [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – Vol. 8. – № 5. – P. 2343-2348.
268. Structural and thermodynamic limits of layer thickness in 2D halide perovskites / C. M. Myae Soe, G. P. Nagabhushana, R. Shivaramaiah [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2019. – Vol. 116. – № 1. – P. 58-66.
269. Hybrid Dion-Jacobson 2D Lead Iodide Perovskites / L. Mao, W. Ke, L. Pedesseau [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – Vol. 140. – № 10. – P. 3775-3783.

270. The Role of Alkyl Chain Length and Halide Counter Ion in Layered Dion-Jacobson Perovskites with Aromatic Spacers / A. Dučinskas, G. C. Fish, M. A. Hope [et al.] // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2021. – Vol. 12. – № 42. – P. 10325-10332.
271. Niu, T. Advances in Dion-Jacobson phase two-dimensional metal halide perovskite solar cells / T. Niu, Q. Xue, H. L. Yip // *Nanophotonics*. – 2021. – Vol. 10. – № 8. – P. 2069-2102.
272. Seven-Layered 2D Hybrid Lead Iodide Perovskites / L. Mao, R. M. Kennard, B. Traore [et al.] // *Chem*. – 2019. – Vol. 5. – № 10. – P. 2593-2604.
273. Pyrrole: An additive for improving the efficiency and stability of perovskite solar cells / X. Liu, J. Wu, Q. Guo [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – № 19. – P. 11764-11770.
274. Enhanced photoluminescence and solar cell performance via Lewis base passivation of organic-inorganic lead halide perovskites / N. K. Noel, A. Abate, S. D. Stranks [et al.] // *ACS Nano*. – 2014. – Vol. 8. – № 10. – P. 9815-9821.
275. Two-Dimensional Dion-Jacobson Hybrid Lead Iodide Perovskites with Aromatic Diammonium Cations / X. Li, W. Ke, B. Traoré [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2019. – Vol. 141. – № 32. – P. 12880-12890.
276. Enhanced Thermal Stability in Perovskite Solar Cells by Assembling 2D/3D Stacking Structures / Y. Lin, Y. Bai, Y. Fang [et al.] // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2018. – Vol. 9. – № 3. – P. 654-658.
277. Managing grains and interfaces via ligand anchoring enables 22.3%-efficiency inverted perovskite solar cells / X. Zheng, Y. Hou, C. Bao [et al.] // *Nature Energy*. – 2020. – Vol. 5. – № 2. – P. 131-140.
278. Atomic-level passivation mechanism of ammonium salts enabling highly efficient perovskite solar cells / E. A. Alharbi, A. Y. Alyamani, D. J. Kubicki [et al.] // *Nature Communications*. – 2019. – Vol. 10. – № 1. – P. 3008.
279. Efficient ambient-air-stable HTM-free carbon-based perovskite solar cells with hybrid 2D-3D lead halide photoabsorbers / J. Zhou, Z. Ye, J. Hou [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – Vol. 6. – № 45. – P. 22626-22635.

280. 2D-3D Mixed Organic-Inorganic Perovskite Layers for Solar Cells with Enhanced Efficiency and Stability Induced by n-Propylammonium Iodide Additives / D. Yao, C. Zhang, S. Zhang [et al.] // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2019. – Vol. 11. – № 33. – P. 29753-29764.
281. Synthetic Control over Quantum Well Width Distribution and Carrier Migration in Low-Dimensional Perovskite Photovoltaics / A. H. Proppe, R. Quintero-Bermudez, H. Tan [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2018. – Vol. 140. – № 8. – P. 2890-2896.
282. Amine treatment induced perovskite nanowire network in perovskite solar cells: Efficient surface passivation and carrier transport / K. Xiao, C. Cui, P. Wang [et al.] // Nanotechnology. – 2018. – Vol. 29. – № 6. – P. 065401.
283. An interface stabilized perovskite solar cell with high stabilized efficiency and low voltage loss / J. J. Yoo, S. Wieghold, M. C. Sponseller [et al.] // Energy and Environmental Science. – 2019. – Vol. 12. – № 7. – P. 2192-2199.
284. Structural features and their functions in surfactant-armoured methylammonium lead iodide perovskites for highly efficient and stable solar cells / M. Jung, T. J. Shin, J. Seo [et al.] // Energy and Environmental Science. – 2018. – Vol. 11. – № 8. – P. 2188-2197.
285. Mixed 3D–2D Passivation Treatment for Mixed-Cation Lead Mixed-Halide Perovskite Solar Cells for Higher Efficiency and Better Stability / Y. Cho, A. M. Soufiani, J. S. Yun [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2018. – Vol. 8. – № 20. – P. 1703392.
286. Surface modification via self-assembling large cations for improved performance and modulated hysteresis of perovskite solar cells / T. Bu, J. Li, W. Huang [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – Vol. 7. – № 12. – P. 6793-6800.
287. Hexylammonium Iodide Derived Two-Dimensional Perovskite as Interfacial Passivation Layer in Efficient Two-Dimensional/Three-Dimensional Perovskite Solar Cells / Y. Lv, X. Song, Y. Yin [et al.] // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2020. – Vol. 12. – № 1. – P. 698-705.
288. Enhanced performance and stability of inverted planar perovskite solar cells by incorporating 1,6-diaminohexane dihydrochloride additive / Y. Wang, S. Liu, Q. Zeng [et al.] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2018. – Vol. 188. – P. 140-148.

