

УДК 53.08

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ГИБРИДНОГО ПЕРОВСКИТА $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ В УСЛОВИЯХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

© 2025 г. Т. Ю. Зеленяк<sup>a,\*</sup>, А. С. Дорошевич<sup>a</sup>, В. В. Кригер<sup>a</sup>, Т. Н. Вершинина<sup>a</sup>, Т. В. Тропин<sup>a</sup>, М. В. Авдеев<sup>a, b, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская область, 141980 Россия

<sup>b</sup>Государственный университет “Дубна”, Дубна, Московская область, 141982 Россия

\*e-mail: tatyana.zelenyak@bk.ru

\*\*e-mail: avd@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 24.09.2024 г.

После доработки 20.11.2024 г.

Принята к публикации 20.11.2024 г.

В настоящее время перспективными светособирающими материалами для фотовольтаики являются органо-неорганические гибридные перовскитные материалы. Главной проблемой их промышленного внедрения остается стабильность в различных температурно-влажностных режимах. С помощью рентгеновской дифракции исследовано изменение кристаллической структуры тонких пленок гибридного перовскита в условиях окружающей среды. В частности, в процессе деградации пленок обнаружено образование моногидрата в виде промежуточной фазы. Также данные рентгеновской дифракции указывают на послойную деградацию пленок.

**Ключевые слова:** гибридные перовскитные материалы, солнечные батареи, рентгеновская дифракция, кристаллическая структура.

DOI: 10.31857/S1028096025010038, EDN: ABSUPH

### ВВЕДЕНИЕ

Перовскитные солнечные элементы относятся к числу высокоэффективных устройств (эффективность преобразования энергии более 25%) благодаря своим оптическим свойствам, настраиваемой ширине запрещенной зоны, сравнительно высоким коэффициентам поглощения света и большой длине диффузии, что делает их исключительным светособирающим материалом [1]. Помимо перечисленных свойств, гибридные перовскитные материалы для солнечных элементов отличаются сравнительной дешевизной. Однако стабильность таких элементов наряду с эффективностью преобразования энергии является значительным препятствием к применению в промышленности. При сборке и тестировании образцов факторы окружающей среды оказывают влияние на стабильность компонентов

системы, что ограничивает масштабирование перовскитных солнечных элементов [2].

Известно, что структура перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  подвержена деградации при взаимодействии с окружающей средой. Выделяют три механизма разложения перовскитной структуры. Первый механизм разложения приводит к образованию  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{HI}$  и  $\text{PbI}_2$ . Так, авторы [3] описывают процесс гидролиза перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , при котором происходят не обратимые процессы разрушения структуры из-за высокой чувствительности к влаге. Процесс деградации приводит к образованию  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  и  $\text{HI}$ . Йодоводородная кислота  $\text{HI}$  в свою очередь в присутствии кислорода может восстанавливаться до  $\text{I}_2$  или разлагаться под действием УФ-излучения. Как следствие, происходит полное разложение перовскита до йодида свинца,

что проявляется в изменении цвета пленки перовскита от коричневого до желтого. При втором механизме разложение проходит через промежуточные гидратированные фазы, которые впоследствии окончательно разлагаются до  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  и  $\text{PbI}_2$ . В [4] описано разложение перовскита через промежуточные гидратированные фазы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которые имеют кристаллические структуры, отличающиеся от  $\text{PbI}_2$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Также было выдвинуто предположение, что процесс деградации начинается с самого перовскита, а не с кислотно-основной реакции катионов  $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . В [5] рассмотрены различные реакции  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  с водой. Третий механизм разложения перовскита возможен в случае, если  $\text{PbI}_2$  или  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  реагируют с другими компонентами системы [3, 6].

Процесс деградации органической части в перовскитной структуре происходит не только под влиянием влаги, но и под действием УФ-излучения. Свет может вызвать миграцию ионов, сегregationацию галогенидов и деградацию перовскитных солнечных элементов, что приводит к проблемам со стабильностью структуры и с транспортными слоями.

Таким образом, перовскитная структура  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  нестабильна на воздухе, а также под действием ультрафиолетового и тепловых потоков [7–9]. Среди разрушительных факторов можно также отдельно выделить общую деградацию в условиях окружающей среды. Присутствующие в воздухе молекулы воды проникают самопроизвольно в кристаллическую решетку. Поэтому содержание влаги в материале играет ключевую роль в устойчивости перовскита. Целью настоящей работы было отследить с помощью рентгеновской дифракции изменение кристаллической структуры при деградации гибридных перовскитных пленок  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , находящихся на воздухе в нормальных условиях. Характерные времена деградации пленок оценивали первоначально по изменению спектров поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях (УФ–Вид). Процесс деградации также отслеживали по данным ИК-спектроскопии.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

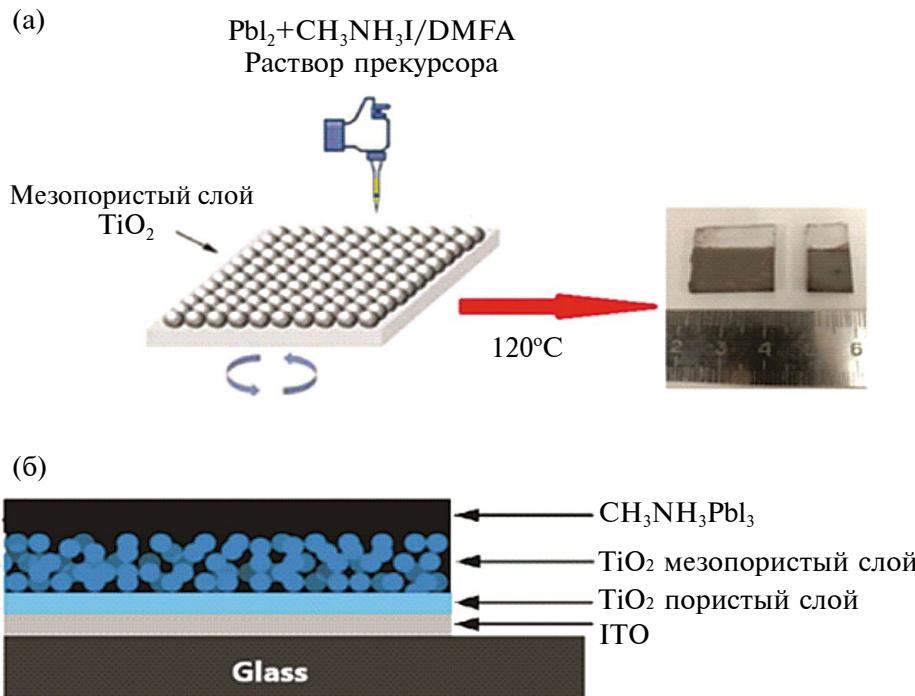
Для формирования серии тонкопленочных структур состава  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  использовали соли метиламмоний йодид  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  (чистота 98%), FOMaterials (Россия), йодид свинца (II)  $\text{PbI}_2$  (чистота 99%) и растворитель N-N-диметилформамид  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$  (DMFA) (чистота 99%), Sigma-Aldrich.

Исходно готовили раствор смеси прекурсоров  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  и  $\text{PbI}_2$  в  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ . Концентрация каждой соли в растворе составляла 1 М. Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке при 70°C в течение 6 ч. Синтез проводили на основе [10, 11]. Подложки стекло/ITO (оксид олова–индия) предварительно очищали в ультразвуковой ванне с помощью моющего средства Hellmanex III, затем последовательно промывали в дистиллированной воде и изопропиловом спирте по 15 мин при 70°C. После была проведена ионная очистка поверхности в плазме при низком давлении в течение 5 мин. На очищенные подложки стекло/ITO был нанесен тонкий блокирующий слой диоксида титана  $\text{TiO}_2$  с помощью центрифугирования со скоростью 4000 об./мин в течение 30 с. Затем этим же методом наносили мезопористый слой диоксида титана  $\text{TiO}_2$  в течение 30 с при 6000 об./мин. Перовскитную пленку  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  наносили одностадийным методом (рис. 1). Раствор прекурсора (20–25 мкл) наносили на неподвижную подложку, а затем врашали последовательно со скоростями 500 и 2000 об./мин в течение 10 с, 5000 об./мин в течение 20 с и после отжигали при 65°C (1 мин) и 120°C (20 мин) до образования структуры перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Свежеприготовленные пленки  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  герметично упаковывали в вакуумные алюминиевые пакеты для предотвращения прямого контакта с влагой и УФ-излучением. Далее эксперименты проводили при нормальных условиях. Для исследования деградации пленок на воздухе использовали три одинаковые тонкопленочные структуры состава  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  на подложке стекло/ITO/TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub> (мезопористый слой диоксида титана).

Фазовый состав синтезированных пленок  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на порошковом дифрактометре Empyrean (PANalitical) в ЛНФ ОИЯИ (медное излучение, геометрия Брегга–Брентано). Анализ тонкой пленки на подложке методом ИК-фурье-спектроскопии (FTIR – Fourier-transform infrared spectroscopy – инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье) осуществляли с использованием прибора Shimadzu IRAffinity-1 с приставкой однократного полного отражения MIRacle 10. Спектр пропускания записывали в диапазоне длин волн 600–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Спектры поглощения УФ–Вид тонких пленок  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  были получены с использованием абсорбционного спектрофотометра СПЕКС в диапазоне длин волн 290–1100 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перовскитная пленка  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , полученная одностадийным методом, полупрозрачная;



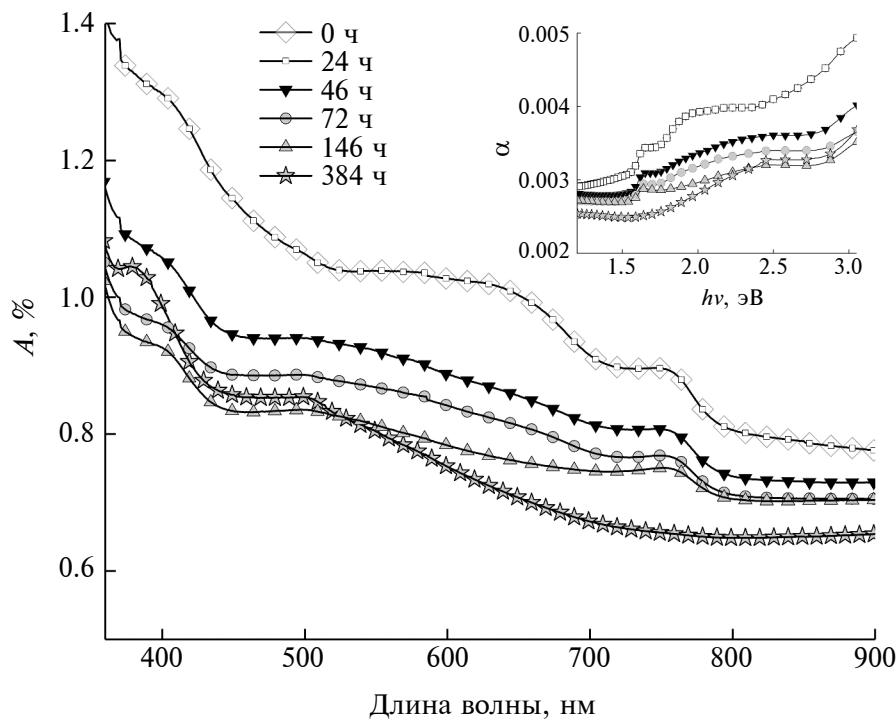
**Рис. 1.** Схематическое представление одностадийного синтеза перовскитной пленки  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (а) и архитектуры ячейки перовскитного солнечного элемента (б).

наличие точечных отверстий приводит к низкому поглощению [12–14]. На рис. 2 представлено изменение УФ–Вид-спектра поглощения тонкой пленкой  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  на подложке стекло/ITO/ $/\text{TiO}_2/\text{mp-TiO}_2$  при деградации на воздухе. Исходный спектр поглощения демонстрирует очень широкий спектральный отклик в видимой области 700–800 нм, где наблюдается резкий спад, характерный для прямозонного полупроводника с шириной запрещенной зоны 1.45 эВ. Этот переход соответствует переходу электрона йода с 5p-орбитали на пустые 6p-орбитали свинца, т.е. переходу электрона из верхней валентной зоны в зону проводимости [14, 15]. В течение первых 24 ч нахождения на воздухе спектр сохраняется по сравнению со свежеприготовленной пленкой. После 384 ч нахождения пленки на воздухе исчезает край поглощения в области 700–800 нм и появляется новый край поглощения в области 480–500 нм, который можно отнести к краю поглощения  $\text{PbI}_2$  [16].

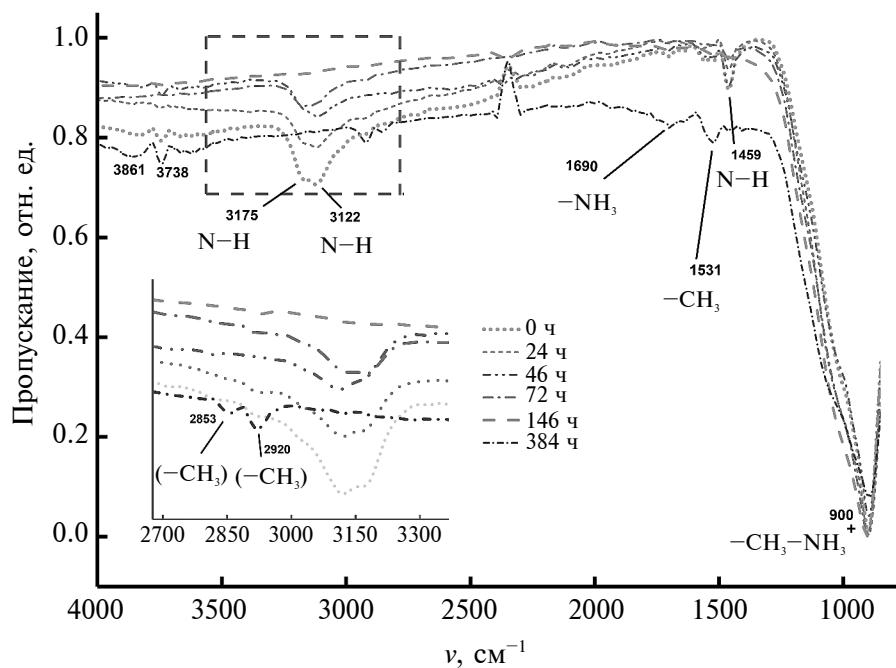
С использованием ИК-спектроскопии было исследовано потенциальное изменение органического катиона метиламмония  $\text{MA}^+$  в процессе деградации тонкой пленки  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . На рис. 3 показаны ИК-спектры этой пленки на подложке стекло/ITO/ $/\text{TiO}_2/\text{mp-TiO}_2$  до и после деградации. Были установлены группы  $\text{MA}^+$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,

которые указывают на перовскитную структуру  $\text{MAPbI}_3$ . Полученные пики хорошо согласуются с [17–20]. Пик, расположенный в области  $900 \text{ cm}^{-1}$ , был отнесен к метильной функциональной группе  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  [16, 20]. В [21] пик поглощения при  $900 \text{ cm}^{-1}$  относят к растяжениям  $\text{Pb}-\text{I}-\text{N}$ . Пик около  $1459 \text{ cm}^{-1}$  относят к колебаниям  $\text{N}-\text{H}$  в группе  $-\text{NH}_3^+$ . Наблюдались два пика при  $3175$  и  $3122 \text{ cm}^{-1}$ , относящиеся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям  $\text{N}-\text{H}$  в группе  $-\text{NH}_3^+$  соответственно [16, 20]. Уменьшение полосы  $\text{N}-\text{H}$  в области  $1459$ ,  $3122$  и  $3175 \text{ cm}^{-1}$  указывает на механизм депротонирования аммониевой группы, который приводит к деградации пленки  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

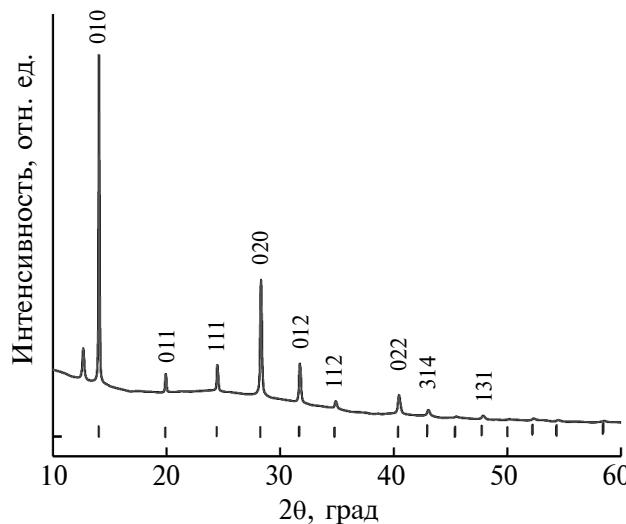
На дифрактограмме исходной пленки (рис. 4) можно видеть интенсивные дифракционные пики при углах  $2\theta$ :  $14.06^\circ$ ,  $28.25^\circ$ ,  $19.93^\circ$ ,  $24.42^\circ$ ,  $31.71^\circ$ ,  $34.77^\circ$ ,  $40.52^\circ$  и  $43.04^\circ$ , которые соответствуют отражениям  $010$ ,  $011$ ,  $111$ ,  $020$ ,  $012$ ,  $112$ ,  $022$  и  $314$  тетрагональной фазы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (пространственная группа  $P4mm$ , ICDD 98-025-0735). Параметры кристаллической решетки:  $a = 6.304 \pm 0.002$ ,  $c = 6.287 \pm 0.002 \text{ \AA}$ . Полученные методом РФА результаты хорошо согласуются с ранее опубликованными данными, например, в [22] (на рис. 4 отмечены вертикальными штрихами). Присутствие на дифрактограмме слабого



**Рис. 2.** Спектры поглощения УФ–Вид пленки  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  при разной длительности выдерживания в нормальных условиях. На вставке — зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  от энергии фотона в окрестности энергии, соответствующей ширине запрещенной зоны; а оценивали согласно [14] как  $\alpha = 2.302A/d$ , где  $d$  — расчетная толщина пленки ( $d = 600$  нм).



**Рис. 3.** Спектры FTIR пленки  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  на подложке стекло/ITO/TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub> при разной длительности выдерживания в нормальных условиях.



**Рис. 4.** Рентгеновская дифрактограмма исходной перовскитной пленки  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  с тетрагональной структурой (пр. гр.  $P4mm$  (№ 99)). Вертикальными штрихами под графиком обозначены интенсивные пики  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  из базы PDF (ICDD, 2015 98-025-0735) [22].

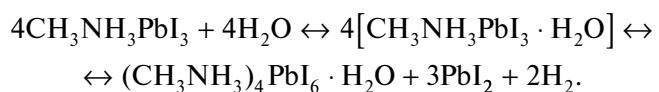
пика 001 при угле  $2\theta = 12.6^\circ$  свидетельствует о наличии в полученной пленке остаточной фазы  $\text{PbI}_2$ , которая не участвовала в формировании  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [23, 24]. Этот остаточный компонент  $\text{PbI}_2$ , как правило, приводит к деградации синтезированной пленки в процессе отжига, поскольку воздух и молекулы воды, содержащиеся в растворе, могут задерживаться в структуре пленки [25].

На рис. 5 показаны дифрактограммы приготовленной одностадийным методом перовскитной пленки  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , полученные через 0, 24, 46, 72, 146 и 384 ч нахождения в нормальных условиях. Пленка  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  находилась в помещении при  $T = 25^\circ\text{C}$  и влажности 64% в течение всего эксперимента. После 24 и 46 ч нахождения пленки на воздухе дифрактограмма не показала никаких изменений фазового состава пленки  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . После 72 ч появляется дифракционный максимум при  $2\theta = 8.2^\circ$ , который относится к моногидрату  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Это промежуточный продукт деградации перовскита на воздухе. Данное наблюдение хорошо согласуется с [26], где было показано образование бесцветного моногидрата метиламмония йодида свинца ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) из кристаллов MAPI в водном растворе при температуре ниже  $40^\circ\text{C}$ . Эта структура также была продемонстрирована в [27]. Аналогичные результаты были получены при измерении порошковой рентгеновской дифракции [28–31]. В [27, 31] было показано, что моногидрат  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  самопроизвольно деградирует на воздухе, что

приводит к разложению на водный MAPI и йодид свинца, которые являются конечными продуктами разложения. Это подтверждается увеличением при 146 ч интенсивности дифракционных максимумов (рис. 5), а значит, и объемной доли фазы  $\text{PbI}_2$  [32].

