

**Ж.Б. Омарова^{1*}, Д.Е. Ережеп¹,
С.Р. Жантуаров², Н.С. Токмолдин³**

¹Satbayev University, Казахстан, г. Алматы

²Satbayev University, Физико-технический институт, Казахстан, г. Алматы,

³Потсдамский университет, Германия, г. Потсдам

*e-mail: omarovazhansaya7@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СЛОЯ В ПЕРОВСКИТНОМ СОЛНЕЧНОМ ЭЛЕМЕНТЕ

Одним из видов зеленых возобновляемых источников энергии является солнечная энергетика, которая считается экологически чистой. Солнечная энергетика представляет собой обширную область со многими направлениями, среди которых перовскитная фотовольтаика считается одной из наиболее перспективных направлений. Несмотря на то, что эффективность преобразования солнечной энергии уже достигла более 25%, имеются ряд препятствий в использовании перовскитных солнечных элементов, одним из которых является низкая устойчивость к внешним факторам деградации. Целью данной работы было исследование деградации поверхности тонкой пленки перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ под действием внешних воздействий, таких как атмосферная влага и свет. Полное понимание влияния внешних факторов при изготовлении каждого функционального слоя считается наиболее важным для обеспечения стабильности перовскитного солнечного элемента.

Метод. Для исследования поверхности $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ использовали сканирующий электронный микроскоп Quanta 200i 3D, FTIR-спектроскопию типа ФСМ 2203, спектроскопия комбинационного рассеяния с использованием спектрометра Solver Spectrum 600/600 и оптическую абсорбцию QEX-10. С помощью спектроскопии возможно было наблюдать деградацию и сопутствующую эволюцию молекулярной структуры внутри слоя перовскита.

Результаты. В исследовании было показано, что деградация функционального слоя перовскита протекает по-разному в зависимости от действующего фактора, присутствующего в окружающей атмосфере и при процессе деградации кристаллической структуры перовскита образуются новые химические связи. После воздействия атмосферы и света ухудшаются качественные характеристики оптических параметров фотопреобразователя, что приводит к разрушению функционального слоя перовскита за счет гидратационной деградации и механизма депротонирования. Механизм деградации может быть инициирован разрывом йодидных связей. Выявлены сильные изменения интенсивности поглощения характеристических частот, соответствующих функциональным группам NH и CH на частотах 3132 1/см и 3179 1/см.

Обсуждение. В этой работе представлен подход к изучению структурной стабильности отдельного функционального слоя перовскита с целью разработки альтернативных концепций изготовления стабильных и устойчивых перовскитных солнечных элементов.

Ключевые слова: Солнечный элемент, перовскит, функциональный слой, деградация, стабильность.

Z. Omarova^{1*}, D. Yerezhep¹, S. Zhantuarov², N. Tokmoldin³

¹Satbayev University, Kazakhstan, Almaty

²Satbayev University, Institute of Physics and Technology, Kazakhstan, Almaty

³Universitüt Potsdam, Germany, Potsdam

*e-mail: omarovazhansaya7@gmail.com

Stability study of the functional layer in a perovskite solar cell

One of the types of green renewable energy sources is solar energy, which is considered environmentally friendly. Solar energy is a vast field with many directions, among which perovskite photovoltaics is considered one of the most promising areas. Despite the fact that the efficiency of solar energy conversion has already reached more than 25%, there are a number of obstacles in the use of perovskite

solar cells, one of which is low resistance to external degradation factors. The purpose of this work was to study the degradation of the surface of a thin film of perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$ under the influence of external influences, such as atmospheric moisture and light. A complete understanding of the influence of external factors in the manufacture of each functional layer is considered the most important to ensure the stability of a perovskite solar cell.

To study the surface of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$, a Quanta 200 3d scanning electron microscope, FTIR spectroscopy of the FSM 2203 type, raman spectroscopy using a Solver Spectrum 600/600 spectrometer and QEX-10 optical absorption were used. With the help of spectroscopy, it was possible to observe the degradation and concomitant evolution of the molecular structure inside the perovskite layer. The study showed that the degradation of the functional layer of perovskite proceeds differently depending on the active factor present in the surrounding atmosphere and during the degradation of the crystal structure of perovskite, new chemical bonds are formed. After exposure to the atmosphere and light, the qualitative characteristics of the optical parameters of the photoconverter deteriorate, which leads to the destruction of the functional layer of perovskite due to hydration degradation and the deprotonation mechanism. The degradation mechanism can be initiated by the breaking of iodide bonds. Strong changes in the absorption intensity of characteristic frequencies corresponding to the functional groups NH and CH at frequencies 3132 1/cm and 3179 1/cm were revealed.

Discussion. This paper presents an approach to the study of the structural stability of a separate functional layer of perovskite in order to develop alternative concepts for the manufacture of stable and stable perovskite solar cells.

Key words: solar cell, perovskite, functional layer, degradation, stability.

Ж.Б. Омарова^{1*}, Д. Ережеп¹, С. Жантуаров², Н. Токмолдин³

¹Satbayev University, Қазақстан, Алматы қ.

²Satbayev University, Физика-техникалық институт, Қазақстан, Алматы қ.

³Потсдам университеті, Германия, Потсдам қ.