289. Optimal Interfacial Engineering with Different Length of Alkylammonium Halide for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells / H. Kim, S. U. Lee, D. Y. Lee [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2019. – Vol. 9. – № 47. – P. 1902740.
290. In Situ 2D Perovskite Formation and the Impact of the 2D/3D Structures on Performance and Stability of Perovskite Solar Cells / M. S. de Holanda, R. Szostak, P. E. Marchezi [et al.] // *Solar RRL*. – 2019. – Vol. 3. – № 9. – P. 1900199.
291. Enhanced stability in cesium assisted hybrid 2D/3D-perovskite thin films and solar cells prepared in ambient humidity / N. Ali, X. Wang, S. Rauf [et al.] // *Solar Energy*. – 2019. – Vol. 189. – P. 325-332.
292. 2D/3D perovskite hybrids as moisture-tolerant and efficient light absorbers for solar cells / C. Ma, C. Leng, Y. Ji [et al.] // *Nanoscale*. – 2016. – Vol. 8. – № 43. – P. 18309-18314.
293. Iagher, L. Effect of Cs on the Stability and Photovoltaic Performance of 2D/3D Perovskite-Based Solar Cells / L. Iagher, L. Etgar // *ACS Energy Letters*. – 2018. – Vol. 3. – № 2. – P. 366-372.
294. Highly efficient and stable inverted perovskite solar cells using down-shifting quantum dots as a light management layer and moisture-assisted film growth / M. M. Tavakoli, H. T. Dastjerdi, D. Prochowicz [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – № 24. – P. 14753-14760.
295. Addition of adamantylammonium iodide to hole transport layers enables highly efficient and electroluminescent perovskite solar cells / M. M. Tavakoli, W. Tress, J. V. Milić [et al.] // *Energy and Environmental Science*. – 2018. – Vol. 11. – № 11. – P. 3310-3320.
296. Phenylalkylamine Passivation of Organolead Halide Perovskites Enabling High-Efficiency and Air-Stable Photovoltaic Cells / F. Wang, W. Geng, Y. Zhou [et al.] // *Advanced Materials*. – 2016. – Vol. 28. – № 45. – P. 9986-9992.
297. General Nondestructive Passivation by 4-Fluoroaniline for Perovskite Solar Cells with Improved Performance and Stability / S. Zhao, J. Xie, G. Cheng [et al.] // *Small*. – 2018. – Vol. 14. – № 50. – P. 1803350.

298. Effects of Organic Cation Additives on the Fast Growth of Perovskite Thin Films for Efficient Planar Heterojunction Solar Cells / Y. Wang, N. Song, L. Feng, X. Deng // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2016. – Vol. 8. – № 37. – P. 24703-24711.
299. Tuning optical/electrical properties of 2D/3D perovskite by the inclusion of aromatic cation / J. Rodríguez-Romero, B. Clasen Hames, P. Galar [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20. – № 48. – P. 30189-30199.
300. Oriented Quasi-2D Perovskites for High Performance Optoelectronic Devices / R. Yang, R. Li, Y. Cao [et al.] // Advanced Materials. – 2018. – Vol. 30. – № 51. – P. 1804771.
301. Tailored Amphiphilic Molecular Mitigators for Stable Perovskite Solar Cells with 23.5% Efficiency / H. Zhu, Y. Liu, F. T. Eickemeyer [et al.] // Advanced Materials. – 2020. – Vol. 32. – № 12. – P. 1907757.
302. Photochemically Cross-Linked Quantum Well Ligands for 2D/3D Perovskite Photovoltaics with Improved Photovoltage and Stability / A. H. Proppe, M. Wei, B. Chen [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2019. – Vol. 141. – № 36. – P. 14180-14189.
303. Efficient Perovskite Solar Cells by Reducing Interface-Mediated Recombination: a Bulky Amine Approach / L. Liang, H. Luo, J. Hu [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2020. – Vol. 10. – № 14. – P. 2000197.
304. Interfacial Passivation for Perovskite Solar Cells: The Effects of the Functional Group in Phenethylammonium Iodide / J. Zhuang, P. Mao, Y. Luan [et al.] // ACS Energy Letters. – 2019. – Vol. 4. – № 12. – P. 2913-2921.
305. Selective growth of layered perovskites for stable and efficient photovoltaics / K. T. Cho, G. Grancini, Y. Lee [et al.] // Energy and Environmental Science. – 2018. – Vol. 11. – № 4. – P. 952-959.
306. In Situ Growth of 2D Perovskite Capping Layer for Stable and Efficient Perovskite Solar Cells / P. Chen, Y. Bai, S. Wang [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2018. – Vol. 28. – № 17. – P. 1706923.
307. Zhang, J. Multifunctional dopamine-assisted preparation of efficient and stable perovskite solar cells / J. Zhang, H. Yu // Journal of Energy Chemistry. – 2021. – Vol. 54. – P. 291-300.

308. Rigid Conjugated Diamine Templates for Stable Dion-Jacobson-Type Two-Dimensional Perovskites / R. Zhao, R. P. Sabatini, T. Zhu [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2021. – Vol. 143. – № 47. – P. 19901-19908.
309. Interface Reconstruction from Ruddlesden-Popper Structures Impacts Stability in Lead Halide Perovskite Solar Cells / C. A. R. Perini, E. Rojas-Gatjens, M. Ravello [et al.]. – 2022. – № 51. – P. 2204726.
310. Chakkamalayath, J. How stable is 2D/3D Interface of Metal Halide Perovskite under Light and Heat? / J. Chakkamalayath, N. Hiott, P. V. Kamat. – 2023. – Vol. 8. – № 1. – P. 169-171.
311. In Situ Analysis Reveals the Role of 2D Perovskite in Preventing Thermal-Induced Degradation in 2D/3D Perovskite Interfaces / A. A. Sutanto, R. Szostak, N. Drigo [et al.] // Nano Lett. – 2020. – Vol. 20. – № 5. – P. 3992-3998.
312. Locking Surface Dimensionality for Endurable Interface in Perovskite Photovoltaics / X. Zhang, Y. Luo, X. Wang [et al.]. – 2025. – Vol. 7. – № 4. – P. e718.
313. Tuning structural isomers of phenylenediammonium to afford efficient and stable perovskite solar cells and modules / C. Liu, Y. Yang, K. Rakstys [et al.] // Nature Communications. – 2021. – Vol. 12. – № 1. – P. 6394.
314. Engineering ligand reactivity enables high-temperature operation of stable perovskite solar cells / S. M. Park, M. Wei, J. Xu [et al.] // Science. – 2023. – № 6654. – P. 209-215.
315. A bromide substituted 2D additive for stable and efficient perovskite photovoltaics / M. Abbas, S. Hussain, J. Zhang [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2024. – Vol. 26. – P. 10392-10398.
316. 2D Ruddlesden-Popper Perovskite (C₆H₅NH₃)₂CsPb₂Cl₇ with Favorable Radiative Recombination and Field-Effect Transport / Z. Pang, Y. Wang, C. Peng [et al.] // Materials. – 2026. – Vol. 19. – P. 1991.
317. Engineering fluorinated-cation containing inverted perovskite solar cells with an efficiency of >21% and improved stability towards humidity / X. Wang, K. Rakstys, K. Jack [et al.] // Nature Communications. – 2021. – Vol. 12. – № 1. – P. 52.

318. Ammonium cations with high pKa in perovskite solar cells for improved high-temperature photostability / M. Wang, Z. Shi, C. Fei [et al.] // *Nature Energy*. – 2023. – Vol. 8. – № 11. – P. 1229-1239.
319. Eliminated Interfacial Side Reactions in Perovskite Solar Cells by Sterically Protected Ammonium Passivation / Y. Qi, J. Aguinaga, S. Upreti [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2026. – Vol. 18. – № 17. – P. 24784-24797.
320. The Effect of Hydrophobicity of Ammonium Salts on Stability of Quasi-2D Perovskite Materials in Moist Condition / H. Zheng, G. Liu, L. Zhu [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – Vol. 8. – № 21. – P. 1800051.
321. The Role of Dimethylammonium Iodide in CsPbI₃ Perovskite Fabrication: Additive or Dopant? / Y. Wang, X. Liu, T. Zhang [et al.] // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2019. – Vol. 58. – № 46. – P. 16691-16696.
322. Two-dimensional additive diethylammonium iodide promoting crystal growth for efficient and stable perovskite solar cells / X. Huang, Q. Cui, W. Bi [et al.] // *RSC Advances*. – 2019. – Vol. 9. – № 14. – P. 7984-7991.
323. Stability in 3D and 2D/3D hybrid perovskite solar cells studied by EFISHG and IS techniques under light and heat soaking / Z. Ahmad, T. Noma, S. Paek [et al.] // *Organic Electronics*. – 2019. – Vol. 66. – P. 7-12.
324. Non-selective adsorption of organic cations enables conformal surface capping of perovskite grains for stabilized photovoltaic operation / Z. Zhou, H. J. Lian, J. Xie [et al.] // *Cell Reports Physical Science*. – 2022. – Vol. 3. – № 2. – P. 100760.
325. Defect Passivation via the Incorporation of Tetrapropylammonium Cation Leading to Stability Enhancement in Lead Halide Perovskite / A. Krishna, M. A. Akhavan Kazemi, M. Sliwa [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – Vol. 30. – № 13. – P. 1909737.
326. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene) / E. H. Jung, N. J. Jeon, E. Y. Park [et al.] // *Nature*. – 2019. – Vol. 567. – № 7749. – P. 511-515.
327. Interface modification by a multifunctional ammonium salt for high performance and stable planar perovskite solar cells / S. Wang, Y. Zhu, C. Wang, R. Ma // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – № 19. – P. 11867-11876.

328. Defect passivation in hybrid perovskite solar cells using quaternary ammonium halide anions and cations / X. Zheng, B. Chen, J. Dai [et al.] // *Nature Energy*. – 2017. – Vol. 2. – № 7. – P. 17102.
329. Quaternary ammonium iodide as a passivator for enhanced efficiency and stability in perovskite solar cells / J. Cao, L. Wang, H. Ma [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2025. – Vol. 522. – P. 167898.
330. Gemini quaternary ammonium salt-enabled efficient interface and bulk engineering for inverted perovskite solar cells / Y. Zuo, G. Wang, Y. Pu [et al.] // *Journal of Energy Chemistry*. – 2026. – Vol. 118. – P. 245-258.
331. Liu, X. K. Organic-Inorganic Hybrid Ruddlesden-Popper Perovskites: An Emerging Paradigm for High-Performance Light-Emitting Diodes / X. K. Liu, F. Gao // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2018. – Vol. 9. – № 9. – P. 2251-2258.
332. Facile Formation of 2D-3D Heterojunctions on Perovskite Thin Film Surfaces for Efficient Solar Cells / Q. He, M. Worku, L. Xu [et al.] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2020. – Vol. 12. – № 1. – P. 1159-1168.
333. Reduced-Dimensional Perovskite Enabled by Organic Diamine for Efficient Photovoltaics / T. Niu, H. Ren, B. Wu [et al.] // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2019. – Vol. 10. – № 10. – P. 2349-2356.
334. Revealing degradation mechanisms in 3D/2D perovskite solar cells under photothermal accelerated ageing / Z. Peng, A. Vincze, F. Streller [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2024. – Vol. 17. – № 21. – P. 8313-8324.
335. Triple cation additive $\text{NH}_3+\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2+\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+$ -induced phase-stable inorganic α - CsPbI_3 perovskite films for use in solar cells / X. Ding, H. Chen, Y. Wu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – Vol. 6. – № 37. – P. 18258-18266.
336. Passivation Mechanism Exploiting Surface Dipoles Affords High-Performance Perovskite Solar Cells / F. Ansari, E. Shirzadi, M. Salavati-Niasari [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2020. – Vol. 142. – № 26. – P. 11428-11433.
337. Azetidinium lead iodide for perovskite solar cells / S. R. Pering, W. Deng, J. R. Troughton [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Vol. 5. – № 39. – P. 20658-20665.

338. Hexamethylenetetramine-mediated growth of grain-boundary-passivation $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for highly reproducible and stable perovskite solar cells / Y. Z. Zheng, X. T. Li, E. F. Zhao [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2018. – Vol. 377. – P. 103-109.
339. Skillfully deflecting the question: A small amount of piperazine-1,4-dium iodide radically enhances the thermal stability of CsPbI_3 perovskite / H. Wang, S. Xiang, W. Li [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – Vol. 7. – № 38. – P. 11757-11763.
340. Multiple bonding effects of 1-methanesulfonyl-piperazine on the two-step processed perovskite towards efficient and stable solar cells / X. Yu, Y. Lv, B. Xue [et al.] // *Nano Energy*. – 2022. – Vol. 93. – P. 106856.
341. A piperidinium salt stabilizes efficient metal-halide perovskite solar cells / Y. H. Lin, N. Sakai, P. Da [et al.] // *Science*. – 2020. – Vol. 369. – № 6499. – P. 96-102.
342. Additive-Assisted Hot-Casting Free Fabrication of Dion–Jacobson 2D Perovskite Solar Cell with Efficiency Beyond 16% / H. Wu, X. Lian, S. Tian [et al.] // *Solar RRL*. – 2020. – Vol. 4. – № 7. – P. 2000087.
343. Compositional and Solvent Engineering in Dion–Jacobson 2D Perovskites Boosts Solar Cell Efficiency and Stability / W. Ke, L. Mao, C. C. Stoumpos [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2019. – Vol. 9. – № 10. – P. 1803384.
344. Джилкрис, Т. Химия гетероциклических соединений / Т. Джилкрис. – Москва : Мир, 1996. – 464 p.
345. Higher efficiency perovskite solar cells using additives of LiI , LiTFSI and BMImI in the PbI_2 precursor / S. Mabrouk, B. Bahrami, A. Gurung [et al.] // *Sustainable Energy and Fuels*. – 2017. – Vol. 1. – № 10. – P. 2162-2171.
346. Extending the Lifetime of Perovskite Solar Cells using a Perfluorinated Dopant / M. Salado, F. J. Ramos, V. M. Manzanares [et al.] // *ChemSusChem*. – 2016. – Vol. 9. – № 18. – P. 2708-2714.
347. Zwitterion Coordination Induced Highly Orientational Order of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Film Delivers a High Open Circuit Voltage Exceeding 1.2 V / W. Zhou, D. Li, Z. Xiao [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2019. – Vol. 29. – № 23. – P. 1901026.