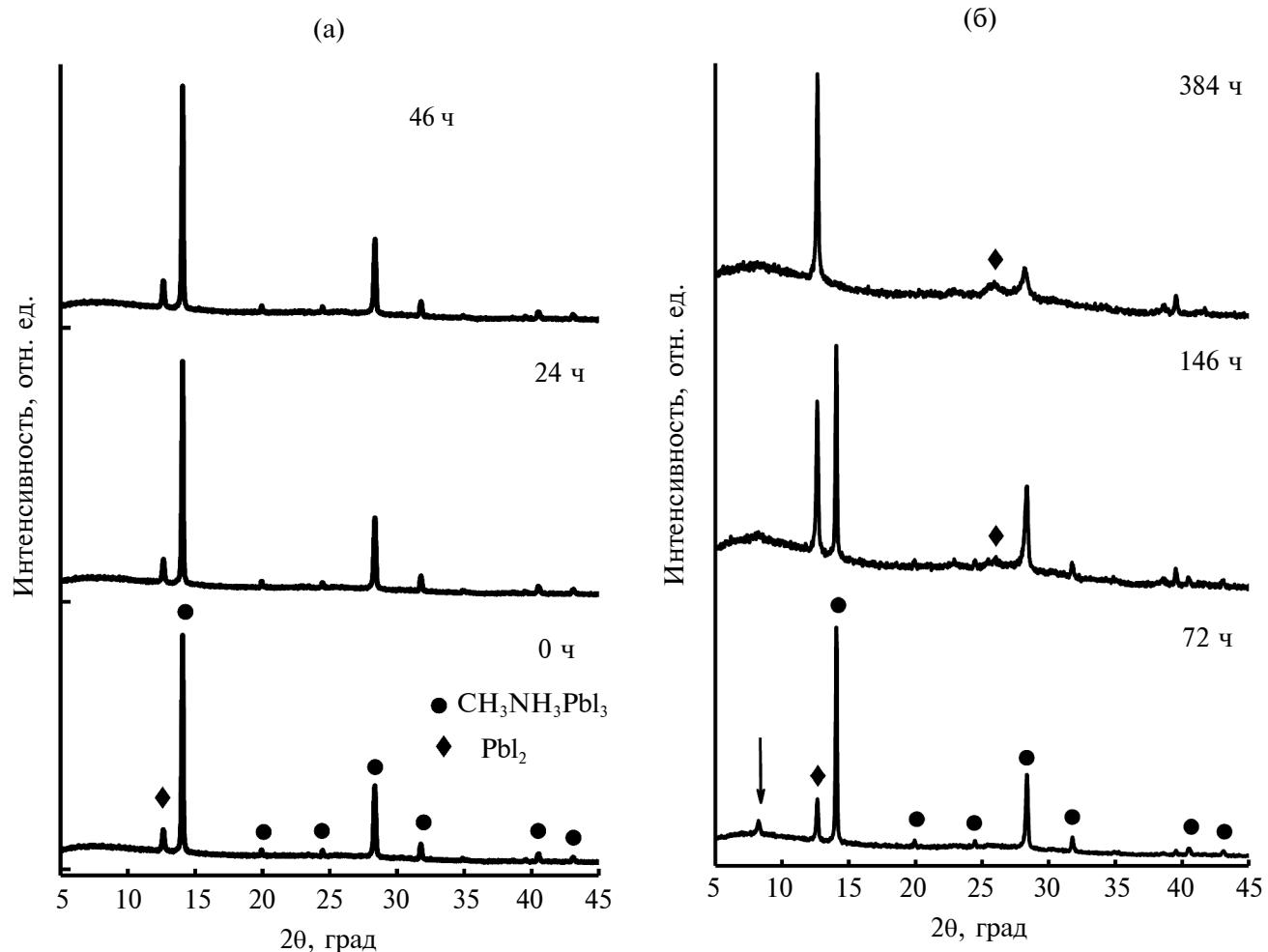
Также необходимо отметить, что интенсивность пика 010 фазы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , располагающегося в области малых углов, несколько падает при 146 ч. В конечном итоге он полностью исчезает на дифрактограмме образца, выдержанного в течение 384 ч. Отметим, что пик  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  при  $25.89^\circ$ , соответствующий большим толщинам анализируемого слоя, наблюдается на всех дифрактограммах. Это свидетельствует о том, что  $\text{PbI}_2$  образуется в виде тонкого поверхностного слоя, толщина которого постепенно растет с увеличением времени выдерживания, что подтверждают также рост интенсивности пика 001 и появление пика 002 при  $\sim 25^\circ$  фазы  $\text{PbI}_2$  [33]. Таким образом, данные РФА свидетельствуют о том, что деградация начинается с приповерхностного слоя пленки, т.е. имеет место постепенный переход из тетрагональной фазы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  в тригональную фазу  $\text{PbI}_2$  от поверхности вглубь пленки [34].

В результате проведенного эксперимента было показано, насколько соотносится порядок фазообразования с теми реакциями, которые приведены в разных источниках. По нашим наблюдениям, деградация пленки начинается с приповерхностного слоя, которая выражена следующими стехиометрическими уравнениями:



Ранее послойная деградация наблюдалась в [34], где авторы методом электронной микроскопии показали образование тонкого слоя  $\text{PbI}_2$  на поверхности пленки  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  после термической обработки.

Отметим, что в [35] было выдвинуто предположение, что реакция  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  с  $\text{H}_2\text{O}$  приводит не только к образованию  $\text{PbI}_2$ , но и к промежуточной гидратированной фазе типа  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При длительном нахождении во влажных условиях фаза  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  распадается на  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{PbI}_2$  и  $\text{H}_2$  [31]. Однако на этой стадии реакционные процессы при контакте с влажным воздухом весьма противоречивы, и необходимо более детальное изучение механизма реакции. В целом можно отметить, что процесс де-



**Рис. 5.** Рентгеновские дифрактограммы пленки  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  при разной длительности выдерживания в нормальных условиях на начальной стадии (а) и стадии деградации (б). Стрелкой на дифрактограмме при 72 ч отмечен пик промежуточной фазы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

гидратации перовскитной структуры обратимый, но в сложных соединениях он сопровождается малыми необратимыми изменениями вследствие фазовой сегрегации. Молекулы воды в перовските образуют достаточно прочные водородные связи с органическими катионами, вызывая структурную деформацию  $(\text{PbI}_6)^{4-}$  октаэдров, что в свою очередь ускоряет механизм депротонирования аммониевой группы и деградации самой структуры перовскита. Как только перовскит насыщается влагой, гидратация становится необратимой, и это влечет за собой необратимое разложение структуры на  $\text{PbI}_2$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  [6].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью РФА получена информация об изменении фазового состава пленок гибридного перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , находящихся в условиях окружающей среды. Показано, что перовскит

демонстрирует склонность к образованию сольватированных кристаллических структур при комнатной температуре за счет включения небольших полярных молекул. В процессе деградации пленок образуется моногидрат в виде промежуточной фазы. Также сделан вывод о послойной деградации пленок. Насколько этот процесс обратим, предстоит ответить в результате дальнейших структурных исследований.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа Т.В. Тропина и М.В. Авдеева поддержана Российским научным фондом (проект № 22-22-00281).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park N.-G., Zhu K. // Nat. Rev. Mater. 2020. V. 5. P. 333.  
<https://doi.org/10.1038/s41578-019-0176-2>
2. Niu G., Li W., Meng F., Wang L., Donga H., Qiu et al. Y. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 705.  
<https://doi.org/10.1039/C3TA13606J>
3. Niu G., Guo X., Wang L. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 8970.  
<https://doi.org/10.1039/C4TA04994B>
4. Ali N., Rauf S., Kong W., Ali S., Wang X., Khesro A., Yang C.P., Zhu B., Wu H. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2019. V. 109. P. 160.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.022>
5. Krishna B.G., Ghosh D.S., Tiwari S. // Sol. Energy 2021. V. 224. P. 1369.  
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.07.002>
6. Амасев Д.В., Козюхин С.А., Текшина Е.В., Казанский А.Г. // Учен. записки физ. фак-та Моск. ун-та 2018. № 3. С. 1830501.
7. Al Mamun A., Ava T.T., Byun H.R., Jeong H.J., Jeong M.S., Nguyen L., Gausin C., Namkoong G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. № 29. P. 19487.  
<https://doi.org/10.1039/C7CP03106H>
8. Al Mamun A., Mohammed Y., Ava T.T., Namkoong G., Elmustafa A.A. // Mater. Lett. 2018. V. 229. P. 167.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.06.126>
9. Messegee Z., Al Mamun, A., Ava T.T., Namkoong G., Abdel-Fattah T.M. // Mater. Lett. 2019. V. 236. P. 159.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.064>
10. Im J.H., Kim H.S., Park N.-G. // Appl. Mater. 2014. V. 2. № 8. P. 081510.  
<https://doi.org/10.1063/1.4891275>
11. Zelenyak T., Kinev V., Rezepov P., Korolik O., Mazanik A., Tivanov M., Doroshkevich N., Lavysh A., Gevorgyan V., Tameev A., Vannikov A., Turchenko V., Gladyshev P. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 498. № 1. P. 012012.  
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/498/1/012012>
12. Cohen B.E., Gamliel S., Etgar L. // Appl. Mater. 2014. V. 2. P. 081502.  
<https://doi.org/10.1063/1.4885548>
13. De Bastiani M., Innocenzo V.D., Stranks S.D., Snaith H.J., Petrozza A. // Appl. Mater. 2014. V. 2. P. 081509.  
<https://doi.org/10.1063/1.4889845>
14. Torres-Martínez D.Y., Millán M., Aguilar B., Navarro O. // Physica B. 2020. V. 585. P. 412081.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412081>
15. Xie J., Liu Y., Liu J., Lei L., Gao Q., Li J., Yang S. // J. Power Sources. 2015. V. 285. P. 349.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.114>
16. Abdelmageed G., Jewell L., Hellier K., Seymour L. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. № 23. P. 233905.  
<https://doi.org/10.1063/1.4967840>
17. Glaser T., Müller Ch., Sendner M. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2015. V. 6. № 15. P. 2913.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b01309>
18. Li Q., Li J., Zhang S., Yi C., Xu Z. // High Performance Polymers. 2018. V. 30. № 7. P. 847.  
<https://doi.org/10.1063/1.4943638>
19. Da Silva Filho J.M.C., Ermakov V.A., Marques F.C.M. // Sci. Rep. 2018. V. 8. № 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-19746-8>
20. Panneerselvam V., Salammal S.T., Chinnakutti K.K., Manidurai P. // Mater. Lett. 2019. V. 241. P. 140.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.01.069>
21. Mufti N., Laila I.K.R., Fuad A., Taufiq A., Sunaryono // Mater. Today: Proc. 2019. V. 17. P. 1627.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.192>
22. Stoumpos C.C., Malliakas C.D., Kanatzidis M.G. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 15. P. 9091.  
<https://doi.org/10.1021/ic401215x>
23. Hiraishi J., Tani K., Tamura T. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. № 1. P. 554.  
<https://doi.org/10.1063/1.438138>
24. Yi H., Zhu S., Zhao B., Jin Y., He Z., Chen B. // J. Cryst. Growth. 2007. V. 300. № 2. P. 448.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2006.10.226>
25. Del Angel-Olarre C., Moreno-García H., Palestino G. // Thin Solid Films. 2021. V. 717. P. 138438.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138438>
26. Poglitsch A., Weber D. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 6373.  
<https://doi.org/10.1063/1.453467>
27. Hao F., Stoumpos C.C., Liu Z., Liu Z., Chang R.P.H., Kanatzidis M.G. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 16411.  
<https://doi.org/10.1021/ja509245x>
28. Christians J.A., Herrera M.P.A., Kamat P.V. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 1530.  
<https://doi.org/10.1021/ja511132a>
29. Dhamaniya B.P., Chhillar P., Roose B., Dutta V., Pathak S.K. // ACS Appl. Mater. Int. 2019. V. 11. P. 22228.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b00831>
30. Li D., Bretschneider S.A., Bergmann V.W., Hermes I.M., Mars J., Klasen A., Lu H., Tremel W., Mezger M., Butt H.-J., Weber S.A.L., Berger R. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 6363.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00335>
31. Leguy A.M.A., Hu Y., Campoy-Quiles M., Alonso M.I., Weber O.J., Azarhoosh P., Van Schilfgaarde M., Weller M.T., Bein T., Nelson J., Docampo P., Barnes P.R.F. // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 3397.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00660>
32. Imler G.H., Li X., Xu B., Dobereiner G.E., Dai H.-L., Rao Y., Wayland B.B. // Chem. Comm. 2015. V. 51. № 56. P. 11290.  
<https://doi.org/10.1039/C5CC03741G>
33. Hea Y., Zhua S., Zhao B., Jin Y., He Z., Chen B. // J. Cryst. Growth 2007. V. 300. P. 448.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2006.10.226>
34. Fan Z., Xiao H., Wang Y., Zhao Z., Lin Z., Cheng H.-C., Lee S.-J., Wang G., Feng Z., Goddard III W.A., Huang Y., Duan X. // Joule 2017. V. 1. № 3. P. 548.  
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.08.005>
35. Masaki S., Masato K., Tetsuhiko M., Sugita T., Fujiseki T., Hara S., Kadowaki H., Murata D., Chikamatsu M., Fujiwara H. // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. P. 115501.  
<https://doi.org/10.1063/1.4943638>

## Study of Structural Stability of Thin Films of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Hybrid Perovskite under Ambient Conditions

T. Yu. Zelenyak<sup>1,\*</sup>, A. S. Doroshkevich<sup>1</sup>, V. V. Kriger<sup>1</sup>, T. N. Vershinina<sup>1</sup>, T. V. Tropin<sup>1</sup>,  
M. V. Avdeev<sup>1, 2, \*\*</sup>

<sup>1</sup>*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow Oblast, 141980 Russia*

<sup>2</sup>*State University Dubna, Dubna, Moscow Oblast, 141982 Russia*

\*e-mail: tatyana.zelenyak@bk.ru

\*\*e-mail: avd@nf.jinr.ru

Hybrid organic-inorganic perovskite materials are of current interest as promising light-harvesting materials for photovoltaics. However, the main problem of their industrial implementation is the stability in various temperature and humidity conditions. The change in the crystal structure of hybrid perovskite thin films under ambient conditions was studied using X-ray diffraction. In particular, during the degradation of films, the formation of a monohydrate as an intermediate phase was detected. Also, X-ray diffraction data indicated layer-by-layer degradation of the films.

**Keywords:** hybrid perovskite materials, solar cells, X-ray diffraction, crystal structure.