*e-mail: omarovazhansaya7@gmail.com

Перовскитті күн элементіндегі функционалдық қабаттың тұрақтылығын зерттеу

Жасыл жанартылатын энергия көзінің бір түрі экологиялық таза болып саналатын күн энергетикасы болып табылады. Күн энергетикасы – көптеген бағыттары бар кең аймақ, олардың ішінде перовскитті фотовольтаика ең перспективалы бағыттардың бірі болып саналады. Күн энергиясының түрлендіру тиімділігі қазірдің өзінде 25% –дан астамға жеткеніне қарамастан, перовскитті күн элементтерін пайдалануда бірқатар кедергілер бар, олардың бірі сыртқы деградация факторларына төмен төзімділік болып табылады. Жұмыстың мақсаты – атмосфералық ылғал мен жарық сияқты сыртқы әсерлердің әсерінен перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$ жұқа үлдірінің бетінің деградациясын зерттеу. Перовскитті күн элементінің тұрақтылығын қамтамасыз ету үшін әрбір функционалды қабатты дайындау кезінде сыртқы факторлардың әсерін мұқият түсіну маңызды.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$ бетін зерттеу үшін Quanta 200i 3D сканерлеуші-электронды микроскоп, ФСМ 2203 типті FTIR спектроскопиясы, Solver Spectrum 600/600 спектрометрін қолданатын Раман спектроскопиясы және QEX-10 оптикалық абсорбциясы қолданылды. Спектроскопияның көмегімен перовскит қабатының ішінде молекулалық құрылымның деградациясын және қатар жүретін эволюциясын байқауға болады.

Зерттеу көрсеткендей, перовскиттің функционалды қабатының ыдырауы қоршаған атмосферада болатын белсенді факторға байланысты және перовскит кристалдық құрылымының ыдырау процесінде жаңа химиялық байланыстар пайда болады. Атмосфера және жарық әсерінен кейін фототүрлендіргіштердің оптикалық параметрлерінің сапалық сипаттамалары нашарлайды, бұл гидратацияның деградациясы мен протонация механизмінің әсерінен перовскиттің функционалды қабатының бұзылуына әкеледі. Деградация механизмі йодидтік байланыстарды үзу арқылы басталуы мүмкін. 3132 1/cm және 3179 1/cm жиілікте NH және CH функционалдық топтарына сәйкес келетін сипаттамалық жиіліктердің сіңіру қарқындылығында күшті өзгерістер анықталды. Бұл жұмыс тұрақты және серпімді перовскит күн элементтерін жасау үшін балама тұжырымдамаларды әзірлеу мақсатында бір функционалды перовскит қабатының құрылымдық тұрақтылығын зерттеу тәсілін ұсынады.

Түйін сөздер: күн элементі, перовскит, функционалды қабат, деградация, тұрақтылық.

Введение

Для улучшения экологической обстановке в мире, активно исследуются альтернативные методы получения энергии [1–3]. В течение последних десятилетий, перовскитные солнечные элементы (PSC) заметно улучшили свою эффективность за счет научных исследований, в которых производительность тонкопленочного элемента была достигнута больше 25% [4–6]. Однако, коммерциализация и более широкое использование PSC на промышленном рынке по-прежнему затруднительны из-за проблем с сохранением стабильности отдельных функциональных слоев [7,8]. На стабильную работу PSC влияют различные факторы, связанные с деградацией, которые подразделяются на внутренние и внешние. Так, миграция перовскитных ионов, влияющая на прочность связей между катионами и анионами, относится к внутренним факторам деградации, что приводит к термической нестабильности [9]. Поддержание кристаллической структуры и стехиометрического соотношения компонентов PSC происходит за счет подавления миграции ионов, в связи с этим удается сохранить свойства PSC [9]. Внешние же факторы включают воздействие окружающей среды, в том числе влияние влажности [10], кислорода [11], температуры [12] и интенсивного ультрафиолетового излучения [13]. Интенсивная деградация под воздействием окружающей среды приводит к снижению прочности водородной связи CH_3NH_3^+ , при котором разрушается структура PSC [14]. Перед деградацией структуры PSC наблюдается сильное искажение межатомного расстояния за счет адсорбции молекул воды [15]. Для повышения долговечности и коммерциализуемости необходимы исследования механизмов деградации и стабильности PSC.

Наше исследование сосредоточено в основном на применении FTIR спектроскопии для мониторинга деградации и сопутствующей эволюции молекулярной структуры поверхности в активном функциональном слое ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Cl}_x$). Несмотря на высокую чувствительность, неинвазивность и относительную простоту, применение FTIR спектроскопии для изучения деградации перовскитных солнечных элементов весьма ограничено. В данной работе исследуется эволюция химической структуры поверхности отдельного активного слоя под влиянием окружающей атмосферы в диапазоне колебательных характеристик 370-7800 $1/\text{см}$. Дополнительное подтверждение деградации

структуры поверхности активного функционального слоя проводились с помощью сканирующей электронной микроскопии и системы измерения квантовой эффективности, а также рамановской спектроскопии. На основе FTIR спектроскопии мы стремимся определить конкретные пути и скорости деградации поверхности тонкой пленки активного функционального слоя. По результатам исследования этот подход может применяться и к другим функциональным слоям и фотоэлектрическим системам. Есть надежда, что представленные результаты помогут еще больше повысить производительность и стабильность материалов и устройств в атмосферных условиях на пути к созданию стабильных и устойчивых перовскитных фотоэлектрических элементов.

Методология

2.1 Материалы

N, N-диметилформамид ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, 99,8%, номер CAS: 68-12-2, Sigma-Aldrich, Великобритания), йодид метиламмония (CH_6IN , >99,5%, номер CAS: 14965-49-2, Люминесцентная технология, Тайвань), хлорид свинца(II) (PbCl_2 , 99,999%, номер CAS: 7758-95-4, Люминесцентная технология, Тайвань), легированный фтором оксид олова (FTO) (размеры 50*50 мм, толщина 2,2 мм, удельное сопротивление 7 Ом/кв, Solaronix SA, Швейцария), легированный кремний N-типа (диаметр $200 \pm 0,5$ мм, толщина 200 ± 20 мкм, удельное сопротивление 1,8–13 Ом·см, Atecom Technology, Тайвань), дистиллированная вода, ацетон, этанол, специальный чистящий концентрат от Hellma (Hellmanex III, Германия), газообразный азот, безворсовые салфетки Kimtech Kimwipes science, стеклянный флакон 10 мл. Для приготовления готового раствора использовались реагенты без какой-либо дополнительной очистки.

2.2 Характеристика устройства

Характеристики микроструктуры изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (Quanta 200i 3D, компания FEI, Хиллсборо, штат Орегон, США). Измерение оптических характеристик проводилось на приборе QEX-10 (PV Measurements, Inc., USA). Рамановские спектры регистрировались на спектрометре Solver Spectrum 600/600 в режиме отражения на 180° . В качестве источника возбуждения использовался He-Ne лазер с длиной волны $\lambda = 633$ нм. Оптические спектры исследуемых веществ в инфра-

красном спектральном диапазоне регистрируются при помощи FTIR-спектрометра типа ФСМ 2203 фирмы «ИНФРАСПЕК» производства РФ. Оптический спектральный диапазон измерения составляет 370-7800 $1/\text{см}$ с максимальным спектральным разрешением 0,125 $1/\text{см}$. При этом отношение сигнал/шум составляет более чем 60000 у.е.

2.3 Приготовление $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

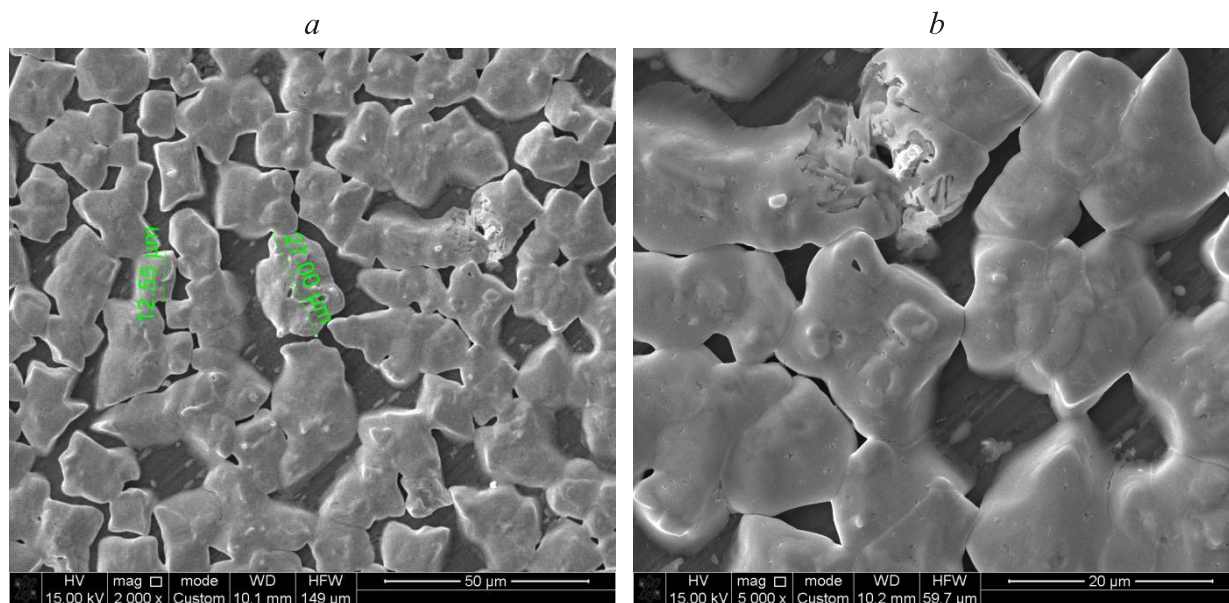
Тонкая пленка перовскита изготавливалась в открытом воздухе при относительной влажности $40\% \pm 2\%$ на очищенных подложках в виде кремния и стекла. Кремниевые подложки очищали ацетоном, этанолом и течение 1 мин соответственно, а затем сушили в сушильном шкафу. Для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ образцы готовили с использованием 3:1 (м/м) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbCl}_2$, и реакция происходила при комнатной температуре при перемешивании до растворения всех твердых веществ.

Для лучшего растворения твердых частиц проводили нагревание флакона при 600 С. Образцы были приготовлены методом центрифугирования в объеме 50 мкл перовскита при 1000 об/мин в течение 30 с, затем оставляли на 10 мин на воздухе, а потом отжигали при 100 °С в течение 90 мин, после был отжиг при 120 °С в течение 10 мин на открытом воздухе. Подготовленные образцы оставляли охлаждаться до комнатной температуры в инертной среде. При этом методе отдельные функциональные слои перовскита давали примерную толщину 200 нм.

Результаты и обсуждения

3.1 Морфология поверхности

На рисунке 1 изображена микрофотография деградированных тонких пленок чистого металаммония йодида и хлорида свинца осажденных на подложку из кристаллического кремния.



(a) увеличение 2000x, (b) увеличение 5000x

Рисунок 1 – Изображение деградирующей перовскитной пленки

Из рисунка 1 видно, что поверхность деградированной пленки имеет разветвленную структуру. Можем также наблюдать поры или пустот, что имеет важное значение для оптической спектроскопии. На рисунке 1 а,б представлены сним-

ки SEM тонкой пленки перовскита, полученные при увеличении 2000x и 5000x, соответственно. На рисунке 2 представлено изображение поперечного сечения разрешенной перовскитной пленки, и видно, что толщина пленки составила 3,7 $\mu\text{м}$.

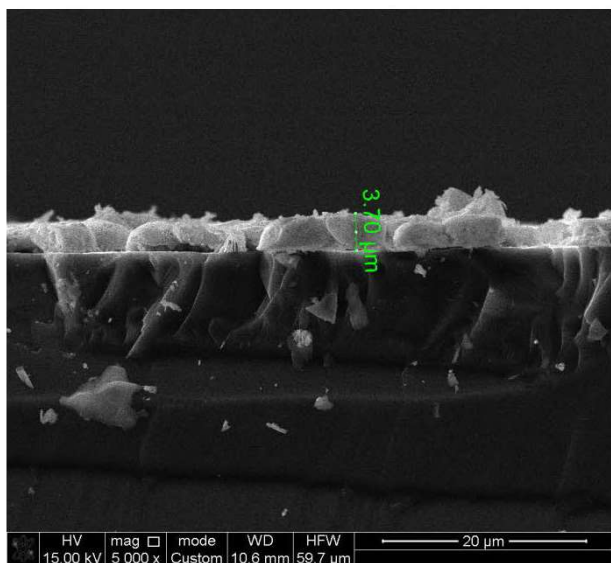


Рисунок 2 – Изображение поперечного сечения деградирующей перовскитной пленки

3.2 Оптическая плотность

Оценка оптических характеристик деградированной поверхности перовскитной пленки проводилась с помощью данных, которые были получены при пропускании широкополосного света через образцы. Процесс ослабления поглощения спектров наблюдается при длительном воздействии внешних факторов, которые вызывают разрушение поверхности образца, что приводит к выделению вещества желтого цвета PbI_2 и к снижению пропускания. Измерение пропускания света через пленки образцов осуществлялось в диапазоне от 300 нм до 1100 нм. Полученные результаты деградированной пленки при воздействии различных факторов (света и воздуха в течении 336 часов) показаны на рисунке 3.

При воздействии внешних факторов поглощение снижается в коротковолновом диапазоне 350-400 нм, затем наблюдали небольшой спад оптического поглощения в диапазоне 400-750 нм. Третья часть приходилась на диапазон 800-1100 нм, и в диапазоне 750-800 нм наблюдался интенсивный спад, а далее спектр поглощения стремился к минимуму. Учитывая, что пороговая длина волны эффективного поглощения в видимом диапазоне достигает 850 нм [16], то нет необходимости рассматривать диапазон 850-1100 нм, где поглощение стремиться к минимуму.

Так, при деградации под воздействием солнечного света можем наблюдать интенсивное снижение поглощения фотонов в видимой обла-

сти 400-750 нм в сравнении с деградацией под воздействием атмосферы, исключая солнечный свет. Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о влиянии деградации на оптическую плотность пленки перовскита.

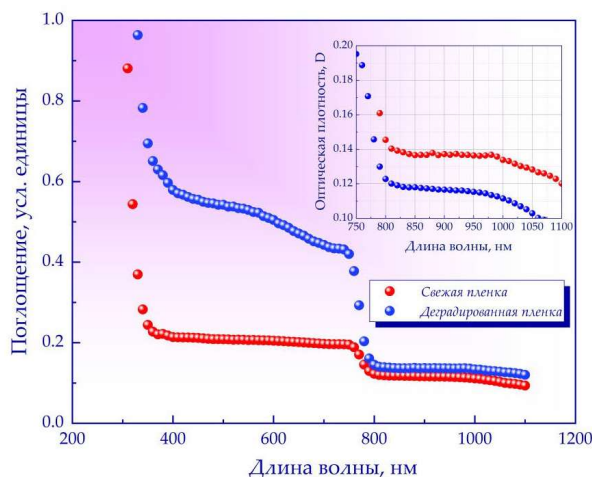


Рисунок 3 – Зависимость изменения поглощения пленок перовскита от различных факторов

3.3 FTIR

Для определения конкретного пути и скорости деградации отдельного перовскитного слоя солнечного элемента, а также характерной энергии активации процессов, лежащих в основе деградации, был сделан спектральный анализ с применением FTIR-спектроскопии. FTIR-спектроскопия дает возможность исследовать эволюцию химической структуры отдельных функциональных слоев и их сочетаний под влиянием окружающей атмосферы и температуры. Несмотря на то, что деградацию, вызванную влиянием атмосферной влаги, можно избежать с помощью метода инкапсуляции, однако существующие на данный момент методы не могут обеспечить полную защиту от процесса гидратации. Поэтому, ИК спектроскопические исследования процесса деградации, вызванного гидратацией, целесообразно для получения стабильных пленок перовскита с прочной кристаллической структурой. Наш спектральный анализ был ограничен средним диапазоном колебательных характеристик 400–4200 $1/cm$. На рисунке 4 представлены колебательные спектры для идентификации эволюции химической структуры при помощи характеристических полос пропускания, зарегистрированных при

высоком отношении сигнал/шум и в диапазоне волновых чисел 400–4200 1/см от монокристалла $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$ толщиной ~ 200 нм до и после деградации образца. Исходя из приведенных литературных данных [17], наблюдается хорошая сходимость колебательных спектров при сравнении с экспериментально получаемыми колебательными спектрами (красная линия) свежо полученного (нового) образца. В свежо полученной тонкой пленке перовскита наблюдается наиболее интенсивная мода колебаний при частотах равных 3132 1/см и 3179 1/см, которые соответствуют симметричной и ассиметричной валентным модам N–H (связанными с NH_3^+). Необходимо отметить, отсутствие спектра валентных колебаний O–H в области 3400–3700 1/см, который указывает на функциональную гидроксильную группу (гидратов, гидроксида, воды) в исследуемой свежо полученной тонкой пленки перовскита [18].

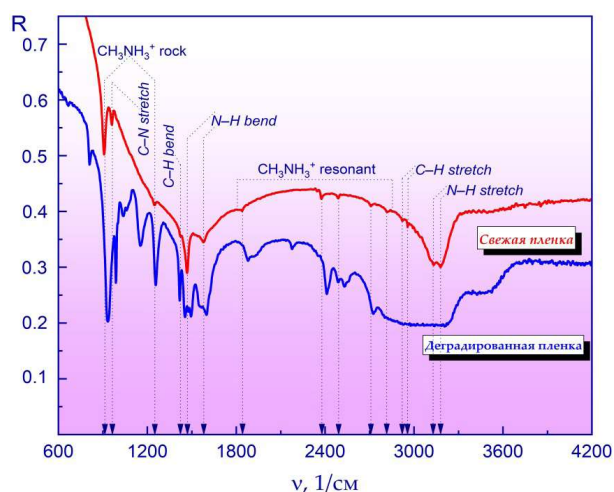


Рисунок 4 – ИК-Фурье-спектры образцов монокристалла $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$, свежо приготовленной (красный) тонкой пленки перовскита и при воздействии атмосферной влаги на перовскит (синий).

Таким образом, для свежо приготовленной тонкой пленки перовскита характерны следующие пики, такие как 910 1/см и 1248 1/см (CH_3NH_3^+ rock), 961 1/см (C–N stretch), 1421 1/см (C–H bend), 1468 1/см (N–H bend (symmetric)), 1578 1/см (N–H bend (asymmetric)), 2921 1/см (C–H stretch (symmetric)), 2958 1/см (C–H stretch (asymmetric)).

Тонкая пленка перовскита хранится при относительной влажности примерно $50\% \pm 5\%$

без инкапсуляции. Так, при воздействии атмосферной влаги наблюдается расширение полосы NH_3^+ , которая сопровождается сдвигом моды растяжения N–H в сторону более высоких частот (синяя линия). Одновременное расширение и смещение колебания N–H на частоте ~ 3200 1/см можно объяснить деградацией поверхности перовскита за счет гидратации. Следующим чувствительным характерным пиком при гидратации является появление доминирующего пика при частоте 1660 1/см, который также используется для оценки степени деградации [19]. Появление доминирующего пика 1660 1/см возникает из-за изгибной (bending) моды связей N–H и O–H, а пик 1497 1/см возникает из-за растяжения (stretching) связей O–H и C–H [20]. Наблюдаем спектральные сдвиги за счет разрушения кристаллической структуры, в районе 900 1/см – 1300 1/см, для трех пиков с частоты 910 1/см и 1248 1/см (CH_3NH_3^+ rock), 961 1/см (C–N stretch) на частоту 935 1/см и 1255 1/см, 990 1/см соответственно. Отсюда следует, что гидратация приводит к образованию новых химических связей при деградации кристаллической структуры перовскита за счет механизма депротонирования CH_3NH_3^+ [21].

Далее, для исследования влияния воздействия света использовался закрытый герметичный бокс с источником, имитирующим солнечный свет лампой с длиной волны 300–800 нм. Для исследования влияния воздействия света была использована FTIR спектроскопия, так как это хороший инструмент для идентификации гидроксильных групп в образце. Гидроксильная группа играет наиважнейшую роль при фотогальваническом процессе за счет сдерживания инжекции и переноса заряда, а также переноса энергии от кристаллов к колебательным состояниям OH [22]. На рисунке 5 показано сравнение ИК спектров свежо приготовленного (новый) образца с деградированным (decomposed) образцом под воздействием источника света.

При сравнении ИК спектров свежо приготовленного и деградированного образцов, видно, что интенсивность полосы, которая относится к валентным колебаниям гидроксильных групп, снижается. Это может свидетельствовать о десорбции или диссоциации гидроксильных групп из образца. Соответственно, диссоциация молекул H_2O под воздействием солнечного света может отрицательно сказаться на эффективности и стабильности поглощающего слоя за счет образования дефектов.

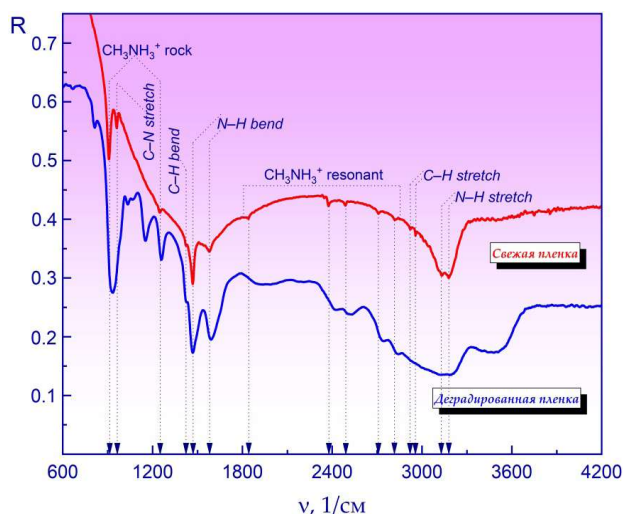


Рисунок 5 – ИК-Фурье-спектры образцов монокристалла $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, свежо приготовленной (красный) тонкой пленки перовскита и при воздействии источника света на перовскит (синий).

Наблюдается более выраженный пик со смещением 1578 1/cm (N–H bend (asymmetric)) до 1590 1/cm . Также видим ярко выраженные пики со смещением 936 1/cm и 1260 1/cm , которые относятся к CH_3NH_3^+ rock, что свидетельствует о деградации поверхности тонкой пленки перовскита. Пики колебаний на частотах 810 1/cm и 1150 1/cm и смещение выше приведенных пиков позволяет предполагать о разрушении связей кристаллической структуры перовскита под влиянием светового излучения. Сохранение эффективности и стабильности перовскитного солнечного элемента можно добиться за счет пассивации ионных дефектов, то есть за счет увеличения времени жизни рекомбинации и снижения плотности ловушек заряда [23].

3.4 Raman Spectroscopy

В данном разделе представлена рамановская спектроскопия, которая хорошо себя зарекомендовала и является прекрасным инструментом для локального анализа органо-неорганических галогенидных слоев перовскита. Для получения рамановских спектров комбинационного рассеяния чистых слоев анализируемого образца использовалась низкая интенсивность возбуждающего He-Ne лазер с длиной волны $\lambda = 633 \text{ nm}$. Для чистоты получаемого эксперимента были проведены повторные измерения одного и того же образца для наблюдения структурных изме-

нений, которые мы коррелируем с локальной деструкцией перовскитовой пленки, вызванной атмосферными условиями.

На рисунке 6 показан спектр комбинационного рассеяния. Предварительно, мощность лазера была настроена на 10 мкВт для того, что предотвратить непреднамеренное разрушение или чрезмерный нагрев.

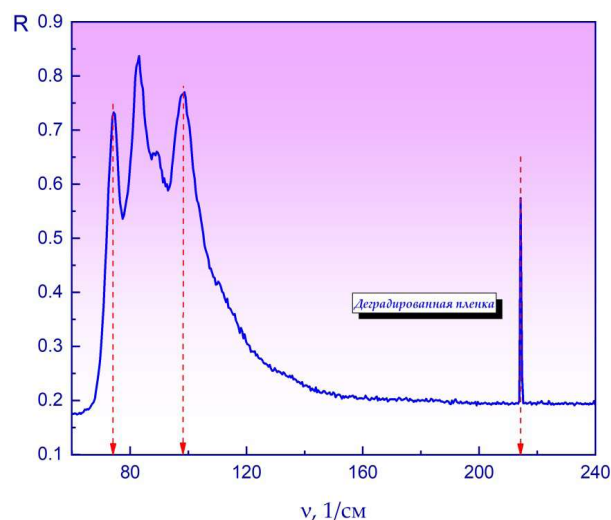


Рисунок 6 – Рамановские спектры деградированных образцов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

Наблюдаемые полосы комбинационного рассеяния на частотах 75 1/cm , 98 1/cm , 215 1/cm согласуются со спектрами, описанными для объемных кристаллов PbI_2 в литературе (красные пунктирные линии) [24]. Скорее всего, при сильном освещении лазерным лучом и более высоких температурах деградация значительно ускоряется. Отметим, как доказано в термогравиметрическим анализом работы [25], что температура сама по себе не может быть единственной причиной разложения перовскита до PbI_2 . А различие спектральных форм рамановских спектров в работах [26,27] измеренных при возбуждении лазера с длиной волны 532 nm , а нашем случае используется лазера с длиной волны 633 nm . На основании этих результатов мы подтверждаем, что одним из конечных продуктов процесса разложения, индуцированного комбинационным излучением, является PbI_2 .

Полученные результаты свидетельствуют о быстрой деградации поверхности тонкой пленки перовскита при воздействии окружающей среды (атмосферной влаги, света). Видно, что различ-

ные виды воздействия окружающей среды, будь это атмосферная влага или свет, ведут к разным путям разложения кристаллической структуры перовскита, то есть приводит к деградации функционального слоя.

Выводы

Таким образом, был исследован функциональный слой тонкой пленки перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$ путем объединения исследованной морфологии поверхности, оптической плотности, FTIR и Раман спектров при воздействии различных факторов. Было показано, что под воздействием света и влажности зафиксированы существенные изменения в ИК-спектрах перовскитового материала относительно характеристических полос поглощения образцов. Обнаружено, что механизм деградации функционального слоя перовскита протекает разнообразно в зависимости от воздействия определенного фактора, который может находиться в окружающей атмосфере. При деградации кристаллической структуры перовскита образуются новые химические связи при процессе гидратации

за счет механизма депротонирования. Следовательно, механизм деградации, вызванный как светом, так и влагой, может быть инициирован разрывом йодидных связей. Мы подтвердили деградацию перовскита, сделав снимки с помощью сканирующего электронного микроскопа до и после деградации. Необходимо дальнейшая работа, чтобы понять взаимосвязь внешних факторов, как влага, кислород и освещение, участвующие в диссоциации йода и свинца, а также добавить электрическую нагрузку на активную перовскитовую ячейку под действием света с повышенной и пониженной температурой. Однако исследование стабильности полученных пленок приближает нас к тому, чтобы сделать перовскиты конкурентоспособным игроком в тонкопленочной фотоэлектрической промышленности.

Благодарности

Исследование выполнено по гранту AP19174728 при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

Литература

1. Bulat L.P., Novotel'nova A.V., Tukmakova A.S., Yerezhep D.E., Osvenskii V.B., Sorokin A.I., Pshenai-Severin D.A., Ashmontas S. Temperature fields control in the process of spark plasma sintering of thermoelectrics // *Tech. Phys.*— 2017.— Vol. 62, № 4.
2. Bulat L.P., Novotel'nova A. V., Tukmakova A.S., Yerezhep D.E., Osvenskii V.B., Sorokin A.I., Panchenko V.P., Bochkov L. V., Ašmontas S. Simulation of SPS Process for Fabrication of Thermoelectric Materials with Predicted Properties // *J. Electron. Mater.*— 2018.— Vol. 47, № 2.— P. 1589–1594.
3. Amin M., Shah H.H., Fareed A.G., Khan W.U., Chung E., Zia A., Rahman Farooqi Z.U., Lee C. Hydrogen production through renewable and non-renewable energy processes and their impact on climate change // *Int. J. Hydrogen Energy.*— 2022.— Vol. 47, № 77.— P. 33112–33134.
4. Gong O.Y., Seo M.K., Choi J.H., Kim S.-Y., Kim D.H., Cho I.S., Park N.-G., Han G.S., Jung H.S. High-performing laminated perovskite solar cells by surface engineering of perovskite films // *Appl. Surf. Sci.*— 2022.— Vol. 591.— P. 153148.
5. Omarova Z., Yerezhep D., Aldiyarov A., Golikov O., Tokmoldin N. PERFORMANCE SIMULATION OF ECO-FRIENDLY SOLAR CELLS BASED ON $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ // *Eurasian Phys. Tech. J.*— 2022.— Vol. 19, № 2 (40).— P. 58–64.
6. Omarova Z., Yerezhep D., Aldiyarov A., Tokmoldin N. In Silico Investigation of the Impact of Hole-Transport Layers on the Performance of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ Perovskite Photovoltaic Cells // *Crystals.*— 2022.— Vol. 12, № 5.— P. 699.
7. Wang H.-Q., Wang S., Chen L., Yin Z., Mei S., Zhong Y., Yao Y., Li N., Wang J., Song W. Understanding degradation mechanisms of perovskite solar cells due to electrochemical metallization effect // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*— 2021.— Vol. 230.— P. 111278.
8. Yerezhep D., Omarova Z., Aldiyarov A., Shinbayeva A., Tokmoldin N. IR Spectroscopic Degradation Study of Thin Organometal Halide Perovskite Films // *Molecules.*— 2023.— Vol. 28, № 3.— P. 1288.
9. Li N., Niu X., Li L., Wang H., Huang Z., Zhang Y., Chen Y., Zhang X., Zhu C., Zai H., Bai Y., Ma S., Liu H., Liu X., Guo Z., Liu G., Fan R., Chen H., Wang J., Lun Y., Wang X., Hong J., Xie H., Jakob D.S., Xu X.G., Chen Q., Zhou H. Liquid medium annealing for fabricating durable perovskite solar cells with improved reproducibility // *Science (80-)*.— 2021.— Vol. 373, № 6554.— P. 561–567.
10. Meng X., Tian X., Zhang S., Zhou J., Zhang Y., Liu Z., Chen W. In Situ Characterization for Understanding the Degradation in Perovskite Solar Cells // *Sol. RRL.*— 2022.— P. 2200280.
11. Emery Q., Remec M., Paramasivam G., Janke S., Dagar J., Ulbrich C., Schlatmann R., Stannowski B., Unger E., Khenkin M. Encapsulation and Outdoor Testing of Perovskite Solar Cells: Comparing Industrially Relevant Process with a Simplified Lab Procedure // *ACS Appl. Mater. Interfaces.*— 2022.— Vol. 14, № 4.— P. 5159–5167.

12. Chen B., Song J., Dai X., Liu Y., Rudd P.N., Hong X., Huang J. Synergistic Effect of Elevated Device Temperature and Excess Charge Carriers on the Rapid Light-Induced Degradation of Perovskite Solar Cells // *Adv. Mater.*— 2019.— Vol. 31, № 35.— P. 1902413.
13. Wu C., Wang K., Feng X., Jiang Y., Yang D., Hou Y., Yan Y., Sanghadasa M., Priya S. Ultrahigh Durability Perovskite Solar Cells // *Nano Lett.*— 2019.— Vol. 19, № 2.— P. 1251–1259.
14. Bracher C., Freestone B.G., Mohamad D.K., Smith J.A., Lidzey D.G. Degradation of inverted architecture CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x perovskite solar cells due to trapped moisture // *Energy Sci. Eng.*— 2018.— Vol. 6, № 1.— P. 35–46.
15. Busipalli D.L., Lin K.-Y., Nachimuthu S., Jiang J.-C. Enhanced moisture stability of cesium lead iodide perovskite solar cells – a first-principles molecular dynamics study // *Phys. Chem. Chem. Phys.*— 2020.— Vol. 22, № 10.— P. 5693–5701.
16. Kuang Y., Ma Y., Zhang D., Wei Q., Wang S., Yang X., Hong X., Liu Y. Enhanced Optical Absorption in Perovskite/Si Tandem Solar Cells with Nanoholes Array // *Nanoscale Res. Lett.*— 2020.— Vol. 15, № 1.— P. 213.
17. Makableh Y.F., Dalal'ah T.N. Investigation of the effect of the fabrication temperature on the optical, morphological and crystallinity properties of Perovskites composites // *Micro and Nanostructures.*— 2022.— Vol. 167.— P. 207259.
18. Li Z., Li B., Wu X., Sheppard S.A., Zhang S., Gao D., Long N.J., Zhu Z. Organometallic-functionalized interfaces for highly efficient inverted perovskite solar cells // *Science (80-)*.— 2022.— Vol. 376, № 6591.— P. 416–420.
19. Zhu Z., Hadjiev V.G., Rong Y., Guo R., Cao B., Tang Z., Qin F., Li Y., Wang Y., Hao F., Venkatesan S., Li W., Baldelli S., Guloy A.M., Fang H., Hu Y., Yao Y., Wang Z., Bao J. Interaction of Organic Cation with Water Molecule in Perovskite MAPbI₃: From Dynamic Orientational Disorder to Hydrogen Bonding // *Chem. Mater.*— 2016.— Vol. 28, № 20.— P. 7385–7393.
20. Gan Z., Yu Z., Meng M., Xia W., Zhang X. Hydration of mixed halide perovskites investigated by Fourier transform infrared spectroscopy // *APL Mater.*— 2019.— Vol. 7, № 3.— P. 031107.
21. Manser J.S., Saidaminov M.I., Christians J.A., Bakr O.M., Kamat P. V. Making and Breaking of Lead Halide Perovskites // *Acc. Chem. Res.*— 2016.— Vol. 49, № 2.— P. 330–338.
22. Hoch L.B., Szymanski P., Ghuman K.K., He L., Liao K., Qiao Q., Reyes L.M., Zhu Y., El-Sayed M.A., Singh C.V., Ozin G.A. Carrier dynamics and the role of surface defects: Designing a photocatalyst for gas-phase CO₂ reduction // *Proc. Natl. Acad. Sci.*— 2016.— Vol. 113, № 50.
23. Zheng X., Chen B., Dai J., Fang Y., Bai Y., Lin Y., Wei H., Zeng X.C., Huang J. Defect passivation in hybrid perovskite solar cells using quaternary ammonium halide anions and cations // *Nat. Energy.*— 2017.— Vol. 2, № 7.— P. 17102.
24. Nakashima S. Raman study of polytypism in vapor-grown PbI₂ // *Solid State Commun.*— 1975.— Vol. 16, № 9.— P. 1059–1062.
25. Baikie T., Fang Y., Kadro J.M., Schreyer M., Wei F., Mhaisalkar S.G., Graetzel M., White T.J. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications // *J. Mater. Chem. A.*— 2013.— Vol. 1, № 18.— P. 5628.
26. Quarti C., Grancini G., Mosconi E., Bruno P., Ball J.M., Lee M.M., Snaith H.J., Petrozza A., De Angelis F. The Raman Spectrum of the CH₃NH₃PbI₃ Hybrid Perovskite: Interplay of Theory and Experiment // *J. Phys. Chem. Lett.*— 2014.— Vol. 5, № 2.— P. 279–284.
27. Grancini G., Marras S., Prato M., Giannini C., Quarti C., De Angelis F., De Bastiani M., Eperon G.E., Snaith H.J., Manna L., Petrozza A. The Impact of the Crystallization Processes on the Structural and Optical Properties of Hybrid Perovskite Films for Photovoltaics // *J. Phys. Chem. Lett.*— 2014.— Vol. 5, № 21.— P. 3836–3842.