348. Planar perovskite solar cells with long-term stability using ionic liquid additives / S. Bai, P. Da, C. Li [et al.] // *Nature*. – 2019. – Vol. 571. – № 7764. – P. 245-250.
349. Enhanced thermal stability of inverted perovskite solar cells by interface modification and additive strategy / X. Zheng, T. Jiang, L. Bai [et al.] // *RSC Advances*. – 2020. – Vol. 10. – № 31. – P. 18400-18406.
350. Grain-Boundary “Patches” by In Situ Conversion to Enhance Perovskite Solar Cells Stability / L. Liu, S. Huang, Y. Lu [et al.] // *Advanced Materials*. – 2018. – Vol. 30. – № 29. – P. 1800544.
351. A Strategy to Produce High Efficiency, High Stability Perovskite Solar Cells Using Functionalized Ionic Liquid-Dopants / Y. Zhang, Z. Fei, P. Gao [et al.] // *Advanced Materials*. – 2017. – Vol. 29. – № 36. – P. 1702157.
352. Retarding Thermal Degradation in Hybrid Perovskites by Ionic Liquid Additives / R. Xia, Z. Fei, N. Drigo [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2019. – Vol. 29. – № 22. – P. 1902021.
353. Ethylenediamine Addition Improves Performance and Suppresses Phase Instabilities in Mixed-Halide Perovskites / M. Taddei, J. A. Smith, B. M. Gallant [et al.].
354. The reactive nature of formamidinium: Amine passivation induces heterostructure formation in inverted perovskite cells / D. Nguyen Minh, M. A. Haque, F. Yang [et al.] // *Joule*. – 2025. – Vol. 9. – The reactive nature of formamidinium. – № 9. – P. 102055.
355. Improved Environmental Stability and Solar Cell Efficiency of (MA,FA)PbI₃ Perovskite Using a Wide-Band-Gap 1D Thiazolium Lead Iodide Capping Layer Strategy / L. Gao, I. Spanopoulos, W. Ke [et al.] // *ACS Energy Letters*. – 2019. – Vol. 4. – № 7. – P. 1763-1769.
356. Interface Engineering by Thiazolium Iodide Passivation Towards Reduced Thermal Diffusion and Performance Improvement in Perovskite Solar Cells / M. Salado, M. Andresini, P. Huang [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – Vol. 30. – № 14. – P. 1910561.
357. Нейланд, О. Я. Органическая Химия : учебник для химических специальностей вузов / О. Я. Нейланд. – Москва : Высшая школа, 1990. – 751 p.
358. Custom Molecular Design of Ligands for Perovskite Photovoltaics / M. Yang, T. Tian, W. Feng [et al.] // *Accounts of Materials Research*. – 2021. – Vol. 2. – № 12. – P. 1141-1155.

359. Water-Soluble Triazolium Ionic-Liquid-Induced Surface Self-Assembly to Enhance the Stability and Efficiency of Perovskite Solar Cells / S. Wang, Z. Li, Y. Zhang [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2019. – Vol. 29. – № 15. – P. 1900417.
360. The effects of pyridine molecules structure on the defects passivation of perovskite solar cells / Y. Zhang, Q. Wang, K. Duan [et al.] // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2021. – Vol. 25. – № 5. – P. 1531-1540.
361. Effect of bidentate and tridentate additives on the photovoltaic performance and stability of perovskite solar cells / J. Chen, S. G. Kim, X. Ren [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – № 9. – P. 4977-4987.
362. Thermodynamically Self-Healing 1D–3D Hybrid Perovskite Solar Cells / J. Fan, Y. Ma, C. Zhang [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – Vol. 8. – № 16. – P. 1703421.
363. Dual functions of interface passivation and n-doping using 2,6-dimethoxypyridine for enhanced reproducibility and performance of planar perovskite solar cells / Y. Jiang, J. Li, S. Xiong [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Vol. 5. – № 33. – P. 17632-17639.
364. Tuning the crystal growth of perovskite thin-films by adding the 2-pyridylthiourea additive for highly efficient and stable solar cells prepared in ambient air / M. Sun, F. Zhang, H. Liu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Vol. 5. – № 26. – P. 13448-13456.
365. A multifunctional ligand for defect passivation of perovskite film realizes air-stable perovskite solar cells with efficiencies exceeding 20% / Z.-E. Shi, J.-Y. Long, C.-W. Li [et al.] // *Sustainable Energy & Fuels*. – 2022. – Vol. 6. – № 8. – P. 1950-1958.
366. Stable Surface Contact with Tailored Alkylamine Pyridine Derivatives for High-Performance Inverted Perovskite Solar Cells / S. Liu, Z. Sun, X. Lei [et al.] // *Advanced Materials*. – 2025. – Vol. 37. – № 4. – P. 2415100.
367. Surface reaction for efficient and stable inverted perovskite solar cells / Q. Jiang, J. Tong, Y. Xian [et al.] // *Nature*. – 2022. – Vol. 611. – № 7935. – P. 278-283.
368. Efficient defect passivation of perovskite solar cells: Via stitching of an organic bidentate molecule / M. S. Lee, S. Sarwar, S. Park [et al.] // *Sustainable Energy and Fuels*. – 2020. – Vol. 4. – № 7. – P. 3318-3325.

