

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ПЕТРОСОВОЇ ГАННИ РУБЕНІВНИ

УДК 548.736.442.6, 549.252, 549.251, 544.015.4, 544.022.4, 544.225.22,
544.225.2, 544.72.023.2, 54.057, 544.021

ДИСЕРТАЦІЯ

НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ГІБРИДНИХ
3D ПЕРОВСЬКІТІВ З АЗИРИДИНІЄВИМ КАТІОНОМ

102 – Хімія

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ (Петросова Г.Р.)

Науковий керівник: Фрицький Ігор Олегович, член-кореспондент НАН
України, доктор хімічних наук, професор

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Петросова Г.Р. Напівпровідникові матеріали на основі гібридних 3D перовськітів з азиридинієвим катіоном. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеню доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія (10 – Природничі науки). Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, 2024.

Дисертація присвячена отриманню та дослідженню нових перовськітних матеріалів на основі азиридинієвого катіона. У роботі досліджено метал-галогенідні кубічні гібридні перовськіти з азиридинієвим катіоном різного складу, а саме свинець-галогенідні, олово-галогенідні та змішанометалатні азиридинієві перовськіти. Також в ході роботи було розроблено тонкі плівки на основі свинець-галогенідних перовськітів з азиридинієвим катіоном та досліджено їхні властивості.

У **першому розділі** наведено огляд літератури, в якому висвітлено методику вибору оптимального складу перовськітів (а саме – вибір катіону та металу), які у перспективі матимуть необхідні характеристики для застосування їх у фотовольтаїчних та оптоелектронних пристроях. Також у огляді літератури описано можливості застосування гібридних органічно-неорганічних перовськітів (ГОНП).

У **другому розділі** наведено експериментальні методики синтезу свинець-галогенідних, олово-галогенідних та змішанометалатних азиридинієвих перовськітів, а також методика створення тонких плівок на основі даних перовськітів. Також у даному розділі описано інструментальні методи дослідження, які використовувалися для вивчення властивостей даних гібридних перовськітів.

У **третьому розділі** описано синтез сполук на основі азиридинію, а саме гібридних перовськітів складу $(\text{AzrH})\text{PbHal}_3$ (де AzrH = азиридиній, Hal = Cl , Br або I). Високореактивний катіон азиридинію був стабілізований у тривимірних каркасах галогеніду свинцю і виявився достатньо малим органічним катіоном, аби сприяти утворенню напівпровідникових органічно-неорганічних матеріалів. Оптична ширина забороненої зони отриманих свинець-галогенідних перовськітів становить 2,99 eV (Cl), 2,27 eV (Br) і 1,52 eV (I), що робить дані сполуки придатними для їхнього застосування як напівпровідникових матеріалів.

У **четвертому розділі** описано синтез і властивості нових азиридинієвих 3D перовськітів на основі олова загального складу $(\text{AzrH})\text{SnHal}_3$ (де AzrH = азиридиній, Hal = Cl , Br або I), адже висока токсичність свинцю стимулює дослідження менш токсичних безсвинцевих аналогів. Всі отримані перовськіти зазнають температурноіндукованих кристалографічних фазових переходів за низьких температур. $(\text{AzrH})\text{SnBr}_3$ і $(\text{AzrH})\text{SnI}_3$ за кімнатної температури мають кубічну структуру, а при охолодженні переходять в орторомбічну фазу. $(\text{AzrH})\text{SnCl}_3$ за кімнатної температури має орторомбічну структуру, а внаслідок зменшення температури при двох послідовних переходах відбувається зниження симетрії у дві різні моноклінні фази. Проведені кристалографічні експерименти дозволили вперше отримати впорядковані структури катіона азиридинію. Вимірювання електронних спектрів даних перовськітів методом УФ-видимої спектроскопії показало, що сполуки $(\text{AzrH})\text{SnHal}_3$ демонструють поглинання, характерне для напівпровідних матеріалів. За даними вимірювання оптичної ширини забороненої зони отриманих сполук методом Тауца було встановлено, що вона становить 3,48 eV (Cl), 2,46 eV (Br) та 1,54 eV (I). Таким чином, отримані сполуки утворюють нову групу тривимірних напівпровідникових безсвинцевих перовськітів, які можуть розширити

спектр матеріалів, придатних для застосування у фотовольтаїці та оптоелектроніці.

У п'ятому розділі описано синтез і властивості змішанометалатних (Pb-Sn) бромідних перовськітів на основі катіона азиридинію загального складу $(\text{AzrH})\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$. Дані перовськіти кристалізуються в просторовій групі $R\bar{3}m$ за кімнатної температури зі збереженням їх 3D-структури. Отримані сполуки характеризуються фазовими переходами, які визначаються співвідношенням металів в отриманих перовськітах. За допомогою монокристалного рентгеноструктурного аналізу встановлено, що для змішанометалатних перовськітів є характерним зниження симетрії кристалічної структури. Для сполуки складу $(\text{AzrH})\text{Pb}_{0.84}\text{Sn}_{0.16}\text{Br}_3$ спостерігалось утворення низькотемпературної фази тригональної симетрії. Оптична ширина забороненої зони в отриманих змішанометалатних гібридних перовськітах змінюється нелінійно із мінімальним значенням 1,96 eV для сполуки складу $(\text{AzrH})\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Br}_3$. Ці результати показують перспективу підходу змішування Pb та Sn для мінімізації ширини забороненої зони, що може бути використано при виготовленні таких оптоелектронних пристроїв як світловипромінювальні діоди.

Набір відомих 3D гібридних органічно-неорганічних перовськітів (ГОНП), з яких були отримані тонкі плівки, на сьогоднішній день є дуже обмеженим. У шостому розділі запропоновано методики отримання тонких плівок на основі сполук $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ і $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ (AzrH = азиридиній) шляхом нанесення їх з розчинів із використанням антирозчинника. Розроблена методика дозволяє отримувати тонкі плівки, які зберігають кристалічну структуру перовськіту до 60°C, що було підтверджено вимірюваннями методом рентгенівської дифракції. Вимірювання спектрів поглинання та фотолюмінесценції показали, що ці бром- та хлорвмісні азиридинієві перовськіти утворюють напівпровідникові тонкі плівки з

оптичною шириною забороненої зони 2,40 та 3,20 eV і характеризуються фотолюмінесценцією при 545 та 407 нм, відповідно. Тонкі плівки (AzrH)PbBr₃ демонструють підвищене значення зсуву Стокса при кімнатній температурі (до 80 meV), що робить даний матеріал перспективним для застосувань, в яких необхідно уникати повторного поглинання. За допомогою методів ультрафіолетової фотоелектронної та інверсійної фотоемісійної спектроскопії було встановлено положення енергетичних рівнів, які добре узгоджуються з розрахунками за теорією функціонала густини. Одержані тонкі плівки галогенідних перовськітів на основі азиридинію є перспективним напівпровідниковим матеріалом, придатних для застосування як для виготовлення сонячних елементів, так і для виготовлення світловипромінювальних діодів.

Ключові слова: гібридні галогенідні перовськіти, катіон азиридинію, тонкі плівки, напівпровідники, оптична ширина забороненої зони, фотолюмінесценція, SEM, DFT-розрахунки, кристалічна структура, фазовий склад, рентгенодифракційний аналіз, фазові переходи, оптичні властивості, фотовольтаїка, оптоелектроніка.

SUMMARY

Petrosova H.R. Semiconductor materials based on hybrid 3D perovskites with aziridinium cation. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for scientific degree of Doctor of Philosophy in Chemistry (specialty 102 – Chemistry, 10 – Natural Sciences). – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2024.

This thesis is focused on the synthesis and characterization of novel perovskite materials based on the aziridinium cation. In this work, the cubic hybrid perovskites with aziridinium cation with various metals, namely lead-halide aziridinium perovskites, tin-halide aziridinium perovskites and mixed-metals aziridinium perovskites, were investigated. Additionally, thin films derived from lead-halide aziridinium perovskites were fabricated, and their morphological and functional properties were systematically analyzed.

The **first chapter** presents a literature review that highlights the methodology for selecting the optimal composition of perovskite (namely, the choosing of cation and metal), which potentially will have the desired properties for their application in photovoltaic and optoelectronic devices. The literature review also describes the possibilities for the application of hybrid organic-inorganic perovskites (HOIPs).

In the **second chapter**, we present experimental methods for the synthesis of Pb- and Sn-containing aziridinium perovskites, as well as the fabrication method for thin films from these perovskites. This chapter also describes the instrumental methods used to study the properties of these hybrid perovskites.

The **third chapter** describes the synthesis of the first aziridinium-based compounds, namely hybrid perovskites (AzrH)PbHal₃ (where AzrH = aziridinium, Hal = Cl, Br, or I). These perovskites crystallize in the $Pm\bar{3}m$ space group at room temperature. In these structures, the highly reactive aziridinium cation was stabilized within a three-dimensional lead-halide framework, demonstrating that this small organic cation effectively promote the formation of semiconducting organic-inorganic hybrid perovskites. The optical band gap of the obtained lead-halide perovskites is 2.99 eV (Cl), 2.27 eV (Br), and 1.52 eV (I), which makes these compounds suitable for using them as semiconductor materials.

The **fourth chapter** describes the synthesis and properties of new aziridinium 3D tin-based perovskites of the general composition (AzrH)SnHal₃ (where AzrH = aziridinium, Hal = Cl, Br, or I), since the high toxicity of lead stimulates the investigation of less toxic lead-free analogs. All of the obtained perovskites undergo temperature-induced crystallographic phase transitions at low temperatures. Compounds (AzrH)SnBr₃ and (AzrH)SnI₃ crystallize in a cubic phase at room temperature, transitioning to an orthorhombic structure upon cooling. In contrast, (AzrH)SnCl₃ is orthorhombic at ambient temperature and undergoes two successive phase changes, adopting two distinct monoclinic phases. Crystallographic analysis enabled the precise determination of the aziridinium cation's ordered structures for the first time. UV-visible spectroscopy indicates that (AzrH)SnHal₃ perovskites exhibit absorption, which is typical for semiconducting materials. According to the measurement of the optical band gap of the obtained compounds by the Tauc method, it was found to be 3.48 eV (Cl), 2.46 eV (Br), and 1.54 eV (I). Thus, these compounds represent a novel class of 3D semiconducting lead-free perovskites, broadening the range of materials suitable for photovoltaic and optoelectronic applications.

The **fifth chapter** presents the synthesis and characterization of mixed-metal (Pb-Sn) bromide perovskites based on the aziridinium cation, with general formula

(AzrH)Pb_xSn_{1-x}Br₃. These perovskites crystallize in the $Pm\bar{3}m$ space group at room temperature, preserving their three-dimensional structure. The obtained compounds are characterized by phase transitions, which are determined by the ratio of metals in the obtained perovskites. Using single-crystal X-ray diffraction analysis, it was found that mixed-metal perovskites are characterized by a decrease in the symmetry of the crystal structure. A low-temperature structure in the $R\bar{3}m$ space group was successfully identified for the perovskite (AzrH)Pb_{0.84}Sn_{0.16}Br₃. The optical band gap in the obtained mixed-metal hybrid perovskites changes non-linearly with a minimum value of 1.96 eV for the compound (AzrH)Pb_{0.5}Sn_{0.5}Br₃. These results show the prospect of the approach of mixing Pb and Sn to minimize the band gap, which can be used in the production of optoelectronic devices such as light-emitting diodes.

For today, the range of known 3D hybrid organic-inorganic perovskites that have been used to produce thin films is very limited. In the **sixth chapter**, we describe a method for producing previously unattainable thin films of (AzrH)PbBr₃ and (AzrH)PbCl₃ (AzrH = aziridinium) via solution deposition, expanding the range of functional halide perovskite thin films. The developed technique enables the formation of thin films that retain their crystalline perovskite structure up to 60°C, as confirmed by X-ray diffraction measurements. UV-visible absorption and photoluminescence studies revealed that these bromide- and chloride-containing aziridinium perovskites form semiconducting thin films with optical band gaps of 2.40 and 3.20 eV, emitting at 545 and 407 nm, respectively. Notably, the (AzrH)PbBr₃ thin films exhibit an increased Stokes shift at room temperature (up to 80 meV), making this material promising for applications where re-absorption must be minimized. Using the methods of ultraviolet photoelectron and inversion photoelectron spectroscopy, the positions of energy levels were determined, which are in good agreement with calculations based on the density functional theory. This chapter highlights the potential of aziridinium-based perovskite thin films for

their semiconducting properties, expanding the range of perovskites suitable for optoelectronic applications.

Keywords: hybrid halide perovskites, aziridinium cation, thin films, semiconductors, optical band gap, photoluminescence, Stokes shift, DFT calculations, crystal structure, PXRD, SEM, X-ray diffraction, phase transitions, optical properties, photovoltaic and optoelectronic application.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Статті у журналах, що входять до Scopus та Web of Science

1. **Petrosova H.R.** Aziridinium cation templating 3D lead halide hybrid perovskites / H. R. Petrosova, O. I. Kucheriv, S. Shova, I. A. Gural'skiy // Chem. Commun. – 2022. – Vol. 58. – P. 5745–5748. (*Особистий внесок: планування експерименту, отримання та дослідження азиридинієвих перовськітів з різними галогенами, обробка експериментальних даних*). (Q1)
2. Kucheriv O.I. Lead-free 3D hybrid perovskites based on an aziridinium cation / Kucheriv O.I., Sirenko V.Y., **Petrosova H.R.**, Pavlenko V.A., Shova S., Gural'skiy I.A. // Inorg. Chem. Front. – 2023. – Vol. 10. – P. 6953-6963. (*Особистий внесок: планування експерименту, отримання та дослідження безсвинцевих азиридинієвих перовськітів з різними галогенами, проведення інструментальних досліджень*). (Q1)
3. **Petrosova H.R.** Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of 2-iodoethylammonium iodide – a subproduct upon perovskite synthesis / Hanna R. Petrosova, Dina D. Naumova, Irina A. Golenya, Ildiko Buta and Il'ya A. Gural'skiy // Acta Crystallographica Section E. – 2024. – E80. – p. 1226–1229. (*Особистий внесок: планування експерименту, вирощування монокристалів*). (Q3)

Тези доповідей на конференціях

1. **Петросова Г.Р.** Тривимірні плюмбум-галогенідні гібридні перовськіти з азиридиновим катіоном / Петросова Г.Р., Кучерів О.І., Фрицький І.О., Шова С., Гуральський І.О. // IX Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Об'єднані наукою: перспективи міждисциплінарних досліджень». – Київ, 2022. – С. 147–148.

2. **Петросова Г.Р.** Кубічні гібридні перовськіти з азиридиновим катіоном як перспективні напівпровідникові матеріали / Петросова Г.Р., Кучерів О.І., Фрицький І.О., Шова С., Гуральський І.О. // XV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2023» (ХКЧ'23). – Харків, 2023. – С. 38–39.
3. **Петросова Г.Р.** Плюмбум-галогенідні перовськіти з азиридиновим катіоном як перспективні функціональні матеріали / Петросова Г.Р., Кучерів О.І., Фрицький І.О., Шова С., Гуральський І.О. // XXIV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 2023. – С. 142.
4. **Petrosova H.R.** Aziridinium cation templating 3D hybrid perovskites / Petrosova H.R., Kucheriv O.I., Sirenko V.Y., Semenikhin O.A., Shova S., Haleliuk D.A., Gural'skiy I.A. // Materials for Sustainable Development Conference (MATSUS23). – Torremolinos, Spain, 2023. – P. 338.
5. **Петросова Г.Р.** Тонкі плівки на основі азиридиній плюмбум галогенідних перовськітів / Петросова Г.Р., Кучерів О.І., Сіренко В.Ю., Фрицький І.О., Олтхоф С., Гуральський І.О. // XXV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 2024. – С. 178.
6. **Petrosova H.R.** Optical Band Gap Tuning in Mixed B-site and X-site Aziridinium Perovskites / Hanna Petrosova, Olesia Kucheriv, Dmytro Galeluk, Sergiu Shova, Il'ya Gural'skiy // 25th Symposium on Photonics And Optics SPO 2024. – Kyiv, 2024.
7. **Петросова Г.Р.** Гібридні 3D перовськіти з азиридинієвим катіоном та напівпровідникові матеріали на їхній основі / Петросова Г.Р., Кучерів О.І., Сіренко В.Ю., Семеніхін О.А., Галелюк Д.А., Фрицький І.О., Шова С., Гуральський І.О. // XI Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Об'єднані наукою: перспективи міждисциплінарних досліджень». – Київ, 2024. – С. 228 – 229.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	15
ВСТУП	17
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	23
1.1 Загальні відомості про гібридні перовськіти.....	23
1.2 Вибір катіону для дизайну гібридних перовскітів	24
1.2.1 Дослідження існуючих катіонів для утворення 3D каркасу.....	26
1.2.2 Можливість використання азиридинієвого катіону	27
1.3 Вибір металу	28
1.3.1 Pb-вмісні ГОНП.....	29
1.3.2 Безсвинцеві ГОНП	31
1.3.3 Змішанометалатні ГОНП.....	32
1.4 Застосування ГОНП	33
1.4.1 Тонкі плівки на основі ГОНП.	35
1.4.2 Оптоелектронні конструкції на основі ГОНП.....	40
1.4.3 Актуальні виклики у використанні приладів на основі ГОНП	47
1.5 Висновки до огляду літератури.....	50
1.6 Постановка задач	51
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	53
2.1 Синтез досліджуваних зразків.....	53
2.1.1 Реагенти.....	53
2.1.2 Синтез перовскітів з азиридинієвим катіоном	53
2.2 Інструментальні методи дослідження	58
2.2.1 Рентгенівська дифракція (SCXRD, PXRD, XRD)	58
2.2.2 Диференційна скануюча калориметрія.....	59

	13
2.2.3	Спектроскопічні методи дослідження 59
2.2.4	Методи дослідження тонких плівок..... 60
2.2.5	DFT-розрахунки. 61
РОЗДІЛ 3. СВИНЕЦЬ-ГАЛОГЕНІДНІ ГІБРИДНІ ПЕРОВСЬКІТИ З	
АЗИРИДИНІЄВИМ КАТІОНОМ..... 62	
3.1	Структурні особливості свинець-галогенідних гібридних перовськітів (AzrH)PbHal ₃ (Hal = Cl, Br, I)..... 62
3.2	Оптичні характеристики свинець-галогенідних гібридних перовськітів (AzrH)PbHal ₃ (Hal = Cl, Br, I) 68
3.3	Зонна структура гібридних свинець-галогенідних гібридних перовськітів (AzrH)PbHal ₃ 69
3.4	Короткі висновки до розділу 3 71
РОЗДІЛ 4. БЕЗСВИНЦЕВІ ГІБРИДНІ ГАЛОГЕНІДНІ ПЕРОВСЬКІТИ З	
АЗИРИДИНІЄВИМ КАТІОНОМ..... 73	
4.1	Дослідження фазових переходів у олово-галогенідних гібридних перовськітах (AzrH)SnHal ₃ (Hal = Cl, Br, I) 75
4.2	Структурні особливості олово-галогенідних гібридних перовськітів (AzrH)SnHal ₃ (Hal = Cl, Br, I)..... 77
4.3	Оптичні характеристики олово-галогенідних гібридних перовськітів (AzrH)SnHal ₃ (Hal = Cl, Br, I)..... 90
4.4	Короткі висновки до розділу 4. 93
РОЗДІЛ 5. ЗМІШАНОМЕТАЛАТНІ ПЕРОВСЬКІТИ З АЗИРИДИНІЄВИМ	
КАТІОНОМ 94	
5.1	Дослідження структури змішанометалатних (Pb-Sn) бромідних перовськітів з азиридинієвим катіоном (AzrH)Pb _x Sn _{1-x} Br ₃ 94
5.2	Дослідження фазових переходів у змішанометалатних (Pb-Sn) бромідних перовськітах з азиридинієвим катіоном (AzrH)Pb _x Sn _{1-x} Br ₃ 99

5.3	Дослідження оптичних властивостей змішанометалатних (Pb-Sn) бромідних перовськітів з азиридинієвим катіоном $(\text{AzrH})\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$	101
5.4	Короткі висновки до розділу 5	104
РОЗДІЛ 6. ТОНКІ ПЛІВКИ НА ОСНОВІ АЗИРИДИНІЙ СВИНЕЦЬ-ГАЛОГЕНІДНИХ ПЕРОВСЬКІТІВ		105
6.1	Дослідження поверхні тонких плівок методом скануючої електронної спектроскопії (SEM)	106
6.2	Дослідження фазового складу тонких плівок методом рентгенівської дифракції	109
6.3	Дослідження електронних спектрів поглинання та визначення оптичної ширини забороненої зони	111
6.4	Дослідження фотолюмінесценції тонких плівок.....	114
6.5	Дослідження фотоелектронних спектрів тонких плівок	119
6.5.1	Дослідження методом ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії (УФС) та інверсійної фотоемісійної спектроскопії (IPES)	119
6.5.2	Дослідження методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії	121
6.6	Короткі висновки до розділу 6	122
ВИСНОВКИ.....		124
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....		127
ДОДАТКИ.....		154

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГОНП – гібридні органічно-неорганічні перовськіти

PSC – сонячні елементи на основі перовскітів

AzrH – азиридиній

MA – метиламоній

FA – формамідиній

MP – метилфосфоній

Hal – галогени (Cl, Br або I)

PXRD – порошкова рентгенівська дифракція

ІЧ – інфрачервоний

УФ – ультрафіолетовий

ATR – послаблене повне відбиття

ДМФ – диметилформамід

ДМСО – диметилсульфоксид

GBL – γ -бутиролактон

ІТО – оксид індію - олова

УФС – ультрафіолетова фотоелектронна спектроскопія

РФС – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

IPES – інверсійна фотоемісійна спектроскопія

ФЛ – фотолюмінесценція

ШЗЗ – ширина забороненої зони

E_g – величина ширини забороненої зони

FWHM – ширина на піввисоті

МКО – Міжнародна комісія з освітленості

NTSC – національний комітет з телевізійних стандартів

ЧК – чистота кольору

ВЗ – валентна зона

ЗП – зона провідності

DOS – густина станів

E_f – енергія Фермі

IE – енергія іонізації

EA – спорідненість до електрона

W_f – робоча функція

УФ-вид – ультрафіолетова та видима спектроскопія

Умовні позначення зразків:

SnCl – зразок перовськіту $(\text{AzrH})\text{SnCl}_3$

SnBr – зразок перовськіту $(\text{AzrH})\text{SnBr}_3$

SnI – зразок перовськіту $(\text{AzrH})\text{SnI}_3$

Br50 – зразок тонкої плівки перовськіту $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$, витриманої при температурі 50°C протягом 10 хвилин

Br60 – зразок тонкої плівки перовськіту $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$, витриманої при температурі 60°C протягом 10 хвилин

Br85 – зразок тонкої плівки перовськіту $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$, витриманої при температурі 85°C протягом 10 хвилин

BrNA – зразок тонкої плівки перовськіту $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ без прогріву

Cl50 – зразок тонкої плівки перовськіту $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$, витриманої при температурі 50°C протягом 10 хвилин

Cl60 – зразок тонкої плівки перовськіту $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$, витриманої при температурі 60°C протягом 10 хвилин

Cl85 – зразок тонкої плівки перовськіту $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$, витриманої при температурі 85°C протягом 10 хвилин

ClNA – зразок тонкої плівки перовськіту $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ без прогріву

ВСТУП

Актуальність теми

На сьогоднішній день гібридні галогенідні перовськіти є одним із найперспективніших класів речовин для застосування у якості активних напівпровідникових шарів у фотовольтаїчних та оптоелектронних пристроях. За останні десятиліття частка використання відновлюваних джерел енергії у світі зростає, і особливо швидко розвивається саме сонячна енергетика. Крім того, технології освітлення за допомогою світловипромінювальних діодів також займають провідні позиції на ринку завдяки високій енергоефективності та довговічності, що додатково підкреслює актуальність розробки нових напівпровідникових матеріалів, придатних для виготовлення даних пристроїв.

Особлива увага в дослідженнях останніх років була сфокусована на гібридних перовськітах на основі маленьких органічних катіонів, здатних утворювати тривимірний каркас. Кількість таких катіонів є досить обмеженою, найбільш широко дослідженими серед гібридних органічно-неорганічних перовськітів на сьогоднішній день є матеріали на основі метиламонію (MA) та формаїдинію (FA). Альтернативою даним катіонам може стати катіон азиридинію, який, завдяки невеликому розміру, здатний стабілізувати тривимірну перовськітну решітку. Використання підходу змішування металів у перовськітних структурах (наприклад, Pb-Sn) дозволяє зменшити ширину забороненої зони перовськітів, що розширює їхні можливості застосування в оптоелектроніці, включаючи світловипромінювальні діоди, фотодетектори та інші пристрої.

Таким чином, дослідження нових тривимірних перовськітів на основі азиридинію є надзвичайно актуальним напрямом, який сприятиме подальшому розвитку високоефективних і стабільних напівпровідникових

матеріалів, які у застосуванні можуть конкурувати з традиційними напівпровідниками.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана в рамках тем наукових досліджень хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка: тема № 24БФ037-01М (0124U001306), тема № 24БФ037-02 (0124U001485) і проєкт 24ДФ037-03Н (60 – 2024). Також робота виконана у рамках міжнародних проєктів: «Cologne International Forum Innovative Tandem Collaborations» (Німеччина, 2023-2024 р.) та EURIZON H2020 European Commission «Remote Research Grants for Ukrainian Researchers» (2024-2025 р.).

Мета і завдання дослідження

У даній роботі було поставлено за мету розробити нові перовськітні матеріали з напівпровідниковими властивостями для подальшого використання їх у фотовольтаїчних та оптоелектронних пристроях. Для досягнення поставленої мети необхідним є вирішення наступних задач:

- Підібрати органічний катіон для утворення тривимірного перовськіту із напівпровідниковими властивостями;
- Дослідити властивості гібридних перовськітів з різними аніонами галогенів та катіонами металів;
- Знайти оптимальний склад перовськітів для створення найбільш ефективних і стабільних матеріалів на їхній основі;
- Дослідити особливості структури отриманих перовськітів та їхні оптичні властивості;
- Отримати тонкі плівки на основі найстабільніших азиридинієвих перовськітів та дослідити їхні властивості.

Об'єкт дослідження: (1) свинець-галогенідні гібридні перовськіти з азиридинієвим катіоном; (2) олово-галогенідні гібридні перовськіти з азиридинієвим катіоном; (3) змішанометалатні гібридні перовськіти з азиридинієвим катіоном; (4) тонкі плівки на основі свинець-галогенідних перовськітів з азиридинієвим катіоном.

Предмет дослідження: кристалічні структури та оптичні властивості гібридних перовськітів з азиридинієвим катіоном та матеріалів на їхній основі.

Методи дослідження

Монокристальний рентгеноструктурний аналіз (для встановлення структури отриманих речовин); порошковий рентгеноструктурний аналіз (для встановлення структури нових речовин та перевірки фазового складу отриманих перовськітів); диференційна скануюча калориметрія (для встановлення наявності фазових переходів у отриманих перовськітах та вивчення їхніх термодинамічних характеристик); УФ-видима спектроскопія (для встановлення оптичної ширини забороненої зони); інфрачервона (ІЧ) спектроскопія; термогравіметричний аналіз; фотолюмінесценція; ультрафіолетова фотоелектронна спектроскопія (УФС), інверсійна фотоемісійна спектроскопія (IPES) – для визначення абсолютного значення ширини забороненої зони; рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС); скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) – для дослідження поверхні отриманих тонких плівок перовськітів; профілометрія (для визначення товщини тонких плівок); DFT-розрахунки.

Наукова новизна отриманих результатів

Наукова новизна проведеного дослідження полягає у тому, що було вперше синтезовано гібридні перовськіти на основі катіона азиридинію з галогенідами свинцю та олова, які мають тривимірну структуру

неорганічного каркасу. Отримані матеріали мають керовану ширину забороненої зони, яка може бути змінена шляхом варіювання співвідношення металів. Вперше вдалося зафіксувати низькотемпературні фазові переходи у цих перовськітах, при цьому температура фазових переходів залежить від складу матеріалу. Встановлено можливість отримання тонких плівок азиридинієвих перовскітів методом нанесення з розчинів. Дослідження оптичних властивостей тонких плівок на основі азиридинієвмісних перовскітів показало, що дані матеріали є придатними для використання їх у якості перовскітного шару для створення функціональних напівпровідникових пристроїв на їхній основі.

Практичне значення отриманих результатів

У роботі описано нові гібридні галогенідні перовскіти на основі азиридинієвого катіону, які, завдяки своїм перспективним напівпровідниковим властивостям, можуть знайти застосування у виробництві ефективних світловипромінювальних діодів, сонячних елементів і навіть елементів пам'яті нового покоління. Завдяки контрольованим змінам у складі даних перовскітів можна регулювати їхню ширину забороненої зони, що є надзвичайно важливим для оптоелектронних застосувань.

Особистий внесок здобувача

Основний обсяг експериментальних досліджень, аналіз та інтерпретація одержаних результатів виконані здобувачем особисто. Постановка задач та обговорення результатів проведені спільно з науковим керівником член-кор., д.х.н., проф. Фрицьким І.О. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка) та д.х.н., ст.досл. Гуральським І.О. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Рентгеноструктурні дослідження монокристалів виконано спільно з др. Серджіу Шова (Інститут макромолекулярної хімії Петру Поні, м. Яси, Румунія). Дослідження тонких

плівок перовскітів було виконано спільно з др. Селіною Олтхоф (Університет міста Кельн, Німеччина). Написання наукових публікацій було проведено спільно з др. Кучерів О.І. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Дослідження перовскітів на основі олова було проведено спільно з д.х.н., доц. Павленком В.О. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Розробку методик отримання тонких плівок синтезу було проведено спільно з др. Сіренком В.Ю. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Дослідження кристалічної структури було виконано спільно з к.х.н. Наумовою Д.Д., Голенею І.О. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка) та др. Ільдико Бута (Інститут хімії «Коріолан Драгулеску», м. Тімішоара, Румунія).

Апробація матеріалів дисертації

Результати досліджень, покладених в основу дисертації, було представлено на наступних конференціях: ІХ Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Об'єднані наукою: перспективи міждисциплінарних досліджень» (Київ, 2022), XV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2023» (ХКЧ'23) (Харків, 2023), XXIV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2023), Materials for Sustainable Development Conference (MATSUS23) (Torremolinos, Spain, 2023), XXV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2024), 25th Symposium on Photonics And Optics SPO 2024 (Kyiv, 2024), XI Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Об'єднані наукою: перспективи міждисциплінарних досліджень» (Київ, 2024).

Публікації

За темою дисертації опубліковано 3 статті, що входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science (2 з них – Q1 та 1 – Q3 за класифікацією Scimago, галузь знань «Хімія») та 7 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації

Дисертація викладена на 156 сторінках, складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел (200 найменувань) та додатків. Дисертація містить 41 рисунок, 2 схеми та 19 таблиць.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Загальні відомості про гібридні перовськіти

Перовскіт – це мінерал кальцій титанат з хімічною формулою CaTiO_3 . Сьогодні термін «перовськіти» використовується в ширшому розумінні для позначення будь-яких матеріалів зі структурою, аналогічною CaTiO_3 , загальна хімічна формула яких має вигляд ABX_3 .¹

У гібридних органічно-неорганічних перовськітів місце А займає одновалентний катіон (наприклад, метиламоній (MA^+), формаїдиній (FA^+) тощо), місце В – катіон двовалентного металу (наприклад, Pb^{2+} і Sn^{2+}), а місце Х – галогенідний аніон (наприклад, Cl^- , Br^- та I^-) (**Рисунок 1.1**).

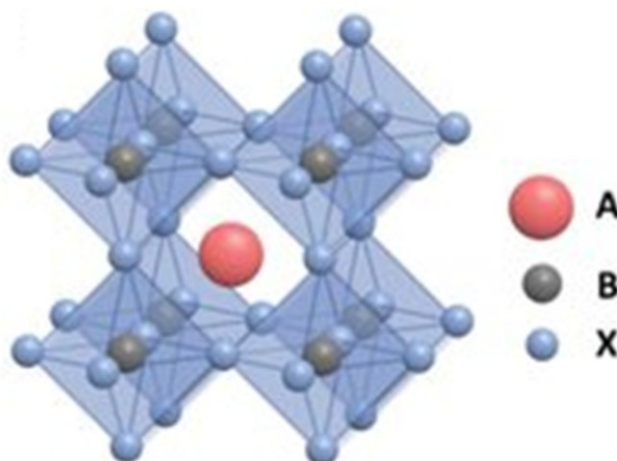


Рисунок 1.1. Схематичне зображення кристалічної структури перовскіту.²

Класифікуючи за різною розмірністю структури перовськітів, можна виділити наступні типи гібридних органічно-неорганічних перовськітів. Перший тип – це 3D перовськіти, в яких структура має октаедри, що мають спільні кути (BX_6), а катіони А вписуються в порожнисті ділянки. Класичним прикладом тривимірних гібридних перовськітів є MAPbI_3 . Другий тип – це 2D перовськіти, в яких неорганічні шари октаедрів BX_6

розділені великими проміжними органічними катіонами. Він має загальну формулу $(A')_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, де A' – довгі катіони алкіламонію (такі як фенілетиламоній (PEA), нафтилметиламоній (NMA) і n-бутиламоній (BA)), а n – кількість шарів неорганічних октаедрів BX_6 , затиснених між великими органічними катіонами.²

«Класичні» галогенідні перовськіти з формулою ABX_3 мають просту кубічну структуру, що складається з восьми кубічних октаедрів BX_6^{4-} , які утворюють центральну порожнину для розміщення катіону A .³ Як правило, місце катіону A зайняте неорганічним катіоном Cs або органічними молекулами $CH_3NH_3^+$ (MA^+) і $NH_2CHNH_2^+$ (FA^+). Крім того, місце B здебільшого займають катіони металів Pb^{2+} або Sn^{2+} з групи IV-A, тоді як X зазвичай представляє Cl^- , Br^- або I^- .

1.2 Вибір катіону для дизайну гібридних перовськітів

Електронні властивості перовськітних сполук визначаються зв'язком $B - X$ неорганічного каркасу. Хоча катіон A безпосередньо не впливає на електронні властивості⁴⁻⁶, його розмір може спричинити викривлення $B - X$ зв'язків, що приводить до зміни симетрії. Кубічна симетрія є ідеальним випадком для перовськітів, що відповідає просторовій групі $Rm\bar{3}m$ з кутовими октаедрами BX_6 .

Існує велика варіабельність A -, B - і X -компонентів, і оцінка їхньої сумісності, є критично важливим питанням. Визначення співвідношення різних розмірів іонів, які можуть бути придатними для утворення перовськітної решітки, визначається фактором толерантності Гольдшмідта (TF, t).⁷

Фактор толерантності Гольдшміда (t) розраховується за формулою:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

Для збереження високосиметричної кубічної структури фактор толерантності t для перовськіту має бути близьким до 1 і може становити від 0,813 до 1,107, де r_A , r_B і r_X – іонні радіуси відповідних іонів.^{8,9} У галогенідних перовськітах місце В зазвичай зайняте великим атомом Pb або Sn, тому місце А має бути достатньо великим, щоб задовольнити фактор толерантності. В іншому випадку кубічна структура буде спотворена, а симетрія кристала знижена. Варто зазначити, що складність визначення фактора толерантності для гібридних перовськітів полягає в правильній оцінці іонних радіусів молекулярних катіонів.⁹ На сьогоднішній день найбільш дослідженими гібридними галогенідними перовськітами є перовськіти з такими катіонами як CH_3NH_3^+ (метиламоній, або МА) та $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ (формаїдиній, або FA). Фактори толерантності для найбільш розповсюджених галогенідних перовськітів свинцю та олова наведені на **рис. 1.2**.¹⁰ У випадку, коли позиція А зайнята занадто великими катіонами, такими як катіони довголанцюгових алкіламінів, структура перовськіту буде мати вигляд двовимірної (2D) шаруватої структури.

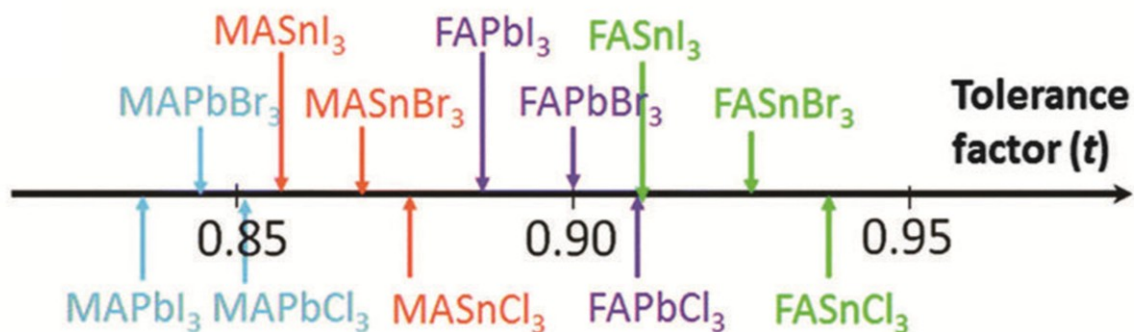


Рисунок 1.2. Фактори толерантності (t) серії галогенідних перовськітів.¹⁰

1.2.1 Дослідження існуючих катіонів для утворення 3D каркасу

Величезна різноманітність органічних катіонів А, іонів металів В і аніонів Х забезпечує різноманітні комбінації гібридних органічно-неорганічних перовськітів (ГОНП), які приводять до утворення понад сотні гібридних перовськітів, що охоплюють значну частину періодичної таблиці. Можливі варіанти органічних катіонів А продемонстровано на **рисунку 1.3**, який демонструє, що більшість з них є катіонами органічних амінів з одновалентним зарядом.¹¹

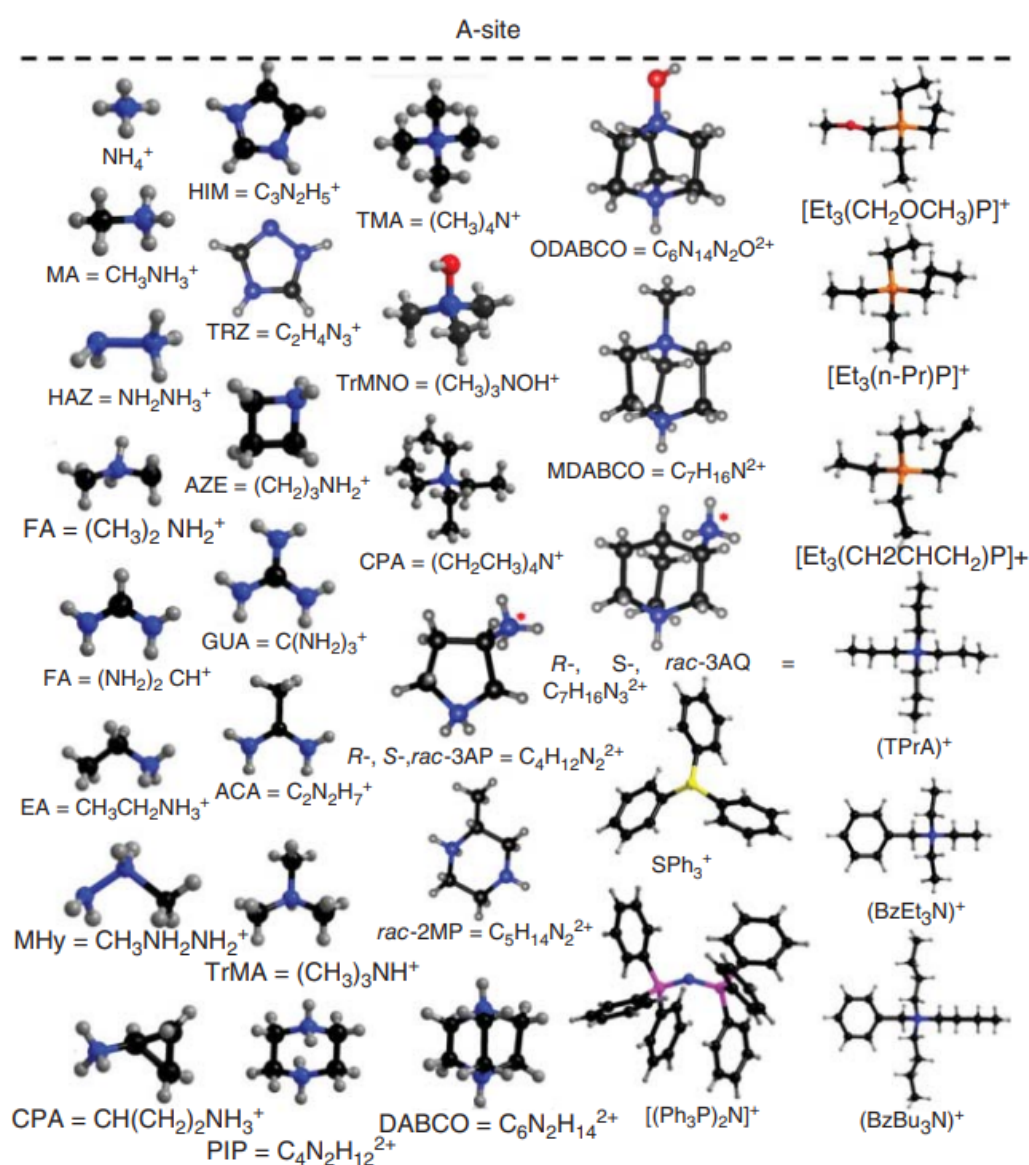


Рисунок 1.3. Структурна різноманітність катіонів А для гібридних органічно-неорганічних перовськітів. Кольорові схеми: N – синій; O – червоний; C – чорний; H – сірий; S – світло-жовтий; P – помаранчевий.¹²

З синтетичної точки зору існує дефіцит набору доступних тривимірних гібридних перовськітів галогеніду свинцю. Це пояснюється суворими критеріями вибору катіонів, які можна використовувати для розробки цих дуже бажаних каркасів. Вибір органічних катіонів обмежується дуже маленькими за розміром катіонами, такими як МА і FA (**Рисунок 1.4**), тоді як інші катіони (головним чином більші за розміром), такі як етиламоній, вже сприяють створенню двовимірних шаруватих¹³⁻¹⁶ або одновимірних ланцюгових галогенідних перовськітів свинцю.¹⁷ Азитидиній (4-членний цикл) також є занадто великим за розміром катіоном, щоб утворювати кубічні тривимірні перовськіти.¹⁸⁻²⁰ Варто зазначити, що метилгідразоній може утворювати $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2\text{PbCl}_3$ і $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2\text{PbBr}_3$ 3D перовськіти²¹, а фторметиламоній може утворювати $\text{FCH}_2\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 3D перовськіт.²²

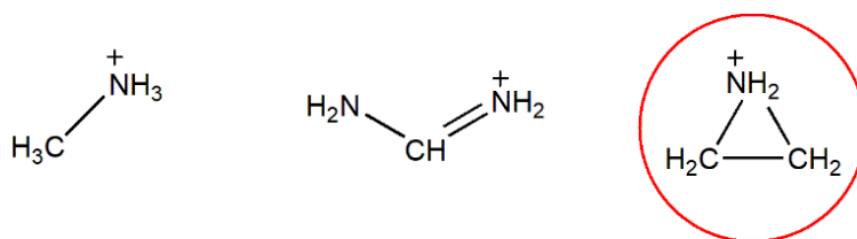


Рисунок 1.4. Органічні катіони, з якими утворюються гібридні Cl-, Br- та I-вмісні 3D-перовськіти (метиламоній та формаїдиній) та катіон азиридинію, який використовувався в даній роботі.²³

1.2.2 Можливість використання азиридинієвого катіону

Достатньо малий катіон потенційно може бути отриманий шляхом протонування азиридину – тричленного гетероциклу, що містить один атом азоту в циклі (**Рисунок 1.4**). Завдяки кільцевій деформації азиридину він є субстратом, який проявляє високу реакційну здатність у нуклеофільних реакціях відкриття кільця.²⁴ Цей катіон є нестабільним і, наскільки нам відомо, раніше ніколи не виділявся у складі жодної солі. З іншого боку,

катіон азиридинію теоретично розглядається як катіон, придатний для формування тривимірних гібридних перовськітів галогеніду свинцю.^{25,26}

Для прогнозування стабільності тривимірної структури перовськіту важливо враховувати фактор толерантності Гольдшмідта. Оскільки іонні радіуси Sn^{2+} і Pb^{2+} подібні (110 пм і 119 пм відповідно), фактори толерантності для перовськітів на основі Sn і Pb є майже ідентичними. Іонний радіус катіона азиридинію (AzrH^+) (227 пм) більший, ніж у широко використовуваного катіона метиламонію (MA^+) (215 пм).²⁶ Незважаючи на цю різницю, обидва катіони дають коефіцієнт толерантності в межах ідеального діапазону для стабільних перовськітних структур. Коефіцієнти толерантності Гольдшмідта для азиридинієвих перовськітів становлять 0,950 для $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ ²⁷ і 0,969 для $(\text{AzrH})\text{SnBr}_3$.²⁸ Ці значення близькі до ідеального діапазону (зазвичай від 0,8 до 1,0), що дозволяє припустити, що перовськіти на основі азиридинію потенційно можуть утворювати стабільні структури, що робить $(\text{AzrH})^+$ життєздатним варіантом для отримання бажаних тривимірних структур перовськітів.

У даній роботі було отримано перовськіти $(\text{AzrH})\text{PbHal}_3$ (де AzrH = азиридиній, Hal = Cl, Br або I), в яких цей унікальний катіон є не тільки стабільною, але також ефективною основою для побудови тривимірних структур перовськіту.²³ $(\text{AzrH})\text{PbHal}_3$ були синтезовані шляхом реакції між кислотними розчинами галогенідів свинцю та азиридином.

1.3 Вибір металу

Коли вибір металу обмежується металами IVA групи Pb і Sn (з двовалентним зарядом), отримані каркаси BX_3^- перовськіту можуть вмістити лише найменші одновалентні органічні катіони, такі як метиламоній (MA), формамідиній (FA) та азиридиній (AzrH), згідно з факторами толерантності

Гольдшміда.¹ Більші фрагменти на місці катіона приводять до утворення шаруватих структур, які тут не розглядаються.³⁰

Оскільки свинець є токсичним, почався пошук більш екологічних галогенідів перовськіту. $MASnX_3$ та $FASnX_3$ ($X = Cl, Br$ та I) є природними заміниками Pb -галогенідних перовськітів.^{31–33} Вони синтезуються подібно до сполук на основі свинцю, але потребують інертної атмосфери. Наприклад, кристали $MASnI_3$ та $FASnI_3$ досить швидко розкладаються під впливом атмосфери і повинні зберігатися в захищеній інертній атмосфері. Крім того, успішно отримано галогеніди перовськіту, що містять безпечний Ge , до яких належать $MAGeI_3$, $FAGeI_3$ та $(ACA)GeI_3$ ($ACA =$ ацетамідиній).³⁴ Для синтезу перовськітів на основі германію використовують GeI_4 і GeO_2 як джерела металу. Варто зазначити, що у перовськітних матеріалах із Ge^{2+} утворюються сильно викривлені октаедри GeI_6 , які складаються з трьох звичайних та трьох видовжених зв'язків $Ge-I$. Також, перовськіти на основі германію легше окиснюються, ніж аналоги зі свинцю та олова, що додатково вказує на те, що його використання при синтезі перовськітів, ймовірно, є недоцільним.¹²

1.3.1 *Pb*-вмісні ГОНП

Гібридні органічно-неорганічні перовськіти на основі свинцю стали центром уваги в матеріалознавстві завдяки своїм чудовим оптоелектронним властивостям та універсальному застосуванню, зокрема у фотовольтаїці та світловипромінювальних діодах.³⁵ Перовськіти на основі свинцю демонструють виняткові оптоелектронні характеристики, включаючи високі коефіцієнти поглинання світла, регульовану ширину забороненої зони та чудову рухливість носіїв заряду. Оптична ширина забороненої зони змінюється в залежності від складу галогеніду, як правило, в межах від близько 1,2 – 1,3 еВ (для сполук на основі йодиду) до понад 3,0 еВ (для сполук на основі хлориду).³⁶ Таке налаштування дозволяє точно адаптувати

властивості матеріалу до конкретних застосувань, включаючи сонячні елементи, світловипромінювальні діоди та фотодетектори.^{37,38}

Незважаючи на проблеми з низькою стабільністю перовскітів в цілому, перовскіти на основі свинцю продемонстрували прийнятні терміни експлуатації в оптимізованих умовах. Крім того, ці матеріали можна одержувати з розчинів, що дозволяє використовувати недорогі великомасштабні методи виробництва, такі як метод спін-коатингу.³⁹

Переваги над іншими матеріалами. Перовскіти на основі свинцю досягли показника ефективності перетворення енергії понад 25%, конкуруючи з традиційними кремнієвими сонячними елементами, будучи при цьому легшими та гнучкішими. Змінюючи склад галогенідів (наприклад, Cl^- , Br^- , I^-), можна точно контролювати ширину забороненої зони і спектр поглинання, що дозволяє створювати матеріали для специфічних застосувань.⁴⁰ На відміну від кремнію, перовскіти на основі свинцю вимагають менш енерговитратних виробничих процесів.⁴¹ Також дані матеріали сумісні з різними субстратами, включаючи скло, пластик і метал, що робить їх придатними як для жорстких, так і для гнучких пристроїв.⁴²

Проблеми, пов'язані із виробництвом Pb-вмісних перовскітів. Хоча перовскіти на основі свинцю мають численні переваги, обмеженнями, що перешкоджають масштабному виробництву сонячних елементів на основі Pb-галогенідних перовскітів, є токсичність і ймовірна канцерогенність свинцю і галогенідів свинцю; розчинність свинцю у воді, що може призвести до забруднення водопостачання; хімічна нестабільність в умовах навколишнього середовища, особливо в присутності повітря, підвищеної вологості та/або світла.^{43–46}

1.3.2 Безсвинцеві ГОНП

На Землі є достатньо запасів свинцю для виготовлення Рb-галогенідних перовськітних сонячних елементів (PSCs)⁴⁷, а їхні побічні впливи на навколишнє середовище можуть бути контрольованими. Але безсвинцеві перовськітні матеріали залишаються бажаними для застосування в сонячних елементах. Насправді, безсвинцевий перовськіт $\text{MASnBr}_{3-x}\text{I}_x$ був синтезований Вебером у 1970-х роках, ще до синтезу MAPbX_3 .⁴⁸ На жаль, на сьогоднішній день безсвинцеві перовськітні сонячні елементи MASnI_3 і $\text{MASnI}_{3-x}\text{Br}_x$ показали набагато нижчі фотоелектричні характеристики порівняно з MAPbI_3 , з ефективністю лише близько 6%. Також важливим фактором є те, що дані перовськіти на основі Sn виявляються нестабільними на повітрі, а індуковане окиснення Sn^{2+} до Sn^{4+} негативно впливає на характеристики пристрою.^{49,50} Слід зазначити, що змішанометалатний перовськіт складу $\text{MAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ демонструє розширене поглинання приблизно до 1050 нм (при $x = 0,5$), що означає, що він може мати великий потенціал за умови, що вдасться уникнути проблеми стабільності.⁵¹ Безсвинцевий перовськіт складу $\text{CsSnI}_{3-x}\text{Br}_x$ також демонстрував набагато нижчі фотоелектричні характеристики, особливо за рахунок дуже низької фотовольтаїчної напруги та коефіцієнта заповнення.⁵²

Інші безсвинцеві галогенідні перовськіти, такі як CsGeI_3 , також були синтезовані, і їхні оптоелектронні властивості були теоретично та експериментально досліджені, але без жодного опису фотовольтаїчних характеристик.⁵³ Галогенідні перовськіти на основі Bi, Cu та інших перехідних металів все ще досліджуються.⁵⁴ Очевидно, що наразі необхідні подальші фундаментальні дослідження властивостей безсвинцевих перовськітів і більш досконалі технології виготовлення сонячних елементів, щоб розробити високоефективні безсвинцеві перовськітні сонячні елементи у майбутньому.

Серед усіх відомих на сьогоднішній день 3D ГОНП, перовськіти на основі свинцю є найбільш вивченими та застосовуваними. Однак висока токсичність свинцю зумовлює потребу в низькотоксичних або нетоксичних катіонах, які можуть замінити свинець у 3D перовськітах без втрати функціональних напівпровідникових фізичних властивостей, необхідних для фотоелектричних та оптоелектронних застосувань. Для отримання безсвинцевих перовськітів використовують різні метали, такі як Sn,^{48,55} Ge,⁵⁶ Sb,^{57,58} Bi⁵⁹⁻⁶¹ та інші. Серед них катіон Sn²⁺ є одним з перших варіантів для заміщення Pb²⁺ через подібні іонні радіуси (110 пм для Sn²⁺ і 119 пм для Pb²⁺) та електронні конфігурації валентної оболонки цих двох металів.⁶² Було виявлено, що MASnI₃ та FASnI₃ мають меншу ширину забороненої зони, ніж їхні аналоги на основі свинцю. Крім того, вже досягнуто ефективності конверсії енергії сонячного елемента на основі Sn-перовськіту на рівні 14,8%.⁶³

1.3.3 Змішанометалатні ГОНП

Кількість робіт, в яких повідомляється про те, як змішування металів впливає на структурні та механічні властивості гібридних перовськітів, дуже обмежена. Ми розглянемо дві перовськітні системи MAPbI₃ і FAPbI₃, в яких свинець частково заміщений на олово.

MAPb_{1-x}Sn_xI₃. Структурні властивості змішаної системи MAPb_{1-x}Sn_xI₃ при кімнатній температурі були досліджені групою Канадідіса в двох наступних роботах.^{64,65} Автори спостерігали повну сумісність обох вихідних сполук, оскільки не було виявлено жодної межі розчинності в змішаних перовськітах. Для усіх сполук з різним співвідношенням металів кристалічна структура при кімнатній температурі має тетрагональну симетрію. Для сполук, що містять значну кількість Sn ($x \geq 0,5$), було отримано просторову групу *P4mm*, тоді як сполуки з $x < 0,5$, включаючи MAPbI₃, були індексовані з

використанням нецентросиметричної просторової групи $I4cm$ замість очікуваної центросиметричної $I4/mcm$. Відсутність центросиметрії не обговорювалася і не була доведена авторами, що ставить під сумнів цей розподіл.

$FAPb_{1-x}Sn_xI_3$. Parrott та ін.⁶⁶ повідомили про більш детальне дослідження ефектів змішування у подібних перовськітах $FAPb_{1-x}Sn_xI_3$, де також не було виявлено межі розчинності. За допомогою методів вимірювання температурнозалежної фотолюмінесценції та поглинання світла автори дослідили, як введення олова впливає на фазові переходи та оптичні властивості, зокрема, на оптичну ширину забороненої зони. У результатах вимірювань спостерігалися чіткі аномалії в точці низькотемпературного фазового переходу, що дозволило побудувати фазову діаграму для даних перовськітів, в яких видно перехід, що, ймовірно, відповідає зміні тетрагонально-орторомбічної симетрії на основі симетрії вихідних сполук при таких температурах.⁶⁷

У дослідженні п'єзорезистивної силової мікроскопії Ахмаді та ін.⁶⁸ автори спостерігали, що сполука $FAPb_{0.85}Sn_{0.15}I_3$ демонструє сегнетоелектричні доменні структури, однак, набагато слабкіші, ніж очікувалося для класичних сегнетоелектричних доменів.

Подальші дослідження з акцентом на структурні фазові переходи необхідні для отримання детальнішої картини ефектів змішування металів у гібридних органічно-неорганічних перовськітах.

1.4 Застосування ГОНП

Оскільки основне застосування гібридних перовськітів на сьогоднішній день зосереджене на оптоелектронних пристроях, високоякісна тонка плівка необхідна як для сонячних елементів, так і для світловипромінювальних пристроїв. Виготовлення тонких плівок з

гібридних перовськітів широко досліджувалося протягом останніх кількох років з величезним прогресом.

Перші однорідні пласкі плівки перовськіту галогеніду свинцю були виготовлені методом осадження з парової фази з двох джерел,⁶⁹ в якому $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ обережно осаджували випаровуванням одночасно з двох окремих джерел під тиском 105 мбар з молярним співвідношенням MAI і PbCl_2 як 4 : 1 після осадження. Далі напівпрозору плівку перовськіту з чудовою однорідністю в сантиметровому масштабі одержували методом випаровування, в якому можна було контролювати як швидкість випаровування PbCl_2 , так і тиск парів MAI . Такий гібридний метод має високу відтворюваність для осадження на великих площах.⁷⁰ Обидва дослідження показали, що контроль співвідношення прекурсорів при осадженні з парової фази має вирішальне значення для успішного осадження високоякісної плівки перовськіту.

Щоб уникнути труднощів з контролем співвідношення прекурсорів при осадженні з газової фази, було розроблено метод осадження «шар за шаром» для отримання однорідних і компактних плівок перовськіту $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$.⁷¹ Плівку PbCl_2 спочатку випаровували на субстрат, а потім просочували її розчином MAI . Товщину плівки контролювали за допомогою пошарових циклів. Врешті-решт, перовськітні сонячні елементи, виготовлені цим методом, показали ефективність до 15,12% з покращеною стабільністю.⁷¹ Метод осадження з газової фази вимагає сучасного дорогого обладнання, і більшість дослідницьких груп не вважають його привабливим для осадження високоякісних плівок перовськіту через можливий складний механізм зростання при осадженні з газової фази.

1.4.1 Тонкі плівки на основі ГОНП.

Оскільки сонячні елементи на основі перовськітів стали однією з найбільш актуальних тем для досліджень, величезні дослідницькі зусилля були зосереджені на розробці синтетичних засобів контролю для отримання високоякісних плівок на основі перовськіту, що стало одним з найважливіших факторів для успішного виготовлення високоефективних перовськітних сонячних елементів.^{8,10,72}

Серед цих досліджень найбільшу увагу привертає виготовлення перовськітних плівок за допомогою хімічних методів осадження з розчинів, оскільки це дешевий і простий процес отримання високоякісних перовськітних тонких плівок. Методи осадження тонких плівок перовськіту можна розділити на дві основні групи: одностадійні та двостадійні методи. У типовому одностадійному методі плівки перовськіту осаджують безпосередньо з розчину або джерела прекурсор, подібно до більшості методів осадження плівок.^{73–76} Оскільки перовськіт MAPbI_3 може бути синтезований шляхом введення MAI в PbI_2 , типовий двостадійний метод включає перший етап осадження PbI_2 , який потім перетворюється на MAPbI_3 під час другого етапу синтезу. Морфологія і якість перовськітних плівок, осаджених одностадійним методом, в першу чергу визначаються усадкою плівки під час кристалізації перовськіту внаслідок видалення розчинника. Основною проблемою двостадійного методу є об'ємне розширення плівок прекурсор PbI_2 внаслідок введення MAI . Таким чином, ключовим фактором для методу осадження плівок перовськіту з розчинів є контроль усадки плівки в одностадійному методі та розширення плівки в двостадійному методі.⁷⁷

Проблеми усадки плівки в одностадійному методі пов'язані з одночасним випаровуванням розчинника і кристалізацією перовськіту.

Існують десятки описаних одностадійних методів осадження високоякісних перовськітних плівок з високим ступенем покриття, і вони, як правило, дотримуються двох основних методик: (1) при *сповільненій кристалізації* утворюється гладка плівка прекурсорів з подальшою повільною кристалізацією для формування перовськітів; (2) при *швидкій кристалізації* високоякісна перовськітна плівка отримується безпосередньо шляхом прискорення процесу зародження/кристалізації перовськітів ще до завершення процесу випаровування розчинника.

Уповільнена кристалізація. Уповільнену кристалізацію перовськіту в одностадійному методі можна реалізувати, контролюючи склад розчинника і допоміжних речовин, як показано на **рисунку 1.5**.

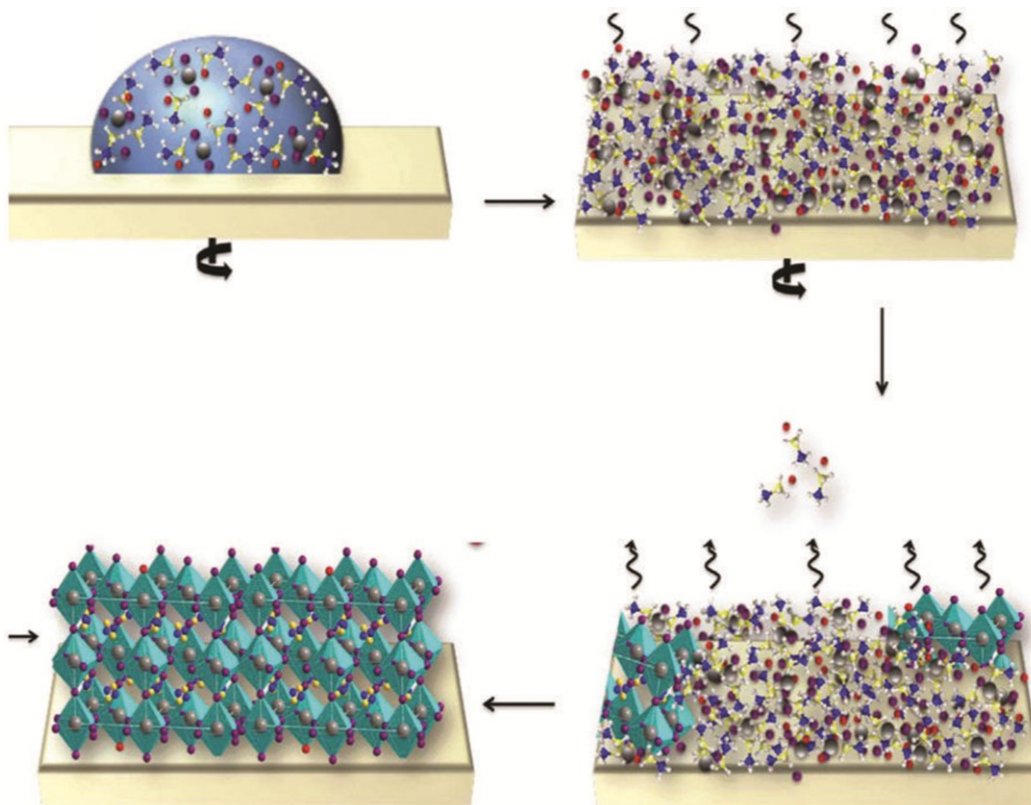


Рисунок 1.5. Ілюстрація стадій формування перовськіту при виготовленні тонких плівок $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ з надлишком органічного

компонента для сповільнення кристалізації перовськітних тонких плівок.⁷⁸

Розчин прекурсорів перовськіту зазвичай готують у кисневмісних розчинниках для координації з Pb^{2+} , таких як γ -бутиролактон (GBL), диметилформаїд (ДМФ) або диметилсульфоксид (ДМСО).⁷⁹ У першій роботі по створенню сенсїбілізованого перовськітом сонячного елемента (за авторством Miyasaka та його колеґ³⁵), розчини прекурсорів $MAPbI_3$ і $MAPbBr_3$ готували шляхом розчинення $MAPbI_3$ і $MAPbBr_3$ в ДМФ. Пізніше Park та інші приготували розчин $MAPbI_3$ в GBL.⁸⁰ Зазвичай, при приготуванні розчину прекурсорів $MAPbI_3$ спостерігається, що суміш MAI і PbI_2 легше розчиняється в розчиннику, ніж тільки MAI або тільки PbI_2 . Це спостереження дозволяє припустити, що MAI і PbI_2 можуть утворювати катіони, іони або комплекси з молекулою розчинника. При використанні ДМФ або GBL як розчинника, плівки перовськіту $MAPbI_3$ з поганим покриттям поверхні на пласкому субстраті одразу ж утворюються після декількох хвилин проґріву (з метою випаровування розчинника).⁸ На відміну від ДМФ і GBL, ДМСО може взаємодіяти з PbI_2 з утворенням міцних комплексів ДМСО- PbI_2 для уповільнення швидкої кристалічної реакції, що було продемонстровано науковими групами дослідників Seok та Han.^{79,81} Перший успішний одностадійний метод осадження високоякісної плівки $MAPbI_{3-x}Cl_x$ передбачав використання розчину прекурсорів $PbCl_2$ і MAI в ДМФ у мольному співвідношенні 1 : 3.³⁶ При звичайній температурі проґріву близько 100 °C зазвичай отримують полікристалічні плівки перовськіту з розміром зерен близько 100 – 1000 нм. Snaith та його колеґи систематично досліджували вплив температури проґріву на покриття поверхні та характеристики приладів, використовуючи вищезгаданий прекурсор.⁸² Вони виявили, що нетривалий, швидкий проґрів при 130°C сприяє формуванню

однорідних, текстурованих перовськітів мікронного розміру з кращими функціональними характеристиками.⁸³

Швидка кристалізація. Різні одноетапні методи, згадані вище, є успішними для отримання високоефективних перовськітних сонячних елементів. Однак ці методи потребують відносно тривалого часу прогріву через уповільнений процес кристалізації. На противагу стратегії сповільнення процесу плівкоутворення, іншим ефективним однокроковим методом є швидка кристалізація або осадження перовськітної плівки за допомогою технології розчинників. Seok та його колеги продемонстрували успішну інженерію розчинників для отримання надзвичайно однорідних, щільних шарів перовськіту, що призвело до ефективності перетворення енергії до близько 17,9%, що є найбільш значним досягненням останнього часу в одноступінчастому процесі розчинення.^{81,84–86}

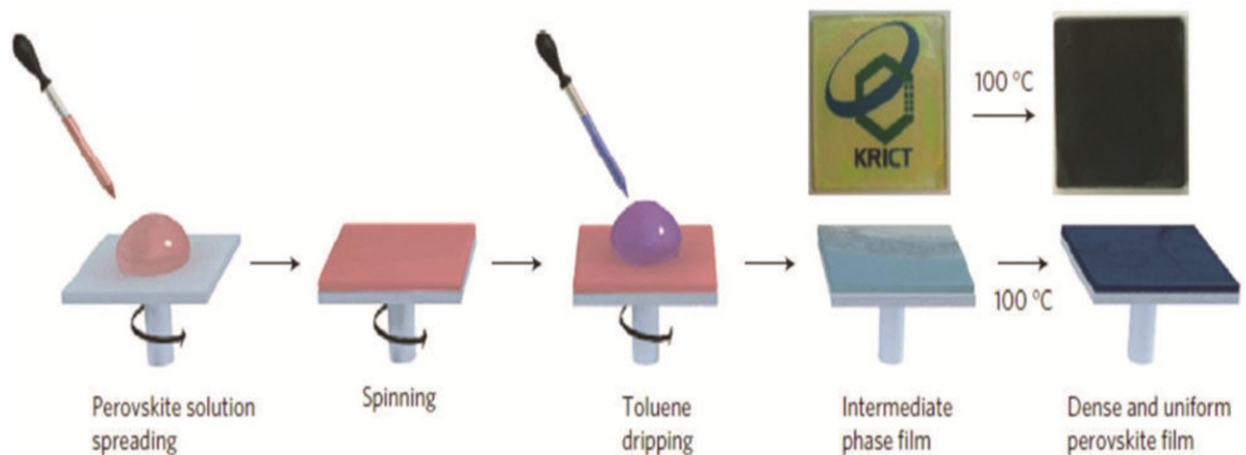


Рисунок 1.6. Схематична методика отримання однорідної та щільної плівки перовськіту з використанням розчинника.⁸⁷

Cheng і його колеги незалежно розробили концепцію використання антирозчинника в одностадійній обробці плівок перовськіту в розчині.^{85,88} У підході Cheng'а плівка перовськіту

формується одразу після обробки антирозчинником, оскільки розчинник ДМФ не утворює з Pb^{2+} настільки міцних комплексів, як ДМСО, що сповільнює кристалізацію перовськіту. І в концепції Seok'а з використанням розчинника, і в концепції Cheng'а з використанням антирозчинника ключовим кроком для отримання однорідної плівки є застосування антирозчинника (наприклад, толуолу, хлорбензолу) під час нанесення покриття методом спін-коатингу, як показано на **рис. 1.6**. Цей розчинник не розчиняє плівку перовськітного прекурсору, але змішується з ним. Додавання толуолу або хлорбензолу під час спін-коатингу розчину прекурсору перовськіту спричиняє різке збільшення рівномірної концентрації матеріалів прекурсору перовськіту, що приводить до швидкого осадження плівки перовськіту по всій поверхні субстрату. В результаті швидкого осадження утворюється рівномірна плівка прекурсору перовськіту перед процесом прогріву (з метою випаровування розчинника).⁸⁸ На додаток до концепції інженерії розчинників або антирозчинників, кристалізація плівок перовськіту також може бути досягнута шляхом швидкого випаровування розчинника за допомогою методу газового продування або методу гарячого лиття.^{89,90} Техніка обробки розчинів за допомогою газу або метод газозовдування змінює кінетику зародження і росту кристалів перовськіту за рахунок швидкого випаровування розчинника шляхом продування аргоном під час нанесення спінового покриття; дуже однорідна тонка плівка перовськіту, упакована кристалічними зернами, була отримана після прогріву.⁸⁹ У методах гарячого лиття гарячий розчин прекурсору $MAPbI_3$ наносився методом спін-коатингу на гарячий субстрат, що нагрівався до 170°C . Розчинник (наприклад, ДМФ) швидко випаровується під час процесу гарячого лиття, а високоякісна кристалізована плівка перовськіту одночасно формується під час процесу спін-коатингу. Розмір зерен плівки перовськіту,

отриманої цим методом гарячого лиття, є значно більшим, ніж після прогріву.⁹⁰

1.4.2 Оптоелектронні конструкції на основі ГОНП

Світловипромінювальні пристрої. Ще в 1990-х роках довголанцюговий алкільний органічно-неорганічний Рb-галогенідний перовскіт $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbI_4$ був виготовлений у вигляді світловипромінювальних діодів з високою робочою напругою, що становила близько 24 В. На жаль, ці пристрої добре працювали при температурі рідкого азоту, але були нестабільними при кімнатній температурі.^{91,92} Пізніше, на основі перовскіту $(H_3NC_2H_4C_{16}H_8S_4C_2H_4NH_3)PbX_4$ ($X = Cl, Br, I$) був виготовлений світловипромінювальний діод для роботи при кімнатній температурі, який демонстрував значно нижчу напругу увімкнення (4,8 В) і ККД близько 0,11%.⁹³ Всі ці довголанцюгові світлодіоди, виготовлені на основі перовскітів, повільно прогресували протягом останніх кількох десятиліть.⁹⁴ Однак за ці десятиліття ми стали свідками зростання розвитку техніки на основі органічних світловипромінювальних діодів (OLED). У 2012 році група Miyasaka повідомила про коротколанцюгові наночастинки перовскіту на основі броміду свинцю з катіоном метиламонію ($MAPbBr_3$), які демонструють сильну фотолюмінесценцію і можуть бути легко синтезовані з пористих глиноземних носіїв.⁹⁵ Завдяки бурхливому розвитку PSC на основі $MAPbI_3$, яскравий перовскітний світлодіод на основі цих коротколанцюгових органічно-неорганічних гібридних свинець-галогенідних перовскітів (**рис. 1.7 (А, Б)**) незабаром був продемонстрований науковою групою Friends'a.⁹⁶ Ці нові перовскітні світлодіоди мали напругу увімкнення 1,5 В, що значно нижче, ніж у попередніх роботах, а їхній ККД збільшився до 3,4%.

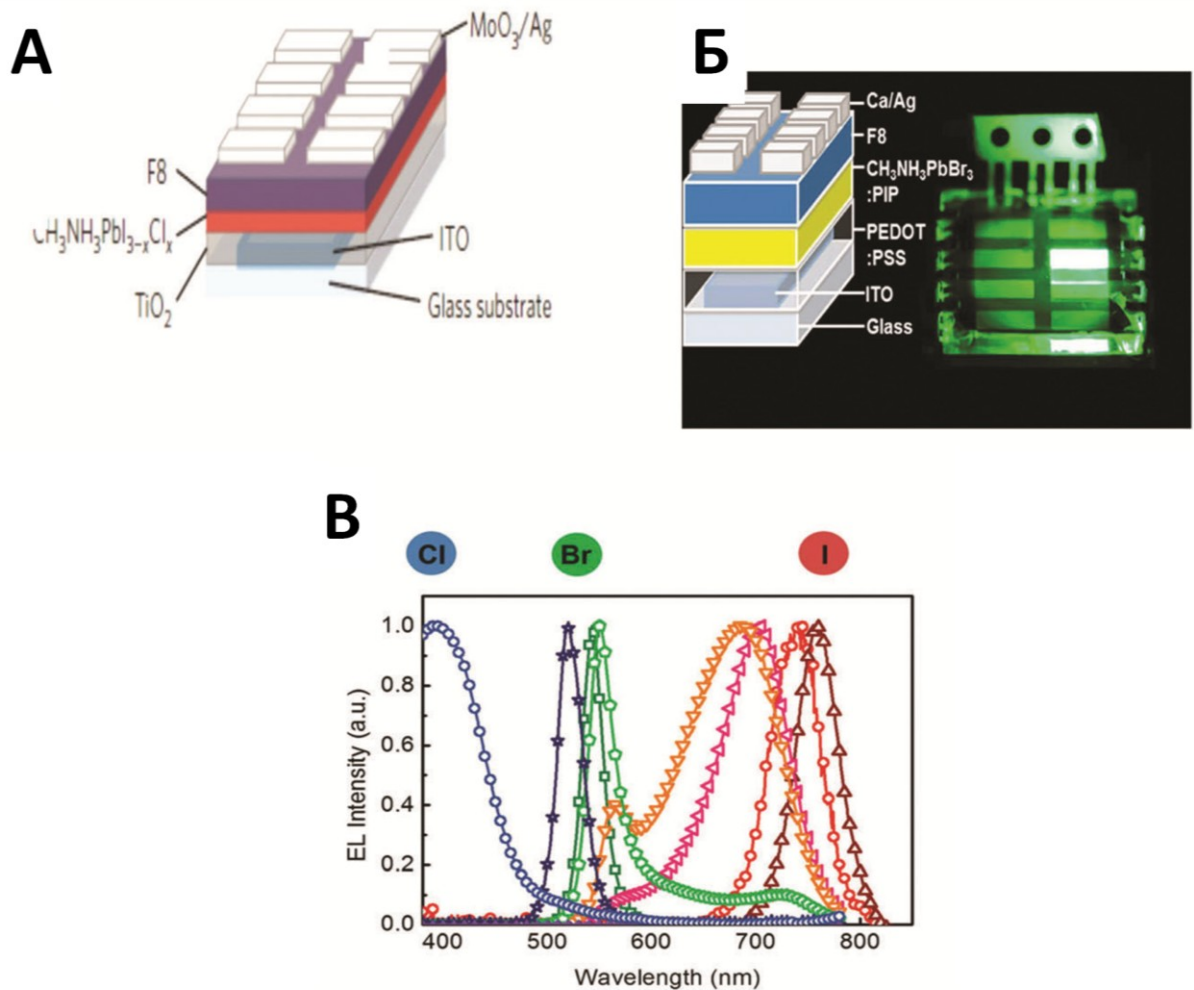


Рисунок 1.7. (А) Ілюстрація структури світловипромінювального діода на основі перовськіту (PeLED).⁹⁶ (Б) Структура пристрою та фотографія світловипромінювання MAPbBr₃ PeLED.⁹⁷ (В) Електролюмінесцентні спектри PeLED з MAPbCl_xBr_yI_{3-x-y}.⁹⁸

Однак, покриття шару перовськіту в даному дослідженні все ще залишалося недостатнім, що значно обмежувало продуктивність пристрою. З швидким розвитком різних методів осадження високоякісних перовськітних шарів, групи Ванга і Цзіня спільно розробили міжфазний інженерний підхід, застосувавши багатофункціональний прошарок поліетиленіміну між оксидним шаром, що транспортує електрони, і перовськітним емісійним шаром, щоб сприяти формуванню високоякісного перовськітного шару.⁹⁹

Світловипромінювальні діоди на основі цього високоякісного шару перовськіту демонструють значно покращену квантову та світлову ефективність. На додаток до модифікації морфології плівки перовськіту, суміш нанокристалів перовськіту осаджується з розчину в тонкоплівкову матрицю діелектрика на основі поліімідного прекурсорю. Ця модифікована структура покращує значення квантової ефективності на два порядки зі зменшенням нерадіаційних втрат струму і зовнішньою квантовою ефективністю на 1,2%.⁹⁷ Використання органічного полі(9,9-діоктилфлуорену) у роботі групи Friend'a також показало домішковий синій колір від полі(9,9-діоктилфлуорену), як показано на **рис. 1.7В**. Пізніше вони замінили полі(9,9-діоктилфлуорену) неорганічним шаром на основі ZnO і отримали чистий за кольором перовськітний світловипромінювальний діод з низькою напругою ввімкнення і підвищеною яскравістю.¹⁰⁰ Оскільки ширину забороненої зони свинець-галогенідних перовськітів можна легко регулювати за допомогою зміни складу галогенідів, як показано на **рис. 1.7В**, нещодавно було представлено багатоколірний світловипромінювальний діод на основі $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ і $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ з випромінюванням від ближнього УФ до ближнього ІЧ діапазону.^{98,101} У цих роботах шари перовськітів були нанесені методом осадження з розчинів. Нещодавно були розроблені високофотолюмінесцентні нанокристали перовськіту з високою квантовою ефективністю для світлодіодів.^{102,103} Тому актуальним завданням на сьогоднішній день залишається налаштування ширини забороненої зони метал-галогенідних перовськітів.

Лазери. Перовськіти на основі галогеніду свинцю також є ідеальними кандидатами для застосування в напівпровідникових лазерах завдяки своїм комбінованим перевагам – великим коефіцієнтам поглинання, наднизькій об'ємній густині дефектів і повільній Оже-

рекомбінації. В нещодавньому дослідженні було продемонстровано лазерне випромінювання при кімнатній температурі з регулюванням довжини хвилі на плівці перовськіту (MAPbX_3 , де $X = \text{Cl, Br, I}$) або на монокристалічних свинець-галогенідних перовськітах.^{104,105} Такі перовськітні лазери демонстрували надстабільне посилене спонтанне випромінювання при вражаюче низьких граничних значеннях. Наприклад, поріг лазерного випромінювання для монокристалічного перовськітного нанодроту відповідає густині носіїв заряду всього $1,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Крім того, ці монокристалічні нанодроту мають приблизний квантовий вихід лазера, що наближається до 100%, внаслідок незначного утримання носіїв заряду.¹⁰⁴ Легкість одержання перовськітів з розчинів з широкою здатністю змінювати колір випромінювання робить перовськіти з галогеніду свинцю перспективним матеріалом для нанофотоніки.

Фотодетектори. Перовськіти на основі галогеніду свинцю також використовуються для виготовлення високоефективних фотодетекторів. Янг і його колеги вперше продемонстрували перовськітний фотодетектор з подібною конструкцією, як у стандартному сонячному елементі на основі перовськіту (**рис. 1.8А**).¹⁰⁶ Цей новий перовськітний фотодетектор, що працює за кімнатної температури, демонструє високу чутливість, лінійний динамічний діапазон понад 100 дБ і швидку фоточутливість. Ця висока ефективність є співставною з традиційними фотодетекторами на основі неорганічних напівпровідників і кращою, ніж у більшості відомих органічних, квантово-діелектричних і гібридних фотодетекторів. Фотодетектор з інверсійною конструкцією подібною до конструкції сонячних елементів на основі перовськіту (PSC) (**рис. 1.8Б**) поєднується з OLED, утворюючи ефективну фотопару.¹⁰⁷ Ці фотодетектори з конструкцією типу PSC працюють добре, але їх

виготовлення є відносно складним. Було продемонстровано, що надійний гнучкий перовськітний фотодетектор, який легко наноситься у вигляді плівки MAPbI_3 на гнучкий субстрат з ІТО-покриттям, демонструє високу чутливість, високу швидкість і широкий спектр фотовідгуку.¹⁰⁸ У цих дослідженнях перовськітні фотодетектори не мають прямого контакту з водою, щоб уникнути проблеми деградації, пов'язаної з їхньою чутливістю до вологи.

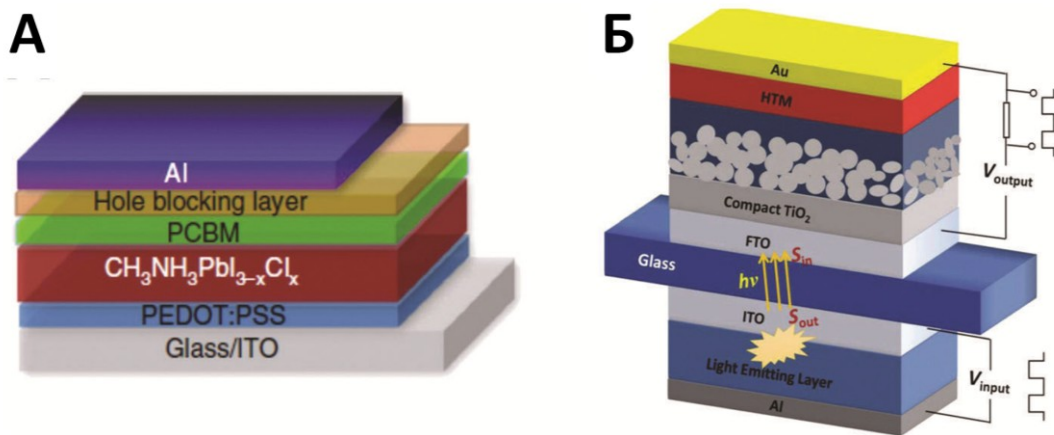


Рисунок 1.8. (А) Плоска конструкція гібридного перовськітного фотодетектора. Передруковується з дозволу автора за посиланням.¹⁰⁶ (Б) Схема будови фотодетектора з мезопористою структурою. Передруковується з дозволу за посиланням.¹⁰⁷

Фотодетектор на основі перовськіту, що складається з MAPbI_3 і графену, демонструє різко підвищену фоточутливість (180 A Вт^{-1}) і високу квантову ефективність у широкому діапазоні від ультрафіолетового до видимого світла.¹⁰⁹ Інші дослідження демонструють широкий і лінійний динамічний діапазон виявлення/чутливості світла за рахунок об'єднання фотодіодів та фотоелектричних функцій в єдину структуру пристрою на основі тонкої плівки перовськіту з високою чутливістю до 620 A Вт^{-1} .^{110,111} На додаток до цих звичайних фотодетекторів на основі тонкої плівки

перовськіту, було продемонстровано фотодетектор видимого світла з високою чутливістю і стабільністю з використанням пористих нанодротів перовськіту MAPbBr_3 .¹¹² Фотодетектор, виготовлений на основі тонкого шару (MAPbBr_2I), вкритих моношаровим графеном, продемонстрував фотопровідний коефіцієнт підсилення близько 10^9 електронів на фотон і чутливість близько $6.0 \times 10^5 \text{ A W}^{-1}$.¹¹³

Застосування для розщеплення води. Перовськітні матеріали на основі галогеніду свинцю дуже чутливі до вологи, тому їх важко безпосередньо використовувати для фотокаталітичного розщеплення води, однак, деякі перовськіти мають відповідну, навіть ідеальну, ширину забороненої зони та електронну структуру для розщеплення води. Однією з головних переваг сонячних елементів є їхня висока фотонапруга; таким чином, поєднання таких сонячних елементів могло б забезпечити достатню напругу для розщеплення води. Групи Гретцеля і Парка вперше продемонстрували ефективність перетворення сонячної енергії у водень на рівні 12,3% на електролітичному елементі для розщеплення води, що поєднує сучасний перовськітний тандемний сонячний елемент, осаджений з розчину, і каталізатори з шаруватого подвійного гідроксиду Ni-Fe, як показано на **рис. 1.9 (А)**.¹¹⁴ Варто зазначити, що у згаданому вище пристрої для розщеплення води на основі перовськіту, сонячний елемент було розміщено поза коміркою для розщеплення води. Не так давно Ni-модифікований сонячний елемент на основі MAPbI_3 був поміщений у водний розчин Na_2S для прямої генерації водню (**рис. 1.9 (Б)**).¹¹⁵

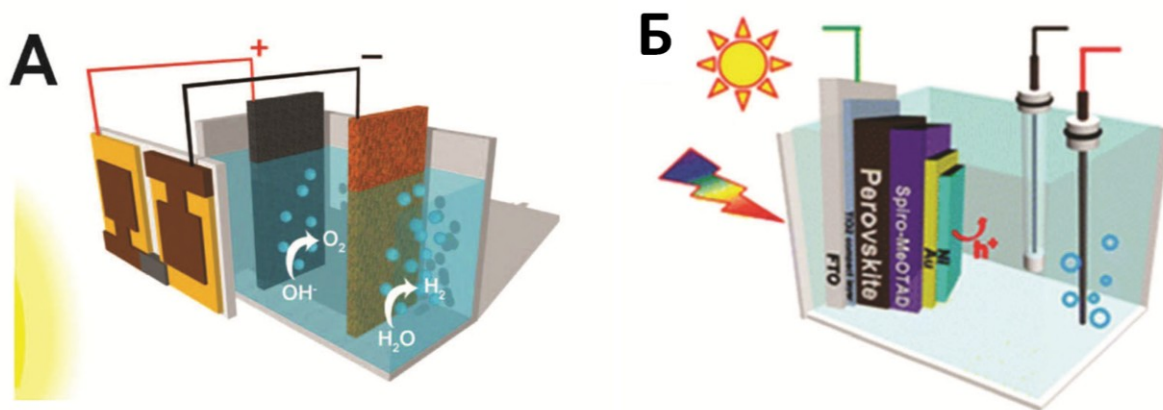


Рисунок 1.9. (А) Схема комбінації тандемного перовскітного елемента з NiFe DLH/Ni пінистими електродами для розщеплення води. Передруковано з дозволу автора за посиланням.¹¹⁴ (Б) Схематичне зображення перовскітного фотоанода з нікелевим покриттям в PEC-комірці. Передруковано з дозволу за посиланням.¹¹⁵

Згадані дослідження продемонстрували потенціал гібридного перовскіту для виробництва сонячного палива. Однак питання вологостійкості буде однією з основних перешкод для їхнього подальшого застосування.

Інші електронні застосування. У 1990-х роках Мітці та ін. продемонстрували гібридний перовскітний електронний пристрій типу «польовий транзистор» з використанням широкозонного металогалогенідного перовскіту $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$.^{116,117} Але за останнє десятиліття майже не було подальших досліджень у цій галузі.

В доповнення до застосування світлодіодів, висока люмінесценція від перовскітів була використана як оптичний зонд для виявлення 2,4,6-тринітрофенолу в розчині та у стані пари.¹¹⁸ Механізм виявлення в цьому застосуванні подібний до попередніх методів оптичного аналізу на основі напівпровідникових квантових точок.¹¹⁹ Нанокристали перовскіту, подібні до квантових точок, можуть бути широко

використані в майбутньому в різних сферах застосування, подібно до інших традиційних неорганічних напівпровідникових квантових точок.

1.4.3 Актуальні виклики у використанні приладів на основі ГОНП

На сьогоднішній день більшість дослідників визнали, що сонячні елементи на основі перовскітів є привабливими для потенційного майбутнього широкого виробництва через продемонстровану високу ефективність і низьку вартість даної технології. Однак *низька стабільність* залишається основною перешкодою для їх фактичного широкомасштабного застосування.¹²⁰ Нестабільність перовскітних матеріалів зумовлена впливом факторів навколишнього середовища, наприклад, вологості, світла (особливо ультрафіолетового), кисню та температури, які впливають на шар перовскіту, спричиняючи його хімічні або структурні зміни та міграцію іонів.^{121,122} Хоча всі внутрішні та зовнішні фактори, що мають вирішальне значення для стабільності перовскітів, ще не повністю вивчені, два основних фактори пов'язані з їхньою чутливістю до вологи та термічною стабільністю. Існує величезна кількість досліджень, спрямованих на вивчення механізмів і розробку методів подолання чутливості до вологи. Якщо проблема вологості просто викликана проникненням води в шар перовскіту всередині пристрою, то її, як правило, можна вирішити за допомогою вдосконалених методів герметизації, які широко використовуються в фотовольтаїчній промисловості.^{120,123–127} Щодо термічної стабільності, існують дослідження, які показують, що розкладання MAPbI_3 відбувається при 85°C , навіть в інертній атмосфері.¹²⁸ Для покращення термічної стабільності застосовували часткову заміну йодиду в MAPbI_3 на тіоціанат-іони (SCN^-), який також має подібні оптичні властивості та фотоелектричні характеристики, як і MAPbI_3 .¹²⁹ Отримані гібридні перовскітні плівки $\text{MAPb}(\text{SCN})_2\text{I}$ показали вищу вологостійкість

порівняно зі звичайними плівками MAPbI_3 . Плівки перовськіту $\text{MAPb}(\text{SCN})_2\text{I}$ не зазнали значної деградації навіть після витримки у повітрі при відносній вологості 95% протягом більше 4 годин, тоді як плівки MAPbI_3 деградували менш ніж за 1,5 години в тому ж середовищі.

Токсичність. Свинець широко застосовується у високоефективних перовськітних сонячних елементах, але його використання регулюється та обмежується в багатьох країнах через його токсичність для здоров'я людини та екологічний ризик.^{130–132} З цієї причини ретельне виявлення Pb^{2+} у воді за допомогою спеціальних хімічних сенсорів, селективних до Pb^{2+} , та технологій секвестрування Pb^{2+} (наприклад, тіоло-функціоналізованих наночастинок та пористих метало-органічних каркасів) є першочерговим для виявлення та мінімізації вимивання Pb^{2+} .^{133–135} У той же час, зменшення кількості Pb у складі перовськітних сонячних елементів (PSC) шляхом його заміни або легування іншими металами, такими як Sn, Sb та Bi, є обов'язковим (рис. 1.10А).^{121,132,136} Серед інших, Sn-вмісні PSC є однією з найцікавіших можливостей через низьку розчинність Sn у воді, що знижує біодоступність, а також його продемонстровану відсутність факторів ризику на генному рівні в тестах *in vivo*.^{137,138} У 2024 році Чен та ін. отримали найбільш ефективний, на даний момент, безсвинцевий пристрій (15,4%), використавши SnI_2 замість PbI_2 .¹³⁹ Олово, однак, є нестабільним, і Sn^{2+} легко окислюється до Sn^{4+} , тому перовськіти на основі олова швидко вступають в реакцію з повітрям і вологою, викликаючи небажане погіршення властивостей напівпровідника і зниження ефективності та стабільності роботи пристрою.^{121,140} У цьому контексті Yu та ін. продемонстрували, що перовскіт RP-2D (RP – Ruddlesden–Popper) на поверхні FASnI_3 здатний пригнічувати окислення Sn, блокуючи

проникнення води.⁶³ Тим не менш, ефективність олововмісних PSC все ще далека від ефективності свинцевих аналогів.

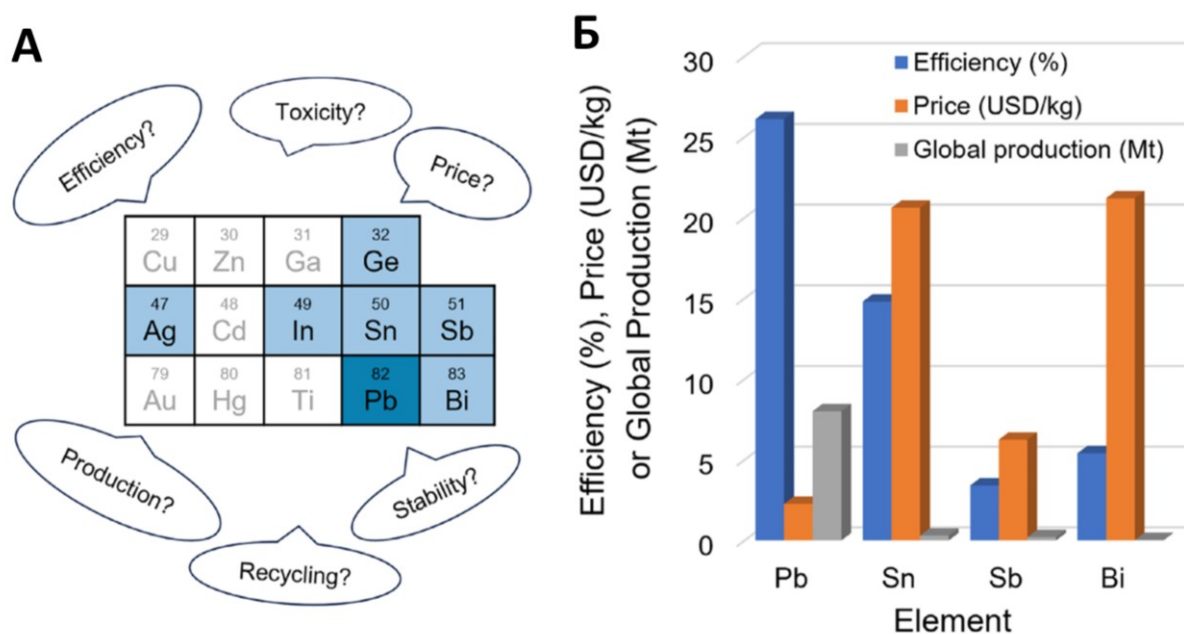


Рисунок 1.10. (А) Схематичне зображення деяких елементів, запропонованих для безсвинцевих перовськітних сонячних елементів, з передумовами, яким вони повинні відповідати, щоб вважатися ефективними заміниками свинцю.¹⁴¹ (Б) Найкраща ефективність для перовськітних сонячних елементів, отриманих на основі свинцю, олова, сурми та вісмуту, з урахуванням ціни на них (у відповідності до середніх цін у 2006 – 2010 роках) та світовим виробництвом (у 2008 році) для цих чотирьох елементів.^{142,143}

Нарешті, намагаючись знайти більш прийнятний заміник свинцю, необхідно оцінити ефективність запропонованих альтернатив з точки зору токсичності, впливу на навколишнє середовище, вартості та доступності. Як показано на **рисунку 1.10 (Б)**, Sn, Sb і Bi щонайменше втричі дорожчі за Pb, а їхнє загальне виробництво в мегатоннах (Mt) на один-два порядки нижче.¹⁴³ Тим часом, ефективність відповідних пристроїв є надзвичайно низькою.¹⁴² Хоча Sn є найбільш перспективною альтернативою Pb, він демонструє внутрішні

обмеження з точки зору стабільності та ефективності, не маючи суттєвих переваг стосовно вартості або доступності, з додатковою проблемою його низької придатності до переробки, що є ще однією проблемою для виробництва пристроїв на основі перовськітів.¹⁴³

1.5 Висновки до огляду літератури

1. Гібридні органічно-неорганічні перовськіти (ГОНП) являють собою клас напівпровідникових матеріалів з перспективою їхнього застосування в фотовольтаїчних та оптоелектронних пристроях, таких як сонячні елементи, світловипромінювальні діоди та фотодетектори. За останнє десятиліття значні зусилля дослідників були спрямовані на розробку нових сполук та вдосконалення пристроїв на їхній основі, з метою підвищення ефективності у порівнянні з уже відомими матеріалами.

2. Хімічний дизайн гібридних перовськітів передбачає регульовану заміну органічного катіону, металу та галогену.

3. Напівпровідникові властивості ГОНП безпосередньо залежать від їхньої кристалічної структури, яка формується відповідно до хімічного складу перовськіту.

4. На сьогоднішній день існує потреба у тривимірних гібридних перовськітах, придатних для використання їх у оптоелектронних та фотоелектричних пристроях завдяки своїм напівпровідниковим властивостям.

5. Серед кубічних гібридних органічно-неорганічних перовськітів найбільш дослідженими є перовськіти з метиламонієвим та формаїдинієвим катіоном. В деяких наукових роботах було

теоретично розраховано можливість включення азиридиону в структуру, але до 2022 року цього практично виконано ще не було.

6. Найбільш широко застосовуються гібридні галогенідні 3D перовськіти на основі свинцю. Ці сполуки є більш стабільними, ніж перовськіти на основі інших металів, і показують досить низькі значення ширини забороненої зони. На сьогоднішній день дані перовськіти з такими галогенами як Cl, Br, I вже активно використовуються для отримання нових матеріалів (таких як квантові точки) та виготовлення різноманітних оптоелектронних пристроїв на основі перовскітів.

7. Через високу токсичність свинцю, увага дослідників останні роки зосереджена на пошуку і розробці нових перовскітів зі зниженим вмістом свинцю. Це може суттєво підвищити екологічність нових матеріалів, не впливаючи на їхню ефективність при подальшому використанні даних матеріалів у оптоелектронних пристроях.

8. Оптоелектронні та фотовольтаїчні пристрої являють собою багатошарові конструкції. Одним із тонких плівкових шарів є шар перовскіту, нанесений на токопровідний субстрат.

9. Тонкі плівки на основі ГОНП можна отримати методом нанесення з розчинів із використанням антирозчинника в якості осаджувача.

1.6 Постановка задач

1. Розширити діапазон гібридних 3D перовскітів шляхом використання протонованого азиридиону в якості достатньо маленького катіону для стабілізації тривимірної структури. Для цього синтезувати нові тривимірні свинцеві перовскіти з азиридинієвим катіоном,

визначити умови синтезу для отримання азиридинієвого катіона без розкриття циклу; дослідити структурні особливості нових перовськітів, фазовий склад, оптичні властивості та визначити придатність даних речовин для подальшого використання їх у виготовленні оптоелектронних пристроїв.

2. Враховуючи важливість отримання безсвинцевих перовськітів, наступною задачею було отримати менш токсичні азиридинієві перовськіти на основі олова і дослідити їхню кристалічну структуру, фазовий склад, термодинамічні параметри фазових переходів нових сполук, а також виміряти оптичну ширину забороненої зони для одержаних сполук і порівняти її зі значеннями, отриманими для свинцевих перовськітів та аналогічних олововмісних перовськітів з іншими, вже відомими, катіонами (наприклад, МА та ФА).

3. Для передбачуваного синтезу гібридних перовськітів із наперед заданою шириною забороненої зони було вирішено отримати азиридинієві перовськіти зі змішаними металами (Pb і Sn) та дослідити їхні властивості, фазовий склад та структурні особливості при змішуванні. Також на даному етапі важливо визначити співвідношення металів, при якому спостерігається найнижче значення ширини забороненої зони, що дозволить визначити перспективу використання нових одержаних речовин.

4. У випадку виявлення характеристик азиридинієвих перовськітів, необхідних для їх практичного застосування, наступною задачею стане створення тонких плівок на основі даних перовськітів, що дозволить використати дані матеріали для створення оптоелектронних та фотовольтаїчних пристроїв. Дослідити морфологію поверхні тонких плівок, їхню товщину, фазовий склад, визначити оптичну та абсолютну ширину забороненої зони для даних тонких плівок.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Синтез досліджуваних зразків

2.1.1 Реагенти

Азиридин, хлорид свинцю (II), бромід свинцю (II), йодид свинцю (II), хлорид олова (II), хлоридна (38%), бромідна (48%), йодидна (57%) та гіпофосфітна (50%) кислоти, а також розчин аміаку (25%) були придбані у ТОВ «УкрОргСинтез» та були використані без додаткової очистки.

2.1.2 Синтез перовськітів з азиридинієвим катіоном

Синтез порошку $(\text{AzrH})\text{PbI}_3$. Йодид свинцю (0,231 г, 0,5 ммоль, 1 екв.) розчинили в концентрованій йодидній кислоті (концентрація 57 %, 1 мл) та розбавили ацетонітрилом (2 мл). Азиридин (0,129 г, 3 ммоль, 6 екв.) розчинили у ацетонітрілі (0,5 мл) та додали до першого розчину при інтенсивному перемішуванні. Чорний осад утворився миттєво. Його відфільтрували та висушили на повітрі. Вихід складає 0,110 г, 35 %.

Синтез порошку $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$. Бромід свинцю (0,184 г, 0,5 ммоль, 1 екв.) розчинили в концентрованій бромідній кислоті (концентрація 48 %, 2 мл) та розбавили водою (4 мл). Азиридин (0,129 г, 3 ммоль, 6 екв.) розчинили у воді (1 мл) та додали до першого розчину. Помаранчевий осад утворився миттєво. Його відфільтрували та висушили на повітрі. Вихід складає 0,236 г, 96 %.

Синтез порошку $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$. Хлорид свинцю (0,139 г, 0,5 ммоль, 1 екв.) змішали із концентрованою хлоридною кислотою (концентрація 38 %, 4 мл) та нагріли до 50 °C до повного розчинення PbCl_2 . Азиридин (0,129 г, 3 ммоль, 6 екв.) розчинили у воді (1 мл) та додали до першого розчину при інтенсивному перемішуванні. Білий осад утворився впродовж 10 хвилин. Його відфільтрували та висушили на повітрі. Вихід складає 0,041 г, 23 %.

Азиридин – дуже реакційноздатна сполука, тому важливим фактором у синтезі зразків перовськітів на основі азиридинію є порядок змішування компонентів. Перші спроби приготувати розчин солі азиридинію закінчилися передбачуваним розкриттям циклу – під час реакції азиридину з йодидною кислотою утворювалася сіль 2-йодоетиламоній йодиду.¹⁴⁴ Внаслідок реакції даного компоненту з йодидом свинцю (II) спостерігалось утворення низьковимірних перовськітів на основі катіона 2-йодоетиламонію (вже відомих з літератури²⁹). На противагу, коли сіль азиридинію утворюється *in situ* і одразу ж реагує з галогенідом свинцю, утворюються бажані сполуки саме з циклічним катіоном азиридинію. Ключовим моментом експериментального успіху у цьому випадку є безпосереднє утворення перовськітної структури, яка вміщує реакційноздатний катіон азиридинію і зберігає його від подальших реакцій.

Отримання кристалів $(\text{AzrH})\text{PbI}_3$. Йодид свинцю (0,0231 г, 0,05 ммоль, 1 екв.) розчинили в концентрованій йодидній кислоті (концентрація 57 %, 0,2 мл) і помістили у склянку об'ємом 1 мл. Цю маленьку склянку помістили у більшу (5 мл), що містить розчин азиридину (0,043 мг, 1 ммоль, 20 екв.) в ацетонітрилі (1 мл). Після дифузії парів азиридину у верхній частині першого розчину утворилися маленькі чорні кристали. Їх відокремили від розчину через 1 год.

Отримання кристалів $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$. Суміш, отриману при синтезі $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$, нагріли до 60 °C і охолодили до кімнатної температури. Протягом 10 хв на стінках пробірки утворилися помаранчеві кристали.

Отримання кристалів $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$. Осад, отриманий при синтезі $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$, містить дрібні безбарвні кристали, придатні для рентгенівського дифракційного експерименту.

Синтез порошку (AzrH)SnI₃ (далі SnI). Хлорид олова (II) (150 мг, 0,79 ммоль, 1 екв.) розчинили в 1 мл H₂O і 0,1 мл HCl (щоб уникнути гідролізу). До першого розчину додали розчин аміаку (0,5 мл) і перемішали. В результаті утворився білий осад Sn(OH)₂. Осад відфільтрували та промили водою. Отриманий гідроксид олова розчинили в суміші 4 мл йодидної кислоти (57%), 6 мл води і 0,25 мл H₃PO₂, попередньо охолодженої на льодяній бані. Азиридин (120 мкл, 2,3 ммоль, 2,9 екв.) розчинили в 1,2 мл води, попередньо охолодженої на льодяній бані. Розчин азиридину додавали по краплях до розчину йодиду олова на льодяній бані при інтенсивному перемішуванні. Чорний осад утворився миттєво. Його відфільтрували, промили сумішшю 1,8 мл метанолу та 0,2 мл HI (57%) (осад розчинний у надлишку кислого метанолу) і висушили під вакуумом. Вихід становив 234 мг (54,5%).

Попередження: (AzrH)SnI₃ легко окислюється на повітрі і протягом приблизно 1 години при кімнатній температурі набуває червонувато-бурого кольору, характерного для перовськіту на основі Sn (IV). Таким чином, всі фізико-хімічні вимірювання слід проводити одразу після синтезу.

Синтез порошку (AzrH)SnBr₃ (далі SnBr). Хлорид олова (II) (150 мг, 0,79 ммоль, 1 екв.) розчинили в 1 мл H₂O і 0,1 мл HCl (щоб уникнути гідролізу). До першого розчину додали розчин аміаку (0,5 мл) і перемішали. В результаті утворився білий осад Sn(OH)₂. Осад відфільтрували та промили водою. Отриманий гідроксид олова розчинили в суміші 2,4 мл бромоводневої кислоти (48%), 4,5 мл води і 0,25 мл H₃PO₂, попередньо охолодженої на льодяній бані. Азиридин (120 мкл, 2,3 ммоль, 2,9 екв.) розчинили в 1,2 мл води, попередньо охолодженої на льодяній бані. Розчин азиридину додавали по краплях до розчину бромиду олова на льодяній бані при інтенсивному перемішуванні. При змішуванні двох розчинів почав утворюватися помаранчевий осад, який залишили на льодяній бані ще на 15 хвилин для

повного формування осаду. Його відфільтрували, промили сумішшю 5 мл метанолу та 0,5 мл HBr (48%) і висушили під вакуумом. Вихід становив 194 мг (61,0%).

Синтез порошку та монокристалів $(\text{AzrH})\text{SnCl}_3$ (далі SnCl). Хлорид олова (II) (300 мг, 1,58 ммоль, 1 екв.) розчинили в суміші 1,2 мл H_2O та 0,7 мл HCl (38%). Азиридин (240 мкл, 4,6 ммоль, 2,9 екв.) розчинили у 2 мл води. До розчину хлориду олова при перемішуванні по краплях додали розчин азиридину. При змішуванні двох розчинів почав утворюватися білий осад, який залишали при температурі близько 4 °C на 1 годину для повного утворення осаду, який містив великі кристали. Його відфільтрували, промили сумішшю 5 мл метанолу та 0,5 мл HCl (38%) і висушили у вакуумі. Вихід становив 107 мг (25,1%). Альтернативно, замість фільтрування, монокристали збирали безпосередньо з реакційної суміші і витримували в маточному розчині перед вимірюваннями.

Кристалізація $(\text{AzrH})\text{SnBr}_3$ та $(\text{AzrH})\text{SnI}_3$. Монокристали SnBr та SnI були отримані методом газової дифузії. Для цього кислі розчини йодиду олова (II) або бромиду олова (II), що були отримані за методом, описаним вище, поміщали у віалу об'ємом 1 мл. Далі цю віалу поміщали в більшу ємність, яка містила азиридин. Через деякий час на поверхні рідини в меншій віалі утворилися чорні кристали SnI або помаранчеві кристали SnBr .

Примітка: дані перовськіти досить нестійкі в кислому середовищі і працювати з ними слід дуже швидко.

Отримання змішаних перовськітів $(\text{AzrH})\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$. Підготовка прекурсорів при отриманні змішаних перовськітів проводилася за методиками, описаними вище (для порошків $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ та $(\text{AzrH})\text{SnBr}_3$). Кислі розчини солей PbBr_2 і SnBr_2 змішувалися у відповідних пропорціях безпосередньо перед додаванням розчину азиридину до розчинів солей

металів. При змішуванні двох розчинів почав утворюватися червоний осад (відтінок червоного варіюється в залежності від співвідношення металів). Його відфільтрували, промили сумішшю 5 мл метанолу та 0,5 мл HBr (48%) і висушили під вакуумом. Вихід перовськітів з різними співвідношенням металів становив приблизно 50-60%. Розраховані кількості вихідних сполук, які були використані для синтезу змішаних перовськітів $(\text{AzrH})\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$, наведено у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1. Маса та об'єми сполук, необхідних для синтезу змішаноматалатних перовськітів $(\text{AzrH})\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$.

X =	Для отримання $\text{Sn}(\text{OH})_2$				Кислоти, мл		PbBr_2 (мг)	Азиридин (мл)
	SnCl_2 (мг)	H_2O (мл)	HCl (мл)	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (мл)	HBr (мл)	H_3PO_2 (мл)		
0,1	342	2,88	0,288	1,44	2,25	0,72	73,4	0,106
0,2	304	2,56	0,256	1,28	2	0,64	146,8	
0,25	285	2,4	0,24	1,2	1,88	0,6	183,5	
0,33	253,3	2,13	0,213	1,067	1,67	0,53	244,7	
0,5	190	1,6	0,16	0,8	1,25	0,4	367	
0,67	126,7	1,07	0,107	0,533	0,83	0,267	489,3	
0,75	95	0,8	0,08	0,4	0,625	0,2	550,5	
0,8	76	0,64	0,064	0,32	0,5	0,16	587,2	
0,9	38	0,32	0,032	0,16	0,25	0,08	660,6	

Отримання тонких плівок. $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ та $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ були отримані за методикою, описаною вище.²³ Розчин прекурсор для осадження тонких плівок отримували розчиненням або 8,8 мг $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ у 28 мкл суміші

ДМФ:ДМСО (7:3), або 8 мг $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ у 28 мкл ДМСО. Осадження тонких плівок органо-неорганічного перовськіту проводили за допомогою процедури спін-коатингу (у атмосфері N_2 перед дослідженнями фотоелектронної спектроскопії, СЕМ і профілометрії та на повітрі перед рентгенофазовими та спектроскопічними дослідженнями). Розчин перовськіту наносили на субстрат ІТО ($1,2 \times 1,2 \text{ см}^2$), що обертався зі швидкістю 4000 об/хв. Після 20 секунд обертання, на поверхню субстрату безперервним потоком за допомогою піпетки наносили 200 мкл антирозчинника (етилацетат). Загальний час нанесення плівки становив 55 секунд. У результаті цього процесу утворилася прозора жовта тонка плівка у випадку $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ і біла плівка у випадку $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$. Далі зразки тонких плівок витримували при температурі при 50°C (далі скорочено **Br50** або **Cl50** для плівок $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ або $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ відповідно), 60°C (**Br60 / Cl60**) або 85°C (**Br85 / Cl85**) протягом 10 хвилин або використовували без прогріву (**BrNA / ClNA**).

2.2 Інструментальні методи дослідження

2.2.1 Рентгенівська дифракція (SCXRD, PXRD, XRD)

Рентгенівська дифракція на монокристалах. Дані монокристалічної рентгенівської дифракції збирали на дифрактометрі Oxford-Diffraction XCALIBUR Eos CCD з використанням графіт-монохромованого $\text{Mo-K}\alpha$ випромінювання. Визначення елементарної комірки та інтегрування даних проводили за допомогою програмного пакету CrysAlisPro від Oxford Diffraction. Використовували аналітичну чисельну корекцію на абсорбцію з використанням багатогранної кристалічної моделі¹⁴⁵ або емпіричну корекцію на абсорбцію з використанням сферичних гармонік. Структури були вирішені за допомогою програми ShelXT з використанням методу внутрішньої фази і уточнені за допомогою повноматричного методу найменших квадратів на F^2 за допомогою програми ShelXL.^{146,147} Як

інтерфейс до програм ShelX використовували Olex2.¹⁴⁸ Атоми свинцю та галогенів були уточнені анізотропно в усіх структурах. Атоми С і N в розупорядкованому катіоні азиридинію були уточнені ізотропно в структурі **SnCl** (270 K) і анізотропно в усіх інших структурах. Усі атоми водню в структурах **SnCl** (120 і 180 K), **SnBr** (120 K) і **SnI** (105 K) були розміщені геометрично і уточнені методом riding.

Кристалографічні дані структур, описаних у цій роботі, були розміщені в Кембриджському центрі кристалографічних даних (CCDC).

Дані **порошкової дифракції** були отримані на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 з використанням Cu-K α випромінювання (діапазон 5-50°, крок 0,05°).

2.2.2 Диференційна скануючи калориметрія

Вимірювання методом **диференційної скануючої калориметрії** проводили на приладі Linkam DSC600. Наважку зразка поміщали в алюмінієвий тигель і завантажували в кріостат. Перед початком експерименту з нагріванням/охолодженням повітря з камери було видалено за допомогою сухого азоту. Вимірювання проводили зі швидкістю нагрівання/охолодження 10К хв.⁻¹ в діапазоні температур від 88 до 298 К.

2.2.3 Спектроскопічні методи дослідження

УФ-поглинання вимірювали на спектрофотометрі Varian Cary 50 UV-Vis в діапазоні 250 – 1000 нм.

ІЧ-спектри записували на спектрометрі PerkinElmer BX II (4000 – 600 см⁻¹) в режимі ATR.

2.2.4 Методи дослідження тонких плівок

Метод скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). СЕМ-вимірювання проводили в системі Neon-40 (Zeiss) з використанням детектора SE2. Значення електронної високої напруги становило 5 кВ.

Метод профілометрії. Товщину плівок визначали методом профілометрії шляхом вимірювання поперек подряпини, зробленої на поверхні скальпелем. Вимірювання профілометрії проводили за допомогою системи Bruker DektakXT.

Вимірювання фотолюмінесценції. Спектри фотолюмінесценції реєстрували за допомогою флуоресцентного спектрометра Shimadzu RF-6000. Температурний контроль здійснювали за допомогою криостата Linkam DSC600. Перед вимірюваннями камеру криостата продували N_2 . Швидкість охолодження/нагрівання становила 10 К/хв.

Фотоелектронна спектроскопія. Для проведення вимірювань методом поверхнево чутливої фотоелектронної спектроскопії зразки переносили у вимірювальну камеру в атмосфері N_2 . Усі зразки тонких плівок були досліджені такими методами як **ультрафіолетова електронна спектроскопія (УФС)**, **інверсійна фотоемісійна спектроскопія (IPES)** та **рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС)**.

Аналіз **УФС** проводився з використанням монохроматичного джерела збудження He (VUV5000, Scienta Omicron, $h\nu = 21,22$ eV), тоді як для **РФС** використовувалося немонохроматичне джерело Mg-K α (VG, $h\nu = 1253,6$ eV). Кінетичну енергію випромінюваних фотоелектронів вимірювали за допомогою напівсферичного аналізатора (Specs Phoibis 100).

Для **IPES** використовували низькоенергетичну електронну гармату (Kimball, ELG-2) і смуговий фотонний детектор (Omnivac).

2.2.5 DFT-розрахунки.

Зонну структуру і густину станів (DOS) було розраховано з використанням структури, уточненої з дифракційного експерименту на монокристалі. DFT-розрахунки проводилися за допомогою програмного забезпечення AMS BAND без подальшої оптимізації атомних координат.^{149,150}

Розрахунок повної енергії базувався на теорії функціоналу густини (DFT) з узагальненим градієнтним наближенням GGA PBE (Perdew – Burke – Ernzerhof). Для розрахунку густини станів використовувалася k-точкова сітка $5 \times 5 \times 5$. Використовувався базис з потрібною Z і однією функцією поляризації, а скалярні релятивістські ефекти враховувалися за допомогою підходу ZORA.^{151,152}

РОЗДІЛ 3. СВИНЕЦЬ-ГАЛОГЕНІДНІ ГІБРИДНІ ПЕРОВСЬКІТИ З АЗИРИДИНІЄВИМ КАТІОНОМ

У даній роботі було отримано перовськіти $(\text{AzrH})\text{PbHal}_3$ (де AzrH = азиридиній, $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$ або I), де унікальний катіон азиридинію є стабільним і також слугує ефективною основою для побудови тривимірних перовськітних структур. $(\text{AzrH})\text{PbHal}_3$ були синтезовані шляхом реакції між кислими розчинами галогенідів свинцю та азиридином.

3.1 Структурні особливості свинець-галогенідних гібридних перовськітів $(\text{AzrH})\text{PbHal}_3$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Структури всіх трьох перовськітів досліджено методом рентгенівської дифракції на монокристалах. При 293 К всі сполуки кристалізуються в просторовій групі $Pm\bar{3}m$ кубічної сингонії. Каркаси побудовані з ідеальних октаедрів PbHal_6 ($\text{Hal-Pb-Hal} = 90^\circ$), які зв'язані спільними кутами (рисунк 3.1 (А)).

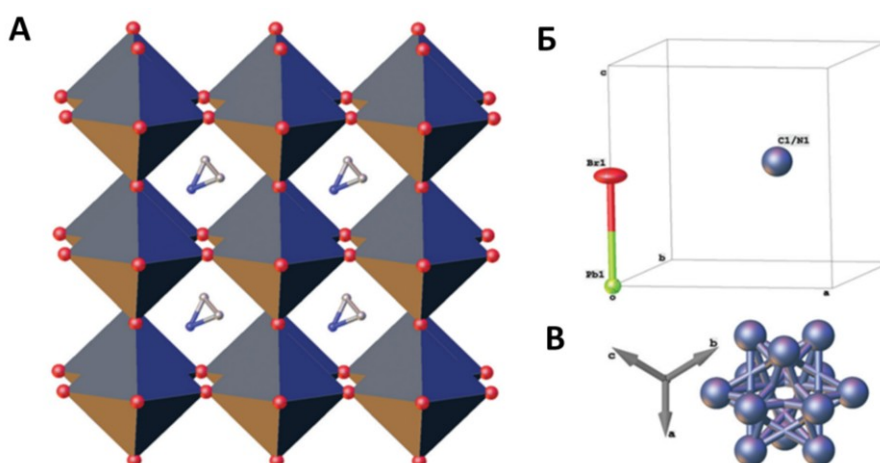


Рисунок 3.1. Кристалічна структура $(\text{AzrH})\text{PbHal}_3$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). (А) 3D аніонний галоплюмбатний каркас, побудований із зв'язаних вершинами поліедрів PbBr_6 . (Б) Кристалографічно незалежна частина, яка включає один атом Pb , один атом Hal і одну позицію для розупорядкованих атомів C і N . (В) Змодельована розупорядкованість катіону азиридинію.

Кристалографічно незалежна частина включає один атом РЬ, один атом галогену Hal і одну позицію для розупорядкованих атомів С і N (**рисунок 3.1 (Б)**). Параметри комірки та довжини зв'язків РЬ–Hal наведено в **таблиці 3.1**. Параметр комірки *a* відповідає найближчій відстані РЬ⋯РЬ, тобто визначається довжиною зв'язку РЬ–Hal. Він прогресивно зростає в ряду Cl < Br < I відповідно до атомних радіусів галогенів (**таблиця 3.1**).

Таблиця 3.1. Структурні та оптичні характеристики (AzrH)PbHal₃ (при 293 К).

Сполука	(AzrH)PbCl ₃	(AzrH)PbBr ₃	(AzrH)PbI ₃
Просторова група	<i>Pm$\bar{3}$m</i>	<i>Pm$\bar{3}$m</i>	<i>Pm$\bar{3}$m</i>
<i>a</i> (Å)	5.7610(2)	5.9739(3)	6.3640(4)
РЬ–Hal (Å)	2.8805(1)	2.9870(2)	3.1820(2)
N1–H⋯Hal1 (Å)	3.23(2)	3.40(3)	3.69(1)
C1–C1/N1 (Å)	1.45(4)	1.43(3)	1.40(2)
Оптична ширина забороненої зони (eV)	2.99	2.27	1.52

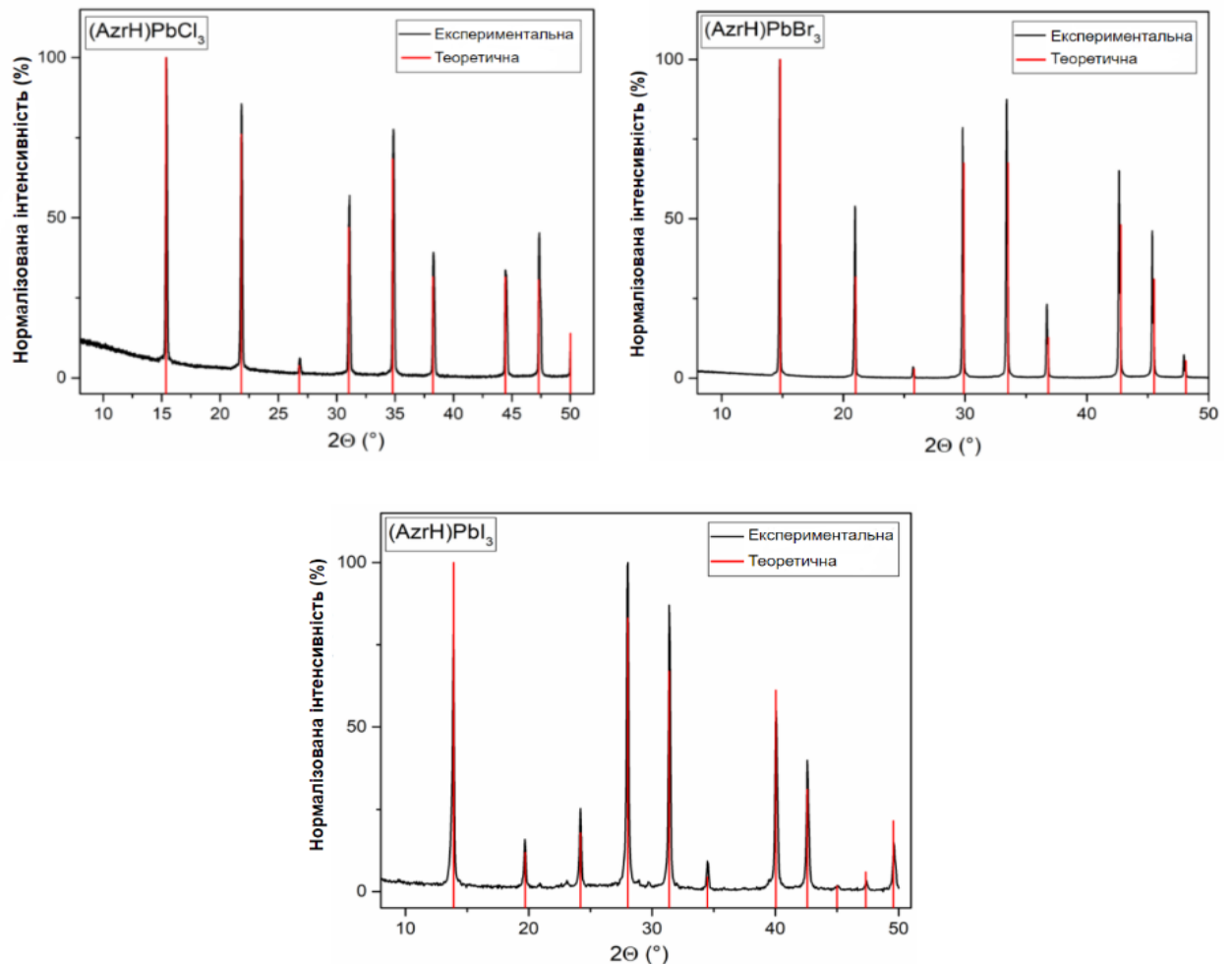
Геометрія галоплюмбатних каркасів подібна до такої, яка спостерігалась для сполук з катіонами МА та FА, що демонструє лише незначний вплив катіонів на аніонну архітектуру (**таблиця 3.2**).

Катіонні позиції займає сильно розупорядкований катіон азиридинію. Його можна змоделювати як розупорядкований між 36 позиціями (**рисунк 3.1 (В)**) із довжиною зв'язку С–С/Н 1,40-1,45 Å. Враховуючи дуже низьке розсіювання від катіона порівняно з каркасом [PbHal₃], подібне розсіювання від атомів С і N, а також високу кубічну симетрію цих сполук, запропоновану модель радше слід розглядати як лише один із багатьох можливих способів моделювання даного розупорядкування. Катіон азиридинію має короткі контакти з галогенами аніонного каркасу, а саме відстані N1–Hal становлять 3,23 Å (Cl), 3,40 Å (Br) та 3,69 Å (I), що відповідає наявності водневого зв'язку між катіонною та аніонною частинами.

Таблиця 3.2. Параметри комірки (*a*, Å) азиридинієвих свинець-галогенідних перовськітів у порівнянні зі сполуками метиламонію та формаїдинію.

	Azr	MA	FA
Cl	5.7610	5.68 ¹⁵³	5.7379 ¹⁵⁴
Br	5.9739	5.92 ¹⁵³	5.96976 ¹⁵⁵
I	6.3640	6.27 ¹⁵³	6.3532 ¹⁵⁶

Окрім структурних досліджень з монокристалів, також були проведені дослідження фазового складу методом рентгенівської порошкової дифракції (PXRD). Початкові дослідження методом PXRD показують наявність лише однієї описаної кубічної фази для всіх перовськітів (**рисуюнок 3.2**).



Рисуюнок 3.2. Експериментальні та теоретично розраховані дифрактограми для трьох перовськітів.

Повторні дослідження фазового складу проводилися приблизно через 1,5 місяця та підтвердили високу стабільність перовськітів (AzrH)PbCl₃ та (AzrH)PbBr₃, тоді як для (AzrH)PbI₃ було виявлено появу незначних домішок (**рисуюнок 3.3**).

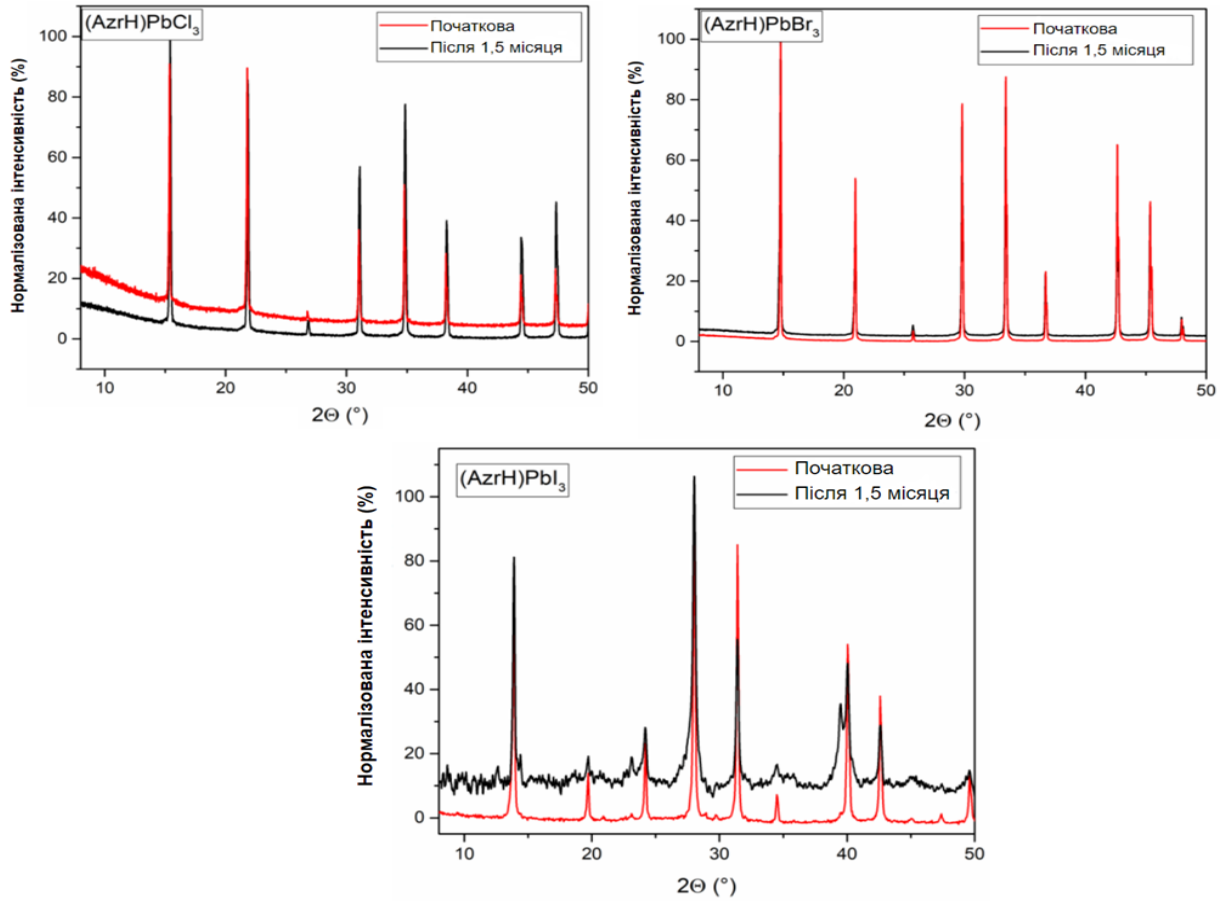


Рисунок 3.3. Експериментальні та теоретично розраховані дифрактограми для трьох перовськітів одразу після отримання та після зберігання зразків протягом 1,5 місяця.

Термогравіметричний аналіз підтвердив відсутність значної втрати маси для цих перовськітів приблизно до $300\text{ }^\circ\text{C}$ (**рисунок 3.4**).

ІЧ-спектри отриманих сполук наведені на **рисунок 3.5**.

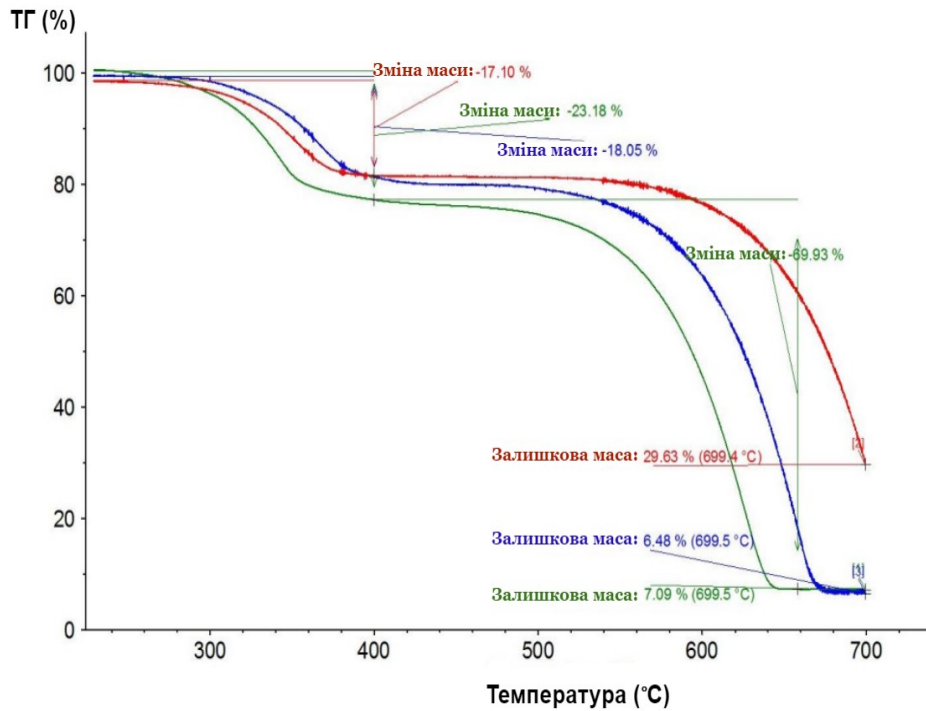


Рисунок 3.4. Термогравіметричні криві для перовськітів $(\text{AzrH})\text{PbHal}_3$ (Hal = Cl – червоний, Br – синій, I – зелений). Діапазон температур 30 – 700 °C, швидкість нагріву 10 °C/хв.

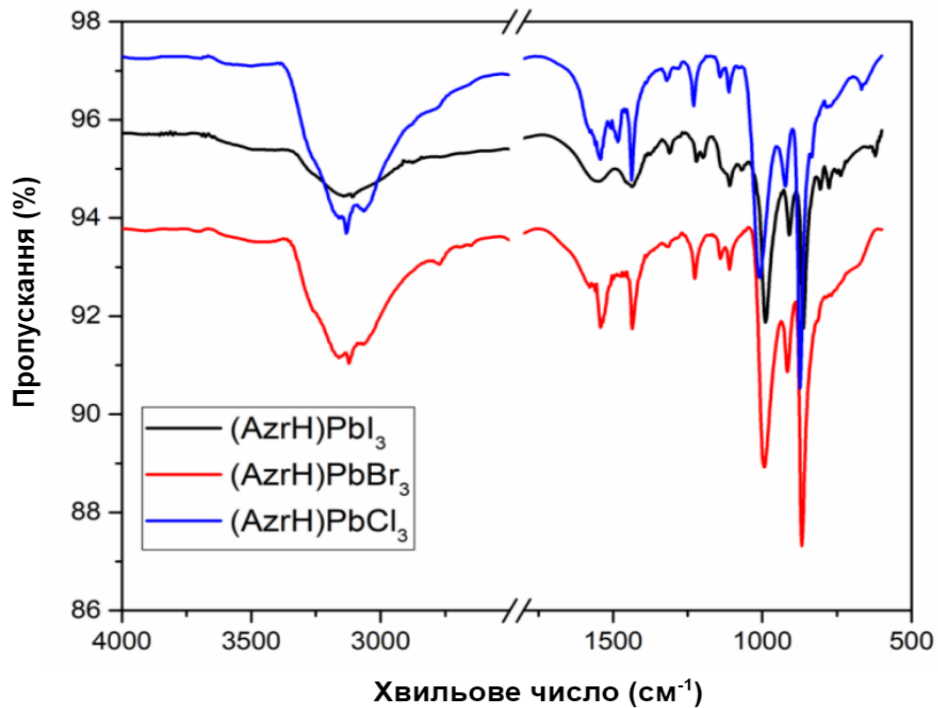


Рисунок 3.5. ІЧ-спектри (ATR) перовськітів $(\text{AzrH})\text{PbHal}_3$ (Hal = Cl, Br, I).

3.2 Оптичні характеристики свинець-галогенідних гібридних перовськітів (AzrH)PbHal₃ (Hal = Cl, Br, I)

Спектри оптичного поглинання (AzrH)PbHal₃ наведено на **рисунку 3.6 (А)**. Усі вони демонструють типове для напівпровідних матеріалів поглинання, а саме різкий спад поглинання на певних довжинах хвиль: 420 нм (Cl), 553 нм (Br) і 830 нм (I). Даний характер спектру зумовлений наявністю забороненої зони у видимій (Cl і Br перовськіти) або у ближній ІЧ (I перовськіт) областях. Це також пояснює кольори отриманих перовськітів: білий (Cl), помаранчевий (Br) і чорний (I) (**рисунк 3.6 (Б)**).

Побудова графіків Тауца на основі спектрів поглинання є класичним підходом до отримання значень ширини забороненої зони. Графіки Тауца для трьох перовськітів наведено на **рисунку 3.6 (В)**, за ними було визначено ширину забороненої зони 2,99 еВ (Cl), 2,27 еВ (Br) і 1,52 еВ (I). Слід відмітити, що встановлені значення дуже близькі до значень ширини забороненої зони для перовськітів з катіонами Cs, MA та FA (**таблиця 3.3**). Це підтверджує вирішальну роль катіонів у формуванні 3D галоплюмбатних каркасів, водночас, саме ця 3D архітектура в основному визначає властивості перовськітів.

Таблиця 3.3. Ширина забороненої зони (еВ) азиридинієвих свинець-галогенідних перовськітів у порівнянні з метиламонієвими та формамідинієвими сполуками.

	Azr	MA	FA
Cl	2.99	2.97 ¹⁵⁷	3.00 ¹⁵⁸
Br	2.27	2.31 ¹⁵⁹	2.27 ¹⁵⁹
I	1.52	1.59 ¹⁵⁹	1.52 ¹⁵⁹

Особливої уваги заслуговує перовськіт $(\text{AzrH})\text{PbI}_3$, оптичне поглинання якого охоплює весь видимий діапазон, що робить його найбільш перспективним для застосування у фотовольтаїці і для фотодетекції. Слід відзначити, що хоча структурні та оптичні властивості отриманого перовськіту подібні до властивостей аналогічних сполук з іншими катіонами, природа використаного катіону може впливати на рухливість заряду, яка є вирішальною для використання цих сполук у фотовольтаїчних конструкціях.

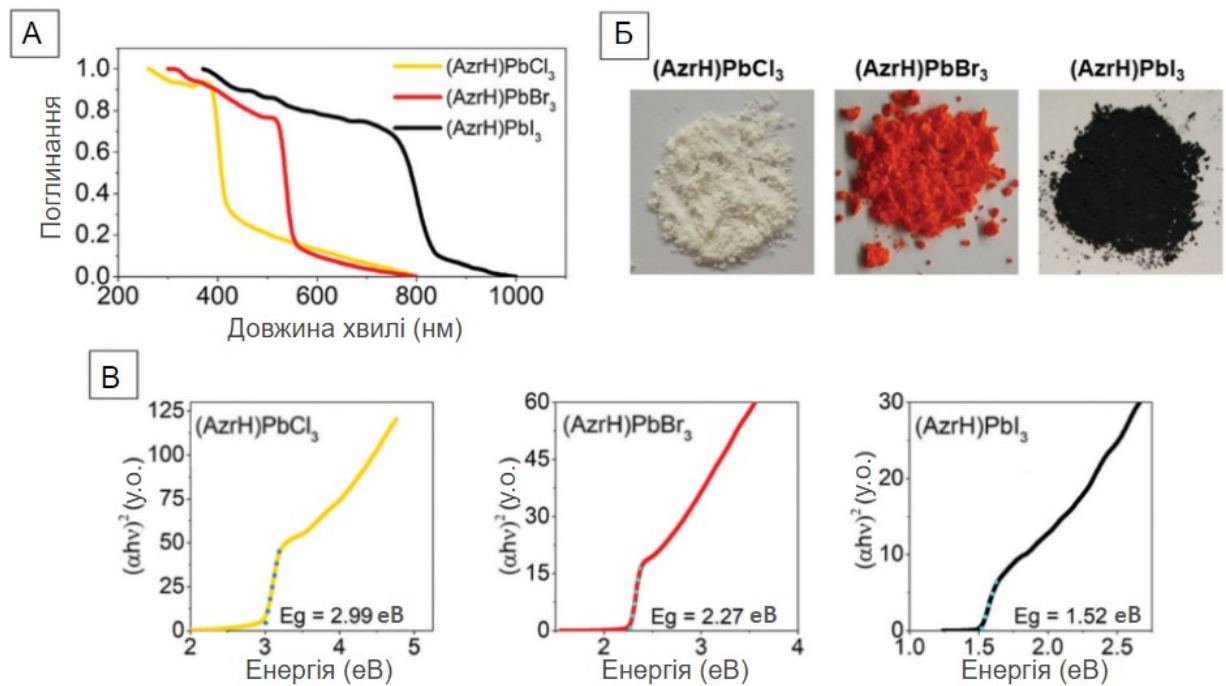


Рисунок 3.6. (А) Нормовані спектри оптичного поглинання $(\text{AzrH})\text{PbHal}_3$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). (Б) Фотографії сполук $(\text{AzrH})\text{PbHal}_3$. (В) Графіки Тауца для трьох перовськітів, що демонструють наявність оптичної забороненої зони.

3.3 Зонна структура гібридних свинець-галогенідних гібридних перовськітів $(\text{AzrH})\text{PbHal}_3$

З використанням структури, уточненої з дифракційного експерименту на монокристалі, було розраховано зонну структуру і густину станів (DOS) для $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ і $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$, що дозволило вперше виконати розрахунки

для перовскітів на основі азиридинію з використанням експериментально отриманих кристалографічних даних. Розрахунок повної енергії базувався на теорії функціоналу густини (DFT) з узагальненим градієнтним наближенням GGA PBE (Perdew – Burke – Ernzerhof).

Теоретична зонна структура і DOS $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ і $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ показані на **рисунку 3.7**. Обидва перовскіти $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ і $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ мають пряму заборонену зону в точці R зони Бріллюена, яка становить 1,81 і 2,38 еВ відповідно. Подібні значення забороненої зони були раніше отримані за допомогою цієї функції для FAPbBr_3 і MAPbBr_3 .^{160,161}

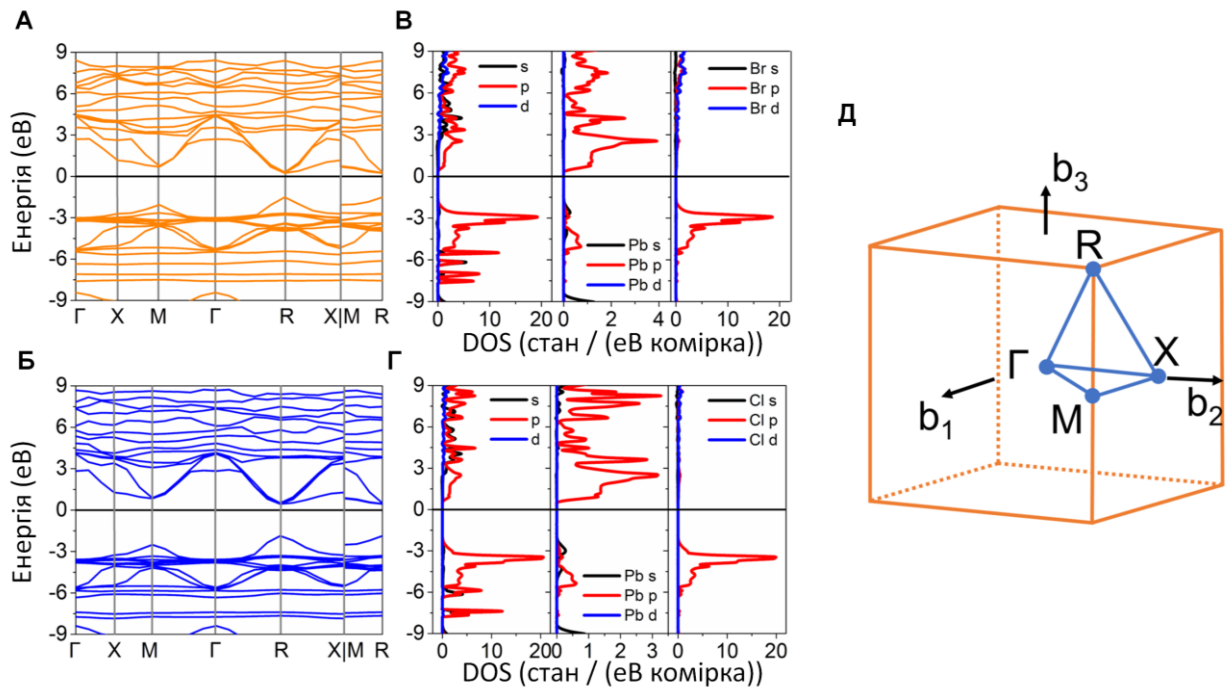


Рисунок 3.7. Розрахована електронна зонна структура (А – $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$, Б – $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$) та густина станів (В – $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$, Г – $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$). (Д) Демонстрація точок високої симетрії в примітивній кубічній ґратці.

Як і очікувалося при розрахунку забороненої зони, розрахована ширина забороненої зони виявилася нижчою за експериментальне значення, отримане оптичними методами. Ширина забороненої зони, яка визначається

як різниця між енергіями HOMO і LUMO, зазвичай нижча при використанні стандартних потенціалів GGA. Розраховані значення спорідненості до електрона та енергії іонізації становлять -3,85 та -5,66 eV для (AzrH)PbBr₃ та -3,49 та -5,87 eV для (AzrH)PbCl₃, відповідно.

З графіка парціальної густини станів (DOS) видно, що верхня межа зони провідності (ЗП) і нижня межа валентної зони (ВЗ) поблизу рівня Фермі в основному визначаються неорганічною складовою (AzrH)PbBr₃ та (AzrH)PbCl₃. Максимум ВЗ трохи нижче рівня Фермі первинно походить від Br 4p / Cl 3p орбіталей, тоді як мінімум ЗП має основний внесок від Pb 6p орбіталей.

Таким чином, перенесення електронів в (AzrH)PbBr₃ і (AzrH)PbCl₃ в основному відбувається між Br 4p / Cl 3p і Pb 6p орбіталями в неорганічному октаедрі.

3.4 Короткі висновки до розділу 3

1. Було синтезовано три нові гібридні органічно-неорганічні перовськіти, а саме (AzrH)PbI₃, (AzrH)PbBr₃ та (AzrH)PbCl₃.
2. Показано, що невеликий катіон азиридинію стабілізує важливу з практичної точки зору тривимірну перовскітну структуру, а з іншого боку – каркас перовскіту екранує і, таким чином, стабілізує катіон азиридинію. Досліджувані перовськіти кристалізуються у кубічній симетрії, просторова група $Pm\bar{3}m$.
3. Було встановлено, що дані перовськіти є напівпровідниками. Для даних сполук було визначено оптичну ширину забороненої зони, яка складала 2,99 eV ((AzrH)PbCl₃), 2,27 eV ((AzrH)PbBr₃) та 1,52 eV ((AzrH)PbI₃).
4. Порошкові зразки досліджуваних перовскітів містять лише одну кубічну фазу відповідного перовскіту.

5. $(\text{AzrH})\text{PbI}_3$ можна розглядