
ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

RESEARCH INSTRUMENTS AND METHODS

УДК 543.42

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОСТАБИЛЬНОСТИ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ С ПОМОЩЬЮ КОНФОКАЛЬНОГО СПЕКТРОМЕТРА

Н. С. МАГОНЬ¹⁾, О. В. КОРОЛИК¹⁾, А. В. МАЗАНИК¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

На примере изучения фотодеградации и темнового восстановления органо-неорганических перовскитных солнечных элементов представлена методика исследования фоточувствительных структур, основанная на использовании конфокального спектрометра для измерения спектров комбинационного рассеяния света, спектров и кинетик фото- и электролюминесценции, кинетик тока короткого замыкания и напряжения холостого хода при локальном воздействии монохроматическим излучением. Спектры комбинационного рассеяния света помогают

Образец цитирования:

Магонь НС, Королик ОВ, Мазаник АВ. Методика исследования фотостабильности солнечных элементов на основе органо-неорганических перовскитов с помощью конфокального спектрометра. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2022;1:88–97.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-1-88-97>

For citation:

Mahon NS, Korolik OV, Mazanik AV. Method for studying the photostability of solar cells based on organic-inorganic perovskites using a confocal spectrometer. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2022;1:88–97. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-1-88-97>

Авторы:

Наталья Сергеевна Магонь – аспирантка кафедры энергофизики физического факультета. Научный руководитель – А. В. Мазаник.

Ольга Васильевна Королик – кандидат физико-математических наук; заведующий научно-исследовательской лабораторией энергоэффективных материалов и технологий кафедры энергофизики физического факультета.

Александр Васильевич Мазаник – кандидат физико-математических наук, доцент; заведующий кафедрой энергофизики физического факультета.

Authors:

Natallia S. Mahon, postgraduate student at the department of energy physics, faculty of physics.

natalimahon@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-0576-2277>

Olga V. Korolik, PhD (physics and mathematics); head of the laboratory of energy-efficient materials and technologies, department of energy physics, faculty of physics.

olga_zinchuk@tut.by

<https://orcid.org/0000-0001-9430-4010>

Alexander V. Mazanik, PhD (physics and mathematics), docent; head of the department of energy physics, faculty of physics.

mazanikalexander@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-4725-0969>

установить наличие или отсутствие вторичных фаз, образование которых возможно в фоточувствительных слоях под воздействием света, а спектры фотолюминесценции дают возможность выявить однофазность изучаемого объекта. Картирование интенсивности и положения центра масс полосы фотолюминесценции в плоскости исследуемого объекта позволяет судить о пространственном расположении центров безызлучательной рекомбинации носителей заряда, распределении участков с наибольшей и наименьшей эффективностью экстракции носителей заряда транспортно-акцепторными слоями и пространственной однородности химического состава. Сравнение спектров электролюминесценции до и после светового воздействия дает возможность выявить образование центров безызлучательной рекомбинации в фотопоглощающем слое и на его границах с транспортными слоями. Анализ кинетик изменения параметров полосы фотолюминесценции, полученных при измерении тока короткого замыкания и напряжения холостого хода, позволяет установить доминирующие фотоиндуцированные процессы, приводящие к изменению интенсивности полосы фотолюминесценции.

Ключевые слова: конфокальный спектрометр; люминесценция; комбинационное рассеяние света; органо-неорганические перовскиты; перовскитные солнечные элементы; методика исследования фотостабильности.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф20ПТИ-019).

METHOD FOR STUDYING THE PHOTOSTABILITY OF SOLAR CELLS BASED ON ORGANIC-INORGANIC PEROVSKITES USING A CONFOCAL SPECTROMETER

N. S. MAHON^a, O. V. KOROLIK^a, A. V. MAZANIK^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: N. S. Mahon (natalimahon@gmail.com)

A method for studying photosensitive structures using the example of studying the photodegradation and dark recovery of organic-inorganic perovskite solar cells is present. The method is based on the use of a confocal spectrometer to measure Raman spectra, photo- and electroluminescence spectra and kinetics, the kinetics of the short-circuit current and the open-circuit voltage under local exposure to monochromatic radiation. Raman spectra make it possible to establish the presence or absence of secondary phases, the formation of which is possible in photosensitive layers under the influence of light. The photoluminescence spectra enable to reveal the single-phase nature of the object under study. Mapping the intensity and position of the center of mass of the photoluminescence band in the plane of the object makes it possible to judge the spatial arrangement of the centers of non-radiative recombination of charge carriers, the distribution of the regions with the highest and lowest efficiency of the extraction of charge carriers by transport-acceptor layers and the spatial homogeneity of the chemical composition. Comparison of the electroluminescence spectra before and after light exposure allows revealing the formation of non-radiative recombination centers in the photoabsorbing layer and at interfaces with the transport layers. Analysis of the kinetics of changes in the parameters of the photoluminescence band obtained by measuring the short-circuit current and the open-circuit voltage makes it possible to establish the dominant photoinduced processes leading to a change in the intensity of the photoluminescence band.

Keywords: confocal spectrometer; luminescence; Raman scattering; organic-inorganic perovskites; perovskite solar cells; method for studying photostability.

Acknowledgements. This work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project No. F20PTI-019).

Введение

Гибридные органо-неорганические перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) появились в 2009 г. [1] и сразу привлекли к себе повышенное внимание. Они характеризуются высоким коэффициентом поглощения света в сочетании с близкой к оптимальному значению шириной запрещенной зоны, большим временем жизни носителей заряда (до единиц микросекунд), а также возможностью малостадийного и низкотемпературного (не более 100 °С) синтеза из растворов [2–6]. За короткий промежуток времени КПД данных солнечных элементов удалось повысить более чем до 25 % за счет варьирования архитектуры, а также химического состава перовскитного (фотопоглощающего) и транспортных слоев [7–9]. Однако серьезной проблемой на пути коммерциализации ПСЭ является быстрая деградация, обусловленная многими факторами, в частности светом, повышенной температурой, атмосферной влажностью и кислородом [10–14]. Подбор и замена химических элементов в структуре перовскита и акцепторных слоев,

а также использование инкапсуляции позволили добиться значительной устойчивости к воздействию влаги, кислорода и повышенной температуры [15]. Кроме того, была обнаружена способность восстановления (по крайней мере, частичного) ПСЭ при их нахождении в темновых условиях [16]. Однако фотодеградация ПСЭ по-прежнему остается нерешенной проблемой, поскольку темновое восстановление протекает недостаточно быстро для того, чтобы полностью восстановить рабочие параметры, ухудшенные после светового воздействия в реальных условиях эксплуатации [15–17].