369. Co-crystal engineering of a two-dimensional perovskite phase for perovskite solar modules with improved efficiency and stability / N. Yaghoobi Nia, M. Zendejdel, B. Paci [et al.] // *Nature Energy*. – 2026. – Vol. 11. – № 1. – P. 135-149.
370. Suppressing generation of iodine impurity: Via an amidine additive in perovskite solar cells / L. Hu, T. Liu, L. Sun [et al.] // *Chemical Communications*. – 2018. – Vol. 54. – № 37. – P. 4704-4707.
371. Tailored multifunctional amidines for crystallization regulation and grains boundary bridging in perovskite solar cells / W. Jia, N. Yan, Z. Gong [et al.] // *Journal of Energy Chemistry*. – 2026. – Vol. 114. – P. 771-780.
372. Amidination of ligands for chemical and field-effect passivation stabilizes perovskite solar cells / Y. Yang, H. Chen, C. Liu [et al.].
373. Surface reaction for efficient and stable inverted perovskite solar cells / Q. Jiang, J. Tong, Y. Xian [et al.] // *Nature*. – 2022. – Vol. 611. – № 7935. – P. 278-283.
374. Cationic polarity facilitation with tailored aminopyridine ligands for bulkier defect-free and air-stable perovskite solar cells / W.-H. Chen, L. Ning, L. Chen [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2026. – Vol. 14. – № 41. – P. 27785-27793.
375. Enhanced cation interaction in perovskites for efficient tandem solar cells with silicon / E. Ugur, A. A. Said, P. Dally [et al.] // *Science*. – 2024. – Vol. 385. – № 6708. – P. 533-538.
376. Understanding the Degradation of Methylenediammonium and Its Role in Phase-Stabilizing Formamidinium Lead Triiodide / E. A. Duijnste, B. M. Gallant, P. Holzhey [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2023. – Vol. 145. – № 18. – P. 10275-10284.
377. Suppressing the Precursor Aging for Efficient Formamidinium-Based Dion–Jacobson Two-Dimensional Perovskite Solar Cells / X. Tang, Y. Lin, F. Wan [et al.] // *ACS Nano*. – 2025. – Vol. 19. – № 27. – P. 24865-24873.
378. Szafranski, M. Phase transitions in the layered structure of diguanidinium tetraiodoplumbate / M. Szafranski, A. Katrusiak // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2000. – Vol. 61. – № 2. – P. 1026.

379. Szafrński, M. Investigation of phase instabilities in guanidinium halogenoplumbates(II) / M. Szafrński // *Thermochimica Acta*. – 1997. – Vol. 307. – № 2. – P. 177-183.
380. Kanno, S. First-Principles Calculations of the Rotational Motion and Hydrogen Bond Capability of Large Organic Cations in Hybrid Perovskites / S. Kanno, Y. Imamura, M. Hada // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – Vol. 122. – № 28. – P. 15966-15972.
381. Large guanidinium cation mixed with methylammonium in lead iodide perovskites for 19% efficient solar cells / A. D. Jodlowski, C. Roldán-Carmona, G. Grancini [et al.] // *Nature Energy*. – 2017. – Vol. 2. – № 12. – P. 972-979.
382. Formation of Stable Mixed Guanidinium-Methylammonium Phases with Exceptionally Long Carrier Lifetimes for High-Efficiency Lead Iodide-Based Perovskite Photovoltaics / D. J. Kubicki, D. Prochowicz, A. Hofstetter [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – Vol. 140. – № 9. – P. 3345-3351.
383. Enhanced photovoltage for inverted planar heterojunction perovskite solar cells / D. Luo, W. Yang, Z. Wang [et al.] // *Science*. – 2018. – Vol. 360. – № 6396. – P. 1442-1446.
384. An Intermediate-Aided Perovskite Phase Purification for High-Performance Solar Cells / J. Ge, Y. Huang, X. Chen [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2025. – Vol. 147. – № 2. – P. 1980-1990.
385. Frolova, L. A. The chemical origin of the p-type and n-type doping effects in the hybrid methylammonium-lead iodide (MAPbI₃) perovskite solar cells / L. A. Frolova, N. N. Dremova, P. A. Troshin // *Chemical Communications*. – 2015. – Vol. 51. – № 80. – P. 14917-14920.
386. Hydrazinium-loaded perovskite solar cells with enhanced performance and stability / A. F. Akbulatov, L. A. Frolova, D. V. Anokhin [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – Vol. 4. – № 47. – P. 18378-18382.
387. Favorable grain growth of thermally stable formamidinium-methylammonium perovskite solar cells by hydrazine chloride / L. Wang, X. Wang, L. Zhu [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 430. – № 1. – P. 132730.
388. Iodine reduction for reproducible and high-performance perovskite solar cells and modules / S. Chen, X. Xiao, H. Gu, J. Huang // *Science Advances*. – 2021. – Vol. 7. – № 10. – P. eabe8130.

389. Compact Meldonium Zwitterion as a Promising Multifunctional Surface Passivator for Perovskite Solar Cells with Increased Stability / N. N. Udalova, E. M. Nemygina, A. A. Petrov [et al.]. – 2025. – Vol. 8. – № 4. – P. 2239-2248.
390. All-solid perovskite solar cells with HOCO-R-NH₃⁺I⁻ anchor-group inserted between porous titania and perovskite / Y. Ogomi, A. Morita, S. Tsukamoto [et al.] // Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118. – № 30. – P. 16651-16659.
391. Enhancing the photocurrent of perovskite solar cells via modification of the TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ heterojunction interface with amino acid / Y. C. Shih, L. Y. Wang, H. C. Hsieh, K. F. Lin // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – Vol. 3. – № 17. – P. 9133-9136.
392. Amino-Acid-Induced Preferential Orientation of Perovskite Crystals for Enhancing Interfacial Charge Transfer and Photovoltaic Performance / Y. C. Shih, Y. B. Lan, C. S. Li [et al.] // Small. – 2017. – Vol. 13. – № 22. – P. 1604305.
393. Improving Efficiency and Stability of Perovskite Solar Cells by Modifying Mesoporous TiO₂–Perovskite Interfaces with Both Aminocaproic and Caproic acids / R. Chen, J. Cao, Y. Wu [et al.] // Advanced Materials Interfaces. – 2017. – Vol. 4. – № 23. – P. 1700897.
394. Efficient perovskite solar cells via simple interfacial modification toward a mesoporous TiO₂ electron transportation layer / L. F. Zhu, Y. Z. Xu, J. J. Shi [et al.] // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6. – № 85. – P. 82282-82288.
395. Enhanced photovoltaic performance of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells through interfacial engineering using self-assembling monolayer / L. Zuo, Z. Gu, T. Ye [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2015. – Vol. 137. – № 7. – P. 2674-2679.
396. Effects of Self-Assembled Monolayer Modification of Nickel Oxide Nanoparticles Layer on the Performance and Application of Inverted Perovskite Solar Cells / Q. Wang, C. C. Chueh, T. Zhao [et al.] // ChemSusChem. – 2017. – Vol. 10. – № 19. – P. 3794-3803.
397. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability / A. Mei, X. Li, L. Liu [et al.] // Science. – 2014. – Vol. 345. – № 6194. – P. 295-298.
398. Facile surface modification of CH₃NH₃PbI₃ films leading to simultaneously improved efficiency and stability of inverted perovskite solar cells / H. Zhu, B. Huang, S. Wu [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2018. – Vol. 6. – № 15. – P. 6255-6264.

399. Designing highly stable yet efficient solar cells based on a new triple-cation quasi-2D/3D hybrid perovskites family / A. M. Bakhshayesh, H. Abdizadeh, M. Mirhosseini, N. Taghavinia // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – № 16. – P. 20788-20795.
400. Investigating the Superoxide Formation and Stability in Mesoporous Carbon Perovskite Solar Cells with an Aminovaleric Acid Additive / E. V. Péan, C. S. De Castro, S. Dimitrov [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – Vol. 30. – № 12. – P. 1909839.
401. Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells / Q. Jiang, Y. Zhao, X. Zhang [et al.] // *Nature Photonics*. – 2019. – Vol. 13. – № 7. – P. 460-466.
402. Efficient Charge Collection Promoted by Interface Passivation Using Amino Acid Toward High Performance Perovskite Solar Cells / W. Zhang, X. Lei, J. Liu [et al.] // *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*. – 2019. – Vol. 13. – № 2. – P. 1800505.
403. Chen, J. Simultaneous Improvement of Photovoltaic Performance and Stability by In Situ Formation of 2D Perovskite at (FAPbI₃)_{0.88}(CsPbBr₃)_{0.12}/CuSCN Interface / J. Chen, J. Y. Seo, N. G. Park // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – Vol. 8. – № 12. – P. 1702714.
404. Efficient and Ambient-Air-Stable Solar Cell with Highly Oriented 2D@3D Perovskites / T. Ye, A. Bruno, G. Han [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2018. – Vol. 28. – № 30. – P. 1801654.
405. Observing Defect Passivation of the Grain Boundary with 2-Aminoterephthalic Acid for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells / Z. Liu, F. Cao, M. Wang [et al.] // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2020. – Vol. 59. – № 10. – P. 4161-4167.
406. Reducing Surface Recombination by a Poly(4-vinylpyridine) Interlayer in Perovskite Solar Cells with High Open-Circuit Voltage and Efficiency / M. Yavari, M. Mazloum-Ardakani, S. Gholipour [et al.] // *ACS Omega*. – 2018. – Vol. 3. – № 5. – P. 5038-5043.
407. Poly(4-Vinylpyridine)-Based Interfacial Passivation to Enhance Voltage and Moisture Stability of Lead Halide Perovskite Solar Cells / B. Chaudhary, A. Kulkarni, A. K. Jena [et al.] // *ChemSusChem*. – 2017. – Vol. 10. – № 11. – P. 2473-2479.
408. Enhancing the Stability of Perovskite Solar Cells through an Iodine Confining Strategy / H. Yang, X. Li, X. Guo [et al.] // *ACS Energy Letters*. – 2023. – Vol. 8. – № 9. – P. 3793-3799.

409. Highly Stable Hybrid Perovskite Solar Cells Modified with Polyethylenimine via Ionic Bonding / J. Wei, F. Huang, S. Wang [et al.] // *ChemNanoMat*. – 2018. – Vol. 4. – № 7. – P. 649-655.
410. Multilayered Perovskite Materials Based on Polymeric-Ammonium Cations for Stable Large-Area Solar Cell / K. Yao, X. Wang, Y. X. Xu [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2016. – Vol. 28. – № 9. – P. 3131-3138.
411. A general fabrication procedure for efficient and stable planar perovskite solar cells: Morphological and interfacial control by in-situ-generated layered perovskite / K. Yao, X. Wang, Y. xiang Xu, F. Li // *Nano Energy*. – 2015. – Vol. 18. – P. 165-175.
412. Influence of pyridine-based ligands on photostability of MAPbI₃ thin films / M. Mangrulkar, S. Y. Luchkin, A. G. Boldyreva [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2021. – Vol. 31. – № 3. – P. 319-322.
413. Influence of hydrazinium iodide on the intrinsic photostability of MAPbI₃ thin films and solar cells / M. Mangrulkar, A. G. Boldyreva, S. A. Lipovskikh [et al.] // *Journal of Materials Research*. – 2021. – Vol. 36. – № 24. – P. 1846-1854.
414. Optical Properties and Photostability Improvement of CH₃NH₃PbI₃ Treated by Iodide of Long H₃N(CH₂)₁₀COOH Bifunctional Cation in “2D/3D” and “Monolayer” Passivation Modes / S. A. Fateev, D. E. Belikova, P. A. Ivlev [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2022. – Vol. 34. – № 7. – P. 2998-3005.
415. Molecular design of defect passivators for thermally stable metal-halide perovskite films / H. Kim, C. A. Figueroa Morales, S. Seong [et al.] // *Matter*. – 2024. – Vol. 7. – № 2. – P. 539-549.
416. An entropy-regulating molecular lock stabilizes formamidinium lead halide perovskite / T. Miao, S. Liu, X. Lei [et al.] // *Science*. – 2026. – Vol. 392. – № 6799. – P. 742-748.
417. Interface contact optimization and defect passivation via tyramine hydrochloride for efficient and stable inverted perovskite solar cells / S. Luo, S. Cao, Z. Bi [et al.] // *Nano Energy*. – 2025. – Vol. 139. – P. 110944.
418. Spectacular enhancement of the thermal and photochemical stability of MAPbI₃ perovskite films using functionalized tetraazaadamantane as a molecular modifier / V. V. Ozerova, I. S. Zhidkov, A. Boldyreva [et al.] // *Energies*. – 2021. – Vol. 14. – № 3. – P. 669.

419. Enhancing Radiation Resilience of Lead Halide Perovskites via Multifunctional Pyridinylpiperazine Modification / V. Ozerova, N. Emelianov, T. Khokhlova [et al.]. – 2026. – P. 10.21203/rs.3.rs-9442246/v1.
420. Cohen, B. High Efficiency and High Open Circuit Voltage in Quasi 2D Perovskite Based Solar Cells / B. Cohen, M. Wierzbowska, L. Etgar // *Advanced Functional Materials*. – 2017. – Vol. 27. – № 5. – P. 1604733.
421. Ligand-Stabilized Reduced-Dimensionality Perovskites / L. N. Quan, M. Yuan, R. Comin [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138. – № 8. – P. 2649-2655.
422. Mixed-Dimensional Naphthylmethylammonium-Methylammonium Lead Iodide Perovskites with Improved Thermal Stability / B. Chaudhary, T. M. Koh, B. Febriansyah [et al.] // *Scientific Reports*. – 2020. – Vol. 10. – № 1. – P. 429.
423. A facile synthesis of Au-nanoparticles decorated PbI₂ single crystalline nanosheets for optoelectronic device applications / Mohd. Shkir, I. S. Yahia, V. Ganesh [et al.] // *Scientific Reports*. – 2018. – Vol. 8. – № 1. – P. 13806.
424. Theivasanthi, T. Konjac Bio-Molecules Assisted – Rod / Spherical shaped Lead Nano Powder Synthesized by Electrolytic Process and Its Characterization Studies / T. Theivasanthi, M. Alagar.
425. Direct investigation of the reorientational dynamics of A-site cations in 2D organic-inorganic hybrid perovskite by solid-state NMR / C.-C. Lin, S.-J. Huang, P.-H. Wu [et al.] // *Nature Communications*. – 2022. – Vol. 13. – № 1. – P. 1513.
426. Enhancing Photostability of Complex Lead Halides through Modification with Antibacterial Drug Octenidine / V. V. Ozerova, I. S. Zhidkov, N. A. Emelianov [et al.]. – 2024. – Vol. 17. – *Materials*. – P. 129.
427. Pure 2D Perovskite Formation by Interfacial Engineering Yields a High Open-Circuit Voltage beyond 1.28 V for 1.77-eV Wide-Bandgap Perovskite Solar Cells / R. He, Z. Yi, Y. Luo [et al.] // *Advanced Science*. – 2022. – Vol. 9. – № 36. – P. 2203210.
428. Nanoscale Visualization of Photodegradation Dynamics of MAPbI₃ Perovskite Films / N. A. Emelianov, V. V. Ozerova, I. S. Zhidkov [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2022. – Vol. 13. – № 12. – P. 2744-2749.

429. Keilmann, F. Near-field microscopy by elastic light scattering from a tip / F. Keilmann, R. Hillenbrand // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2004. – Vol. 362. – № 1817. – P. 787-805.
430. s-SNOM Imaging & Spectroscopy. – URL: <https://www.neaspec.com/technology/s-snom-imaging-spectroscopy/> (date accessed: 18.08.2026). – Text : electronic.
431. Strain in Halide Perovskites and Solar Cell Stability: Accelerated Stress Tests under Bias Voltage / F. Baumann, M. Karimipour, J. Padilla-Pantoja [et al.] // *ACS Energy Letters*. – 2025. – Vol. 10. – Strain in Halide Perovskites and Solar Cell Stability. – № 1. – P. 476-483.
432. Spatially Non-uniform Trap State Densities in Solution-Processed Hybrid Perovskite Thin Films / S. Draguta, S. Thakur, Y. V. Morozov [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2016. – Vol. 7. – № 4. – P. 715-721.
433. 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.
434. Alleviating nanostructural phase impurities enhances the optoelectronic properties, device performance and stability of cesium-formamidinium metal–halide perovskites / M. Othman, Q. Jeangros, D. A. Jacobs [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2024. – Vol. 17. – № 11. – P. 3832-3847.
435. Identifying high-performance and durable methylammonium-free lead halide perovskites via high-throughput synthesis and characterization / Y. An, C. A. R. Perini, J. Hidalgo [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2021. – Vol. 14. – № 12. – P. 6638-6654.
436. Additive-Free, Low-Temperature Crystallization of Stable α -FAPbI₃ Perovskite / T. Du, T. J. Macdonald, R. X. Yang [et al.] // *Advanced Materials*. – 2022. – Vol. 34. – № 9. – P. 2107850.
437. Solid-phase hetero epitaxial growth of α -phase formamidinium perovskite / J.-W. Lee, S. Tan, T.-H. Han [et al.] // *Nature Communications*. – 2020. – Vol. 11. – № 1. – P. 5514.

438. Interfacial Modification through a Multifunctional Molecule for Inorganic Perovskite Solar Cells with over 18% Efficiency / T. Liu, J. Zhang, X. Wu [et al.] // Solar RRL. – 2020. – Vol. 4. – № 9. – P. 2000205.
439. Enhanced photostability of multication lead halide perovskites through the use of azaadamantane-based modifiers / V. V. Ozerova, N. A. Emelianov, L. G. Gutsev [et al.] // Materials Today Chemistry. – 2023. – Vol. 30. – P. 101590.
440. Influence of the MACl additive on grain boundaries, trap-state properties, and charge dynamics in perovskite solar cells / Y. Guo, S. Yuan, D. Zhu [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – Vol. 23. – № 10. – P. 6162-6170.
441. Influence of MACl on the Crystallization Kinetics of Perovskite via a Two-Step Method / C. Wang, B. He, M. Fu [et al.] // Crystals. – 2024. – Vol. 14. – № 5. – P. 399.
442. 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. – № 12. – P. 2002934.
443. Revealing Interaction of Fluorinated Propylamine Hydrochloride with Precursor and Defect States of Perovskite Films Toward Efficient Flexible Solar Cells / S. Cao, Z. Bi, T. Zheng [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2024. – Vol. 34. – № 42. – P. 2405078.
444. 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).
445. Tailored multifunctional amidines for crystallization regulation and grains boundary bridging in perovskite solar cells / W. Jia, N. Yan, Z. Gong [et al.] // Journal of Energy Chemistry. – 2026. – Vol. 114. – P. 771-780.
446. Synthesis of new hexamethylenetetramine-based products (HMT-R) in UV-irradiated pre-cometary ice analogues / C. del Burgo Olivares, H. Carrascosa, G. M. Muñoz Caro [et al.]. – 2025. – Vol. 698. – P. A285.

447. Unusual Intramolecular Cyclization of Tris(β -oximinoalkyl)amines. The First Synthesis of 1,4,6,10-Tetraazaadamantanes / A. N. Semakin, A. Y. Sukhorukov, A. V. Lesiv [et al.]. – 2009. – Vol. 11. – № 12. – P. 4072-4075.
448. Thermal Stability of Several Organic Hydroxylamine Derivatives and a Broader Look at Explosive Hazard Identification / D. K. Pronkin, I. N. Melnikov, D. B. Meerov [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2025. – Vol. 64. – № 2. – P. 1139-1151.
449. Corkish, R. *Solar Energy: Introduction to Solar Energy*. Vol. 2 / R. Corkish, W. Lipiński, R. J. Patterson. – Singapore : World Scientific, 2016. – 1-29 p.
450. Elumalai, N. K. Hysteresis in organic-inorganic hybrid perovskite solar cells / N. K. Elumalai, A. Uddin // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2016. – Vol. 157.
451. Singh, R. *Origin of Hysteresis in Perovskite Solar Cells* / R. Singh, M. Parashar // *Soft-Matter Thin Film Solar Cells*. – 2021.
452. Advances in chloride additives for high-efficiency perovskite solar cells: multiple points of view / X. Liu, Y. Guo, Y. Cheng [et al.] // *Chemical Communications*. – 2023. – Vol. 59. – Advances in chloride additives for high-efficiency perovskite solar cells. – № 90. – P. 13394-13405.
453. Sustainable production of the drug precursor tyramine by engineered *Corynebacterium glutamicum* / S.-S. Poethe, N. Junker, F. Meyer, V. F. Wendisch // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2024. – Vol. 108. – № 1. – P. 499.
454. Metabolic Pathway Reconstruction Indicates the Presence of Important Medicinal Compounds in Coffea Such as L-DOPA / T. H. Cherubino Ribeiro, R. R. De Oliveira, T. T. Das Neves [et al.] // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2023. – Vol. 24. – № 15. – P. 12466.
455. The Directive of the Protein: How Does Cytochrome P450 Select the Mechanism of Dopamine Formation? / P. Schyman, W. Lai, H. Chen [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – The Directive of the Protein. – № 20. – P. 7977-7984.
456. Yen, G.-C. Antioxidant Effects of Dopamine and Related Compounds / G.-C. Yen, C.-L. Hsieh // *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*. – 1997. – Vol. 61. – № 10. – P. 1646-1649.

457. Bader, R. F. W. A quantum theory of molecular structure and its applications / R. F. W. Bader // *Chemical Reviews*. – 1991. – Vol. 91. – № 5. – P. 893-928.
458. Kresse, G. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Computational Materials Science*. – 1996. – Vol. 6. – № 1. – P. 15-50.
459. Entropy-driven structural transition and kinetic trapping in formamidinium lead iodide perovskite / T. Chen, B. J. Foley, C. Park [et al.] // *Science Advances*. – 2016. – Vol. 2. – № 10. – P. e1601650.
460. Stabilized tilted-octahedra halide perovskites inhibit local formation of performance-limiting phases / T. A. S. Doherty, S. Nagane, D. J. Kubicki [et al.] // *Science*. – 2021. – Vol. 374. – № 6575. – P. 1598-1605.
461. Buried interface molecular hybrid for inverted perovskite solar cells / S. Liu, J. Li, W. Xiao [et al.] // *Nature*. – 2024. – Vol. 632. – № 8025. – P. 536-542.
462. Minimizing buried interfacial defects for efficient inverted perovskite solar cells / S. Zhang, F. Ye, X. Wang [et al.] // *Science*. – 2023. – Vol. 380. – № 6643. – P. 404-409.
463. 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. – № 3. – P. 743-749.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность:

- научному руководителю к.х.н. Трошину П. А. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за руководство, поддержку и ценные советы на всех этапах выполнения работы;
- к.х.н. Фроловой Л. А. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за ценные консультации и содействие в проведении экспериментов;
- д.х.н., академику Алдошину С. М. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за организаторскую деятельность;
- д.х.н. Сухорукову А. Ю. (ИОХ РАН), Большаковой В. С. и к.х.н. Седову И. В. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за предоставление отдельных модифицирующих реагентов и их предшественников;
- Черных Я. Ю. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за помощь в подготовке образцов для исследования методом РФА;
- Большаковой В. С. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за помощь в подготовке образцов для ЯМР-спектроскопии и регистрацию масс-спектров методом МАЛДИ масс-спектрометрии;
- Черных Я. Ю., Хохловой Т. Н. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) и PhD Болдыревой А. Г. (Сколтех) за измерение отдельных оптических спектров;
- Шапаевой В. В., к.ф.-м.н. Шилову Г. В., Корчагину Д. В. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за регистрацию рентгенограмм;
- к.ф.-м.н. Емельянову Н. А. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за картирование пленок методом АСМ и IR s-SNOM;
- к.т.н. Жидкову М. В. и к.ф.-м.н. Емельянову Н. А. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за получение изображений методом конфокальной микроскопии;
- Дремовой Н. Н. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за получение изображений СЭМ.
- д.ф.-м.н. Жидкову И. С. (ФТИ УрФУ) и д.ф.-м.н. Курмаеву Э. З. (ФТИ УрФУ, ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН) за регистрацию спектров РФЭС;
- к.х.н. Слесаренко Н. А. за регистрацию спектров ^1H и ^{133}Cs ЯМР, а также спектров двумерной COSY- и NOESY-спектроскопии ЯМР;
- д.х.н. Шестакову А. Ф. и PhD Гуцеву Л. Г. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за проведение квантово-химических расчетов;

- Пруднову Ф. А. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за конструирование деградационных камер для облучения образцов светом;

- к.х.н. Кичигиной Г. А., к.х.н. Кущу П.П. и д.х.н. Кирюхину Д.П. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за облучение пленок γ -лучами;

- к.ф.-м.н. Сарычеву М. Н., к.ф.-м.н. Зырянову С. С., д.ф.-м.н. Жидкову И. С. (ФТИ УрФУ) за организацию облучения пленок электронами, протонами и нейтронами.

- коллективу под руководством профессора X. Xu (GIEC, г. Гуанчжоу, Китай) за совместные исследования гидрохлорида тирамина в качестве модификатора;

- коллективу под руководством профессора W. Chen (HUST, г. Ухань, Китай) за совместные исследования модификаторов на основе пиколилзамещенных пиперазинов.

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).