Таким образом, в настоящее время значительное внимание исследователей сконцентрировано на выявлении закономерностей фотодеградации и восстановления ПСЭ, установлении механизмов, отвечающих за эти процессы, а также поиске способов снижения скорости деградации [5; 17; 18]. Экспериментальное исследование ПСЭ существенно затруднено тем, что активная область (перовскитный и акцепторные слои) труднодоступна из-за наличия инкапсуляции, вследствие чего применение традиционных методов анализа (рентгенодифракционный анализ, сканирующая электронная и зондовая микроскопия, фотоэлектронная спектроскопия) является невозможным. Это приводит к необходимости разработки методик на основе иных бесконтактных неразрушающих методов исследования, одним из которых может быть конфокальная оптическая спектроскопия.

Целью работы являлось развитие методики исследования фоточувствительных полупроводниковых структур с помощью конфокального спектрометра. Объектом исследования выступали солнечные элементы на основе органо-неорганических перовскитов сложного состава. Предложенная методика позволяет использовать лазерный луч спектрометра не только для возбуждения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценции (ФЛ), но и для локального измерения фотоэлектрических параметров солнечных элементов (тока короткого замыкания, напряжения холостого хода), а также в качестве источника светового воздействия в целях установления динамики свойств ПСЭ при их освещении. Кроме того, система регистрации спектрометра может быть использована для записи спектров электролюминесценции (ЭЛ) при пропускании инжекционного тока от внешнего источника. Наличие 3D-пьезосканера позволяет выполнять картирование спектральных и фотоэлектрических параметров, что важно для определения степени пространственной однородности исследуемых объектов. Как будет показано ниже, комбинация перечисленных выше взаимодополняющих методов исследования, которые могут быть реализованы с помощью конфокального спектрометра, обеспечивает получение обширной информации о процессах фотодеградации и восстановления фоточувствительных материалов (посредством анализа фазового состава и спектра электронных состояний (по спектрам КРС, ФЛ, ЭЛ)), а также о генерации, транспорте и рекомбинации носителей заряда. В частности, регистрация спектров ФЛ, тока короткого замыкания и напряжения холостого хода при длительном освещении лазерным лучом позволяет наблюдать эволюцию системы в режиме реального времени, что дает представление о процессах, происходящих в солнечных элементах при их освещении.

Методика эксперимента

В работе был использован конфокальный спектрометр Nanofinder HE (*LOTIS III*, Беларусь – Япония), предназначенный для измерения спектров КРС и ФЛ.

Спектры ФЛ, представленные в работе, были получены при следующих условиях измерения: длина волны возбуждающего света – 532 нм, спектральное разрешение – не хуже 0,1 нм, мощность возбуждающего излучения – 0,6 мВт, диаметр светового пятна на образце – 2 мкм, время накопления сигнала – 5 с. Сканирование образцов с помощью 3D-пьезосканера осуществлялось путем снятия спектров ФЛ (при тех же условиях измерения) на участках размером 20×20 мкм. Мощность лазерного излучения экспериментально была подобрана таким образом, чтобы она не оказывала разрушающего воздействия на образец, но при этом обеспечивала минимальное воздействие, позволяющее детектировать динамику изменения параметров объектов исследования при локальном освещении.

Условия измерения спектров КРС: длина волны возбуждающего света – 532 нм, спектральное разрешение – не хуже $2,5 \text{ см}^{-1}$, мощность возбуждающего излучения – 6 мВт, диаметр светового пятна на образце – 2 мкм, время накопления сигнала – 120 с. В качестве контрольного образца использовалась пленка дийодида свинца (PbI_2) как наиболее распространенного продукта деградации свинецсодержащих органо-неорганических перовскитов. Толщина пленки, определенная методом интерферометрии, составляла 4,1 мкм.

Измерения спектров ЭЛ проводились в следующей последовательности. Для обеспечения фокусировки ЭЛ излучения на входной щели спектрометра на поверхности образца с помощью объектива спектрометра фокусировался лазерный луч. Далее выполнялось измерение спектра ФЛ (возбуждение – 532 нм, 0,6 мВт; время накопления сигнала – 5 с). После этого лазерный луч перекрывался, а через образец пропускался прямой постоянный ток от внешнего источника, обеспечивающий инжекцию

носителей заряда в перовскитный слой. Величина тока устанавливалась равной по модулю току короткого замыкания образца при освещении светом стандарта AM1,5 и составляла 2 мА (плотность тока – 22 мА/см²). После достижения постоянного значения напряжения на образце, что соответствовало завершению зарядки емкостей и исчезновению тока смещения, начиналась регистрация сигнала ЭЛ (время накопления – 300 с). Затем ток отключался и повторно записывался спектр ФЛ при таких же условиях, как и до измерения спектра ЭЛ. Это делалось для оценки возможных изменений в образце при пропускании прямого тока.

Для исследования фотоиндуцированных процессов и измерения световых вольт-амперных характеристик (ВАХ) (рис. 1) в качестве источника белого света использован светодиод PABV-100FWL-NAAN (*ProLight Opto Technology Corporation*, Тайвань) (цветовая температура – 5700 К). Для питания светодиода применялся стабилизированный источник IT6333B (*Itech*, Тайвань), обеспечивающий нестабильность тока не хуже 0,1 %. Ток светодиода задавался таким образом, чтобы обеспечить такое же значение тока короткого замыкания, как и при использовании имитатора солнца класса AAA (AM1,5; 1000 Вт/м²). При исследовании процессов фотодеградации применялась маска, позволяющая осуществлять засветку лишь ограниченного участка образца размером 15 × 15 мм. Световые ВАХ измерялись каждые 20 мин при прямом (от режима короткого замыкания к режиму холостого хода) и обратном (от режима холостого хода к режиму короткого замыкания) сканировании в диапазоне –0,2 В → +1,2 В → –0,2 В с помощью источника-измерителя Keithley 2400 (*Keithley*, США). Погрешность измерения силы тока и напряжения не превышала 0,01 %. Знак «минус» соответствует обратному смещению, знак «плюс» – прямому. Использовалось программное ограничение прямого тока до величины, равной по модулю току короткого замыкания. В интервалах между измерениями ВАХ солнечные элементы подвергались световому воздействию в режиме холостого хода.

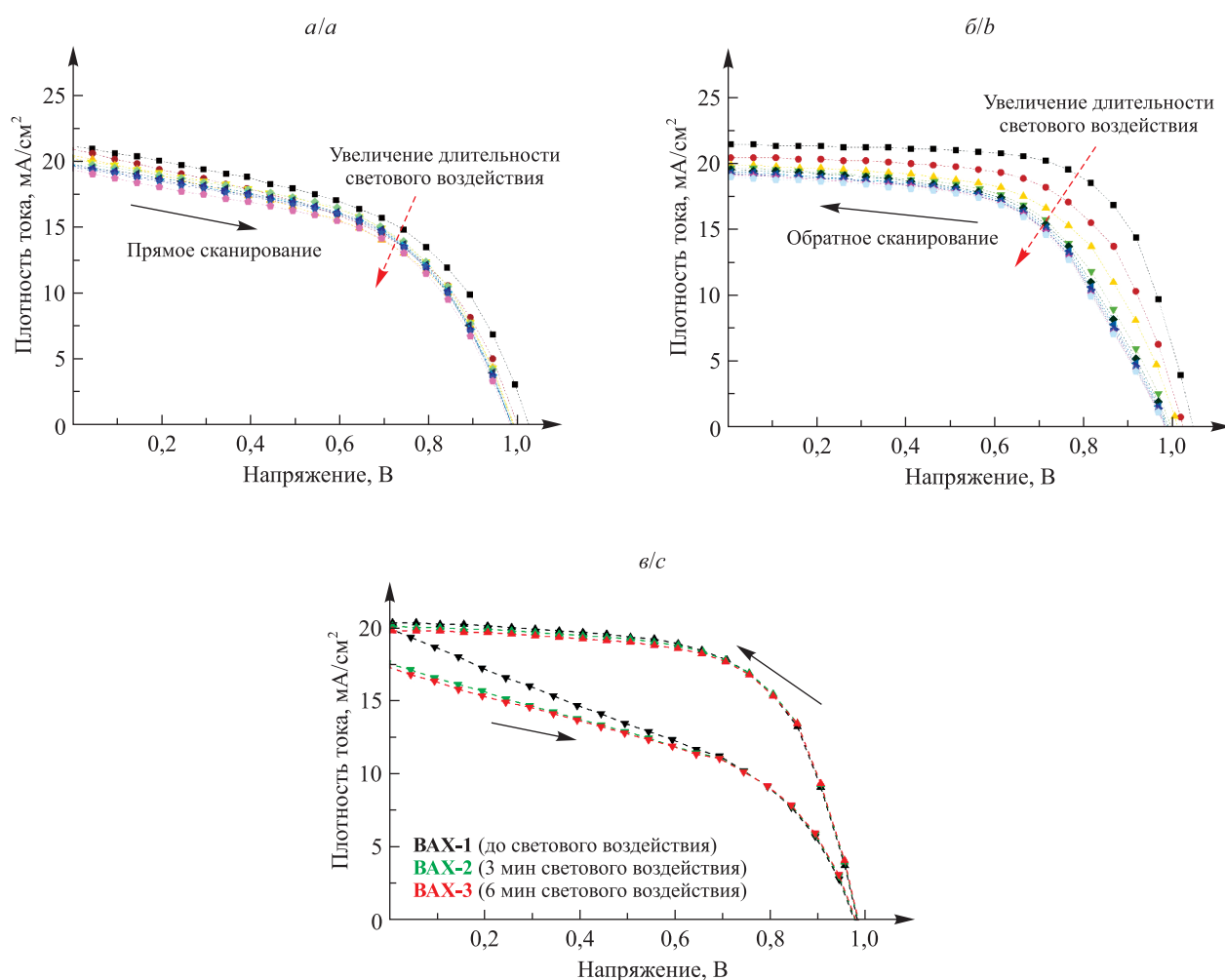


Рис. 1. Световые ВАХ ПСЭ, измеренные при прямом (а) и обратном (б) направлениях сканирования, а также после темнового восстановления и последующего светового воздействия (в)

Fig. 1. Light current-voltage curves of perovskite solar cell measured at forward (a) and reverse (b) scanning, as well as after recovery in the dark and subsequent light exposure (c)

В работе были исследованы образцы ПСЭ на основе перовскитов составов $Cs_{0,15}FA_{0,85}PbI_{2,7}Br_{0,3}$ и $Cs_{0,05}(MA_{0,15}FA_{0,85})_{0,95}PbI_{2,55}Br_{0,45}$ (FA – формамидин ($HC(NH_2)_2^+$), MA – метиламмоний ($CH_3NH_3^+$)), подвергнутые различным световым нагрузкам, а также восстановленные в темновых условиях после светового воздействия. Образцы ПСЭ изготовлены в *Holst Centre* (Нидерланды) по технологии, подробно описанной в [16]. Структура ПСЭ приведена в статье [19]. Первичная характеристика изготовленных ПСЭ (недеградированных) выполнена производителем посредством измерения ВАХ при освещении светом стандарта AM1,5G с помощью имитатора класса AAA и источника-измерителя Keithley 2400. Среднее значение КПД исходных солнечных элементов составило 16 %.

Полученные ВАХ (см. рис. 1, а, б) демонстрируют деградацию ПСЭ при световом воздействии. Например, после освещения в течение 3 ч напряжение холостого хода снизилось с 1,03 до 0,97 В, а плотность тока короткого замыкания уменьшилась с 21,2 до 18,7 mA/cm^2 . Также при обратном сканировании наблюдается гистерезис. В результате после светового воздействия рассчитанный КПД для прямой ветви снизился на 7,5 %, а для обратной – на 30 %. Последующее нахождение в темновых условиях на протяжении ночи привело к незначительному повышению напряжения холостого хода (до 0,98 В) и заметному увеличению плотности тока короткого замыкания (до 20,3 mA/cm^2), что показано на рис. 1, в (ВАХ-1). Однако световое воздействие после восстановления не вызвало существенного снижения напряжения холостого хода, т. е. после фотодегradации и восстановления произошла «стабилизация» значения напряжения холостого хода (0,98 В) для прямого и обратного сканирования. Более того, несмотря на то что в процессе фотодегradации ВАХ обратного сканирования оказалась «чувствительнее» к длительному освещению, дальнейшая фотодегradация после восстановления в темновых условиях в инертной атмосфере продемонстрировала устойчивость ВАХ обратного сканирования. При этом после фотодегradации и восстановления в темновых условиях в течение ночи произошла «дестабилизация» плотности тока короткого замыкания.

Результаты и их обсуждение

Первичная характеристика: анализ фазового состава образцов с помощью спектров КРС и ФЛ, картирования параметров полосы ФЛ. Измерение ВАХ не позволяет однозначно определить процессы, ответственные за ухудшение и восстановление рабочих параметров ПСЭ. Возможными причинами ухудшения параметров могут быть накопление заряда на границах перовскитного слоя с транспортно-акцепторными слоями (препятствует экстракции носителей заряда), фотоиндуцированная генерация центров безызлучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда, а также фотохимическая деградация органо-неорганического перовскита. В связи с этим необходимо прибегнуть к дополнительным методам идентификации процессов, протекающих при освещении и последующем хранении в темноте. Как упоминалось выше, в силу инкапсуляции ПСЭ дифракционные методы оказываются неприменимы, поэтому единственным доступным методом анализа фазового состава является спектроскопия КРС. Установление наличия или отсутствия вторичных фаз, образование которых возможно под воздействием света, – один из важнейших этапов изучения фоточувствительных структур [15]. Перовскиты не проявляют активности в спектрах КРС [20], однако данный метод позволяет выявить наличие возможных неорганических продуктов их фотодегradации, в частности PbI_2 . Параметры измерения спектров КРС, указанные в разделе «Методика эксперимента», подбирались таким образом, чтобы они не оказывали разрушающего воздействия на объекты исследования, но при этом позволяли извлечь необходимую информацию о них. Для контроля неразрушающего характера воздействия после фокусировки лазерного пучка в одной позиции были зарегистрированы последовательные спектры КРС при заданных условиях. Кроме того, до и после эксперимента записаны спектры ФЛ. Идентичность формы и положения полученных спектров КРС и ФЛ позволила сделать вывод о том, что лазерный луч не оказывает разрушающего воздействия в процессе регистрации спектра КРС.

В качестве примера на рис. 2 сопоставлены спектры КРС контрольной пленки PbI_2 и ПСЭ на основе $Cs_{0,05}(MA_{0,15}FA_{0,85})_{0,95}PbI_{2,55}Br_{0,45}$, который предварительно был деградирован естественным солнечным светом в течение нескольких дней при температуре 60–70 °С. Аппроксимация линией Лоренца спектров КРС фотодегradированных ПСЭ демонстрирует наличие слабой полосы 98,7 cm^{-1} , которую можно соотнести с наиболее интенсивной полосой фазы PbI_2 (95,5 cm^{-1} [20]). Вместе с тем интенсивность данной полосы в спектре ПСЭ на основе $Cs_{0,05}(MA_{0,15}FA_{0,85})_{0,95}PbI_{2,55}Br_{0,45}$ на два порядка меньше, чем в спектре контрольной пленки PbI_2 , что указывает на незначительное образование фазы PbI_2 в этом эксперименте.

Совместно со спектроскопией КРС было предложено измерение спектров ФЛ для качественного анализа фазового состава образцов. На сегодняшний день установлено, что органо-неорганические перовскиты сложного состава (содержат более одного вида ионов в катионной и (или) анионной подрешетках) обладают лучшими фотовольтаическими свойствами и стабильностью [15]. Однако

при попытке получения твердых растворов в перовскитах зачастую формируются многофазные гетерогенные системы. Очевидно, что в этом случае в спектре ФЛ будет присутствовать не один, а несколько пиков, соответствующих отдельным фазам, находящимся в конфокальном объеме. Таким образом, регистрация спектров ФЛ – простой метод, позволяющий выявить однофазность изучаемого объекта.

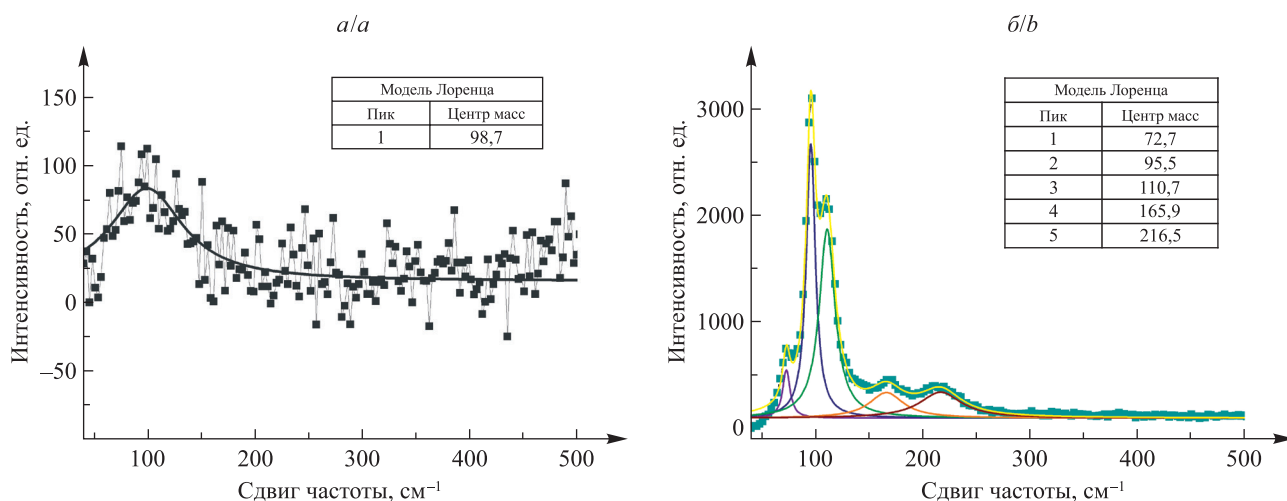


Рис. 2. Спектры КРС фотодеградированного ПСЭ на основе $\text{Cs}_{0,05}(\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,85})_{0,95}\text{PbI}_{2,55}\text{Br}_{0,45}$ (а) и контрольной пленки PbI_2 (б)
Fig. 2. Raman spectra of the photodegraded perovskite solar cell based on $\text{Cs}_{0,05}(\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,85})_{0,95}\text{PbI}_{2,55}\text{Br}_{0,45}$ (a) and the reference PbI_2 film (b)

Характерный спектр ФЛ ПСЭ на основе фотопоглощающего слоя $\text{Cs}_{0,15}\text{FA}_{0,85}\text{PbI}_{2,7}\text{Br}_{0,3}$ представлен на рис. 3. Одиночный пик (положение центра масс – 774 нм), соответствующий межзонной излучательной рекомбинации в перовскитном слое, указывает на присутствие в исследованном ПСЭ единственной фазы. Полученные спектры ФЛ не только характеризуют качество перовскитного слоя, но и помогают отслеживать возможное образование вторичных фаз на разных стадиях жизненного цикла солнечного элемента. Выявление разброса таких параметров спектров ФЛ, как интенсивность и положение центра масс (см. вставку на рис. 3), от точки к точке в плоскости исследуемого объекта позволяет судить о пространственном расположении центров безызлучательной рекомбинации носителей заряда, распределении участков с наибольшей и наименьшей эффективностью экстракции носителей заряда транспортно-акцепторными слоями и пространственной однородности химического состава соответственно. Определение степени пространственной однородности является важным этапом первичной характеризации образцов, поскольку фотодеградация осуществляется путем освещения рабочей поверхности ПСЭ, линейные размеры которой на три порядка величины превышают диаметр лазерного пучка, используемого при записи спектров КРС и ФЛ. Поэтому без анализа пространственной однородности полученные результаты могут быть противоречивыми, а сделанные выводы – некорректными.

Установление доминирующих процессов, ответственных за фотодеградацию и темновое восстановление образцов, путем сравнения спектров ЭЛ и ФЛ. Интенсивность пика ФЛ, соответствующего межзонной излучательной рекомбинации, зависит от многих параметров (например, скорости генерации и рекомбинации носителей заряда), а также от эффективности разделения электронов и дырок транспортно-акцепторными слоями. В связи с этим динамика интенсивности ФЛ не позволяет однозначно определить процессы, ответственные за фотодеградацию и восстановление перовскитного слоя. Так, увеличение интенсивности ФЛ одновременно может быть связано как с фотодеактивацией центров безызлучательной рекомбинации в перовскитном слое, так и с образованием заряженных слоев на интерфейсах между перовскитным и транспортно-акцепторными слоями, что препятствует экстракции носителей заряда из перовскитного слоя и увеличивает вероятность их излучательной рекомбинации. По этой причине для однозначной идентификации процессов, ответственных за динамику интенсивности ФЛ, необходимо сравнение спектров ФЛ со спектрами ЭЛ.

В работе спектры ЭЛ были измерены при протекании постоянного тока через образец, что обеспечило инжекцию носителей заряда в перовскитный слой и тем самым позволило устранить возможный вклад состояния интерфейсов с транспортно-акцепторными слоями. Таким образом, интенсивность ЭЛ, измеренной при одинаковых значениях инжекционного тока, зависит лишь от концентрации центров безызлучательной рекомбинации в фотопоглощающем слое и на его границах с транспортными слоями.

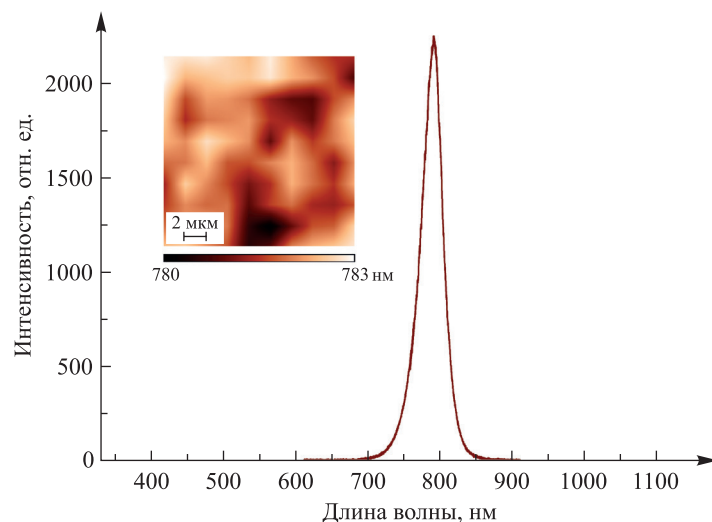


Рис. 3. Спектр ФЛ ПСЭ на основе $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_{2.7}\text{Br}_{0.3}$.

На вставке представлено распределение центра масс полосы ФЛ по поверхности образца

Fig. 3. The photoluminescence (PL) spectrum of the $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_{2.7}\text{Br}_{0.3}$ based perovskite solar cell. The inset presents the distribution of PL mass center over the surface of the sample

Представленные в качестве примера спектры ЭЛ исходного, деградированного и восстановленного образцов (рис. 4, а), а также спектры ФЛ до и после измерения ЭЛ (рис. 4, б) позволяют сделать следующие выводы: фотодеградация приводит к возникновению центров безызлучательной рекомбинации в перовскитном слое, о чем свидетельствует пониженная до порога чувствительности интенсивность ЭЛ, а восстановление в темновых условиях обеспечивает лишь неполную деактивацию данных дефектов, что согласуется с результатами измерения световых ВАХ (см. рис. 1).

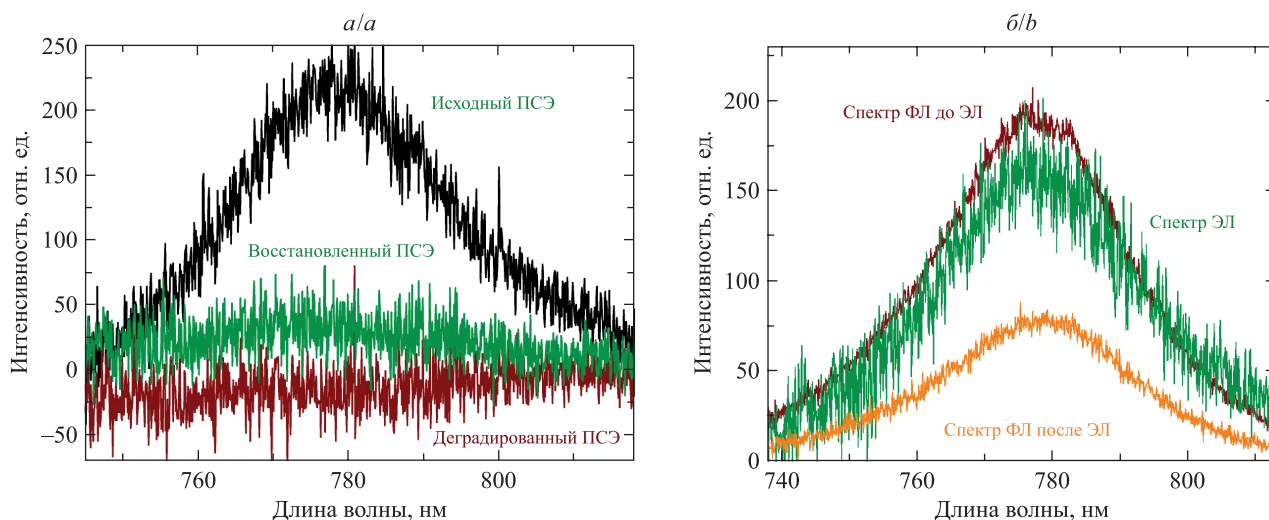


Рис. 4. Спектры ЭЛ исходного, деградированного и восстановленного в темновых условиях ПСЭ на основе $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_{2.7}\text{Br}_{0.3}$ (а); спектры ФЛ ПСЭ на основе $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_{2.7}\text{Br}_{0.3}$ до и после инжекции носителей заряда и спектр ЭЛ исходного ПСЭ (б)

Fig. 4. Electroluminescence spectra of the fresh, degraded and recovered in the dark $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_{2.7}\text{Br}_{0.3}$ based perovskite solar cell (а); PL spectra of the $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_{2.7}\text{Br}_{0.3}$ based perovskite solar cell before and after injection of charge carriers and its electroluminescence spectrum in the fresh state (б)

Получение представления о процессах, происходящих в ПСЭ при освещении в режиме реального времени. Отдельные спектры КРС, ФЛ и ЭЛ, а также ВАХ не дают полного представления о процессах, происходящих в солнечном элементе при его освещении, поскольку изменения на микроуровне невозможно однозначно определить из ВАХ, а спектры дают информацию лишь об определенном состоянии ПСЭ (исходном, после светового воздействия либо темнового восстановления) и не позволяют установить его динамику. Кроме того, на разных стадиях жизненного цикла ПСЭ некоторые параметры, например интенсивность и положение центра масс пика ФЛ, могут быть идентичными, в то время как скорости их изменения будут различаться, поскольку за изменение данных параметров отвечают разные процессы.

Таким образом, было предложено последовательное измерение спектров КРС, ФЛ, ЭЛ, тока короткого замыкания и напряжения холостого хода в течение времени, соответствующего световой энергии, поступающей на солнечный элемент на протяжении дня в условиях реальной эксплуатации, что достигнуто путем выбора определенных мощности лазерного пучка (0,6 мкВт) и времени засветки (250 с). Мощность лазерного излучения подбиралась так, чтобы избежать разрушающего воздействия на образец, но при этом обеспечить детектирование поведения объекта исследования при локальном освещении. В качестве примера на рис. 5 представлены кинетики изменения параметров полосы ФЛ, полученные при измерении напряжения холостого хода (см. рис. 5, а, в, д) и тока короткого замыкания (см. рис. 5, б, г, е). Условия измерения спектров ФЛ аналогичны вышеуказанным.

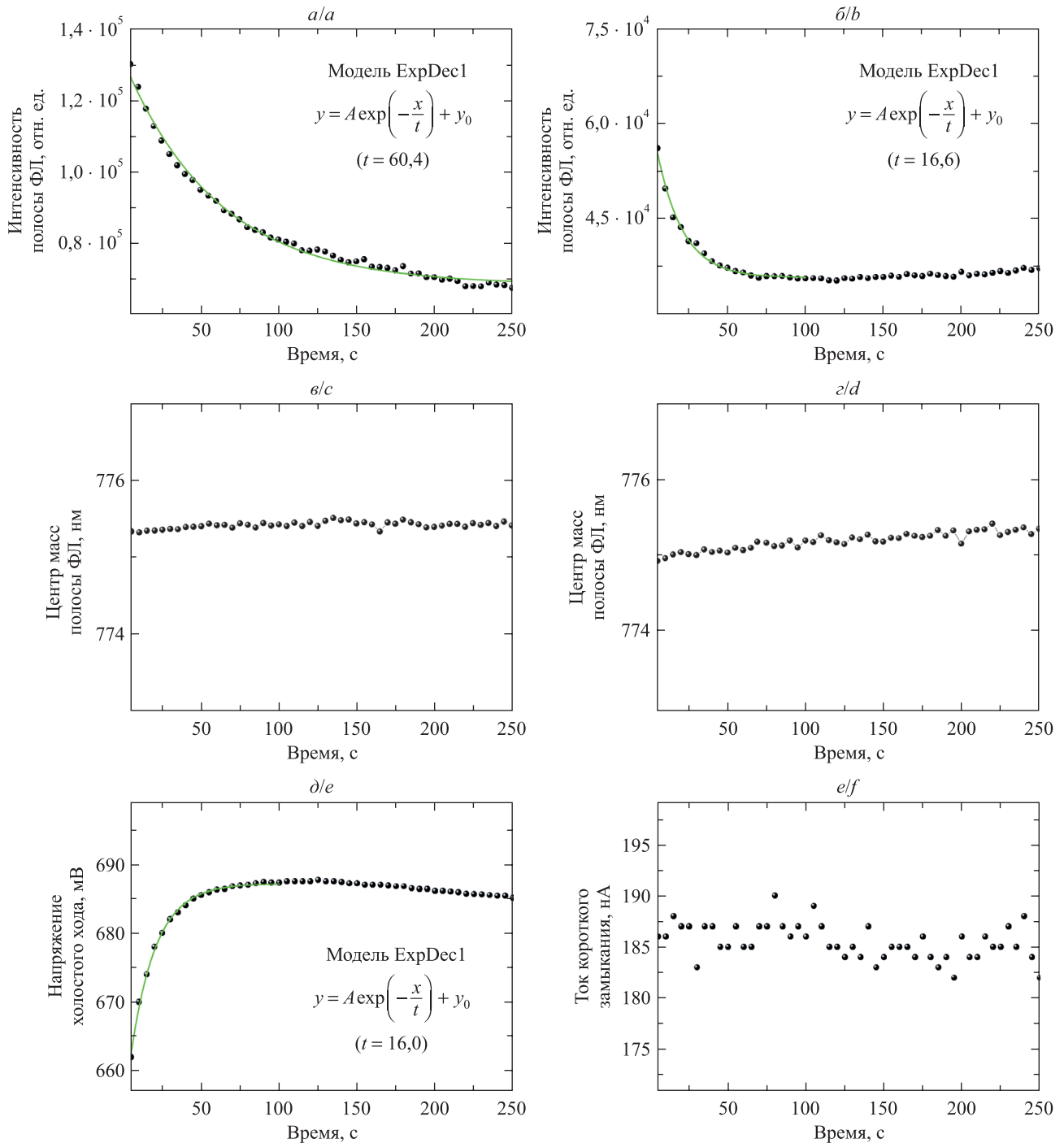


Рис. 5. Аппроксимированные кинетики изменения интенсивности и центра масс полосы ФЛ ПСЭ на основе $\text{Cs}_{0,15}\text{FA}_{0,85}\text{PbI}_{2,7}\text{Br}_{0,3}$ при измерении напряжения холостого хода (а, в, д) и тока короткого замыкания (б, г, е)

Fig. 5. Approximated kinetics of PL band intensity and mass center variation for a $\text{Cs}_{0,15}\text{FA}_{0,85}\text{PbI}_{2,7}\text{Br}_{0,3}$ based perovskite solar cell when measuring the open-circuit voltage (a, c, e) and short-circuit current (b, d, f)

Как видно из рис. 5, за время использованного светового воздействия происходит небольшой (менее чем на 1 нм) красный сдвиг полосы ФЛ. В работе [19] было показано, что в органо-неорганических перовскитах сложного состава при аналогичных воздействиях могут наблюдаться изменения положения пика ФЛ на 2–6 нм в область длинных волн в связи с фотоиндуцированным возникновением неоднородности химического состава. Аппроксимация полученных кинетик экспоненциальной функцией демонстрирует равенство характеристических времен (~16 с) процессов, ответственных за начальное уменьшение интенсивности ФЛ в режиме тока короткого замыкания и возрастание напряжения холостого хода. Постоянство тока короткого замыкания свидетельствует о том, что процессы, приводящие к уменьшению интенсивности ФЛ, не связаны с образованием дефектов на интерфейсах.

Заключение

Первичная характеристика ПСЭ посредством измерения спектров КРС и ФЛ, а также картирования параметров полосы ФЛ позволила заключить, что объекты исследования представляют собой однофазные гомогенные системы. В то же время световое воздействие приводит к ухудшению рабочих параметров образцов, таких как ток короткого замыкания и напряжение холостого хода, а нахождение в темноте в течение ночи обеспечивает лишь частичное восстановление. Для определения процессов, ответственных за наблюдаемые изменения, был предложен анализ параметров спектров ЭЛ в сравнении с параметрами спектров ФЛ. Полученные данные указывают на возникновение центров безызлучательной рекомбинации в перовскитном слое при освещении и их неполную деактивацию в темноте. Аппроксимация кинетик изменения интенсивности и центра масс полосы ФЛ, полученных при измерении напряжения холостого хода и тока короткого замыкания, позволила подтвердить вывод о том, что фотодеградация параметров образцов не связана с образованием дефектов на интерфейсах (границах перовскитного и акцепторных слоев).

Таким образом, разработанная и апробированная методика локального исследования фоточувствительных структур, основанная на использовании конфокального спектрометра и позволяющая измерять спектры и кинетики ЭЛ, а также спектры КРС и ФЛ, кинетики напряжения холостого хода и тока короткого замыкания при воздействии монохроматическим излучением, может быть использована для неразрушающего анализа фоточувствительных и светоизлучающих структур различных типов. Представленная методика особенно актуальна при исследовании объектов, обладающих низкой стабильностью по отношению к атмосферному воздействию и требующих инкапсуляции.

Библиографические ссылки / References

1. Park N-G, Grätzel M, Miyasaka T, editors. *Organic-inorganic halide perovskite photovoltaics: from fundamentals to device architectures*. [Cham]: Springer; 2016. viii, 366 p.
2. Ščajev P, Miasojedovas S, Juršėnas S. A carrier density dependent diffusion coefficient, recombination rate and diffusion length in MAPbI₃ and MAPbBr₃ crystals measured under one-and two-photon excitations. *Journal of Materials Chemistry C*. 2020;8(30):10290–10301. DOI: 10.1039/D0TC02283G.
3. Di Zhou, Tiantian Zhou, Yu Tian, Xiaolong Zhu, Yafang Tu. Perovskite-based solar cells: materials, methods, and future perspectives. *Journal of Nanomaterials*. 2018;8148072. DOI: 10.1155/2018/8148072.
4. Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*. 2009;131(17):6050–6051. DOI: 10.1021/ja809598r.
5. Gottesman R, Zaban A. Perovskites for photovoltaics in the spotlight: photoinduced physical changes and their implications. *Accounts of Chemical Research*. 2016;49(2):320–329. DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00446.
6. Berhe TA, Wei-Nien Su, Ching-Hsiang Chen, Chun-Jern Pan, Ju-Hsiang Cheng, Hung-Ming Chen, et al. Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability. *Energy & Environmental Science*. 2016;9(2):323–356. DOI: 10.1039/C5EE02733K.
7. Jeong-Hyeok Im, Chang-Ryul Lee, Jin-Wook Lee, Sang-Won Park, Nam-Gyu Park. 6.5 % efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*. 2011;3(10):4088–4093. DOI: 10.1039/C1NR10867K.
8. Dong Yang, Ruixia Yang, Xiaodong Ren, Xuejie Zhu, Zhou Yang, Can Li, et al. Hysteresis-suppressed high-efficiency flexible perovskite solar cells using solid-state ionic-liquids for effective electron transport. *Advanced Materials*. 2016;28(26):5206–5213. DOI: 10.1002/adma.201600446.
9. Domanski K, Roose B, Matsui T, Saliba M, Turren-Cruz S-H, Correa-Baena J-P, et al. Migration of cations induces reversible performance losses over day/night cycling in perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*. 2017;10(2):604–613. DOI: 10.1039/C6EE03352K.
10. Yanqing Yao, Gang Wang, Fei Wu, Debei Liu, Chunyan Lin, Xi Rao, et al. The interface degradation of planar organic-inorganic perovskite solar cell traced by light beam induced current (LBIC). *RSC Advances*. 2017;7(68):42973–42978. DOI: 10.1039/C7RA06423C.
11. Jiangang Hu, Gottesman R, Gouda L, Kama A, Priel M, Tirosh S, et al. Photovoltage behavior in perovskite solar cells under light-soaking showing photoinduced interfacial changes. *ACS Energy Letters*. 2017;2(5):950–956. DOI: 10.1021/acsenerylett.7b00212.
12. Yicheng Zhao, Wenke Zhou, Hairen Tan, Rui Fu, Qi Li, Fang Lin, et al. Mobile-ion-induced degradation of organic hole-selective layers in perovskite solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017;121(27):14517–14523. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04684.

13. de Souza ECC, Muccillo R. Properties and applications of perovskite proton conductors. *Materials Research*. 2010;13(3):385–394. DOI: 10.1590/S1516-14392010000300018.
14. Christians JA, Miranda Herrera PA, Kamat PV. Transformation of the excited state and photovoltaic efficiency of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite upon controlled exposure to humidified air. *Journal of the American Chemical Society*. 2015;137(4):1530–1538. DOI: 10.1021/ja511132a.
15. Dian Wang, Wright M, Elumalai NK, Uddin A. Stability of perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2016;147:255–275. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.12.025.
16. Khenkin M, Anoop KM, Visoly-Fisher I, Kolusheva S, Galagan Yu, Di Giacomo F, et al. Dynamics of photoinduced degradation of perovskite photovoltaics: from reversible to irreversible processes. *ACS Applied Energy Materials*. 2018;1(2):799–806. DOI: 10.1021/acsaem.7b00256.
17. Prete M, Khenkin MV, Glowienka D, Patil BR, Lissau JS, Dogan I, et al. Bias-dependent dynamics of degradation and recovery in perovskite solar cells. *ACS Applied Energy Materials*. 2021;4(7):6562–6573. DOI: 10.1021/acsaem.1c00588.
18. Khenkin MV, Anoop KM, Visoly-Fisher I, Di Giacomo F, Dogan I, Patil BR, et al. Peculiarities of perovskite photovoltaics degradation and how to account for them in stability studies. In: *47th IEEE photovoltaic specialists conference (PVSC); 2020 June 15 – August 21; Calgary, Canada*. [S. l.]: Institute of Electrical and Electronics Engineers; 2020. p. 0305–0308. DOI: 10.1109/PVSC45281.2020.9300576.
19. Mahon NS, Korolik OV, Khenkin MV, Arnaoutakis GE, Galagan Yu, Soriūtė V, et al. Photoluminescence kinetics for monitoring photoinduced processes in perovskite solar cells. *Solar Energy*. 2020;195:114–120. DOI: 10.1016/j.solener.2019.11.050.
20. Ledinský M, Löper P, Niesen B, Holovský J, Soo-Jin Moon, Jun-Ho Yum, et al. Raman spectroscopy of organic-inorganic halide perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2015;6(3):401–406. DOI: 10.1021/jz5026323.

Получена 09.09.2021 / исправлена 29.09.2021 / принята 04.10.2021.
Received 09.09.2021 / revised 29.09.2021 / accepted 04.10.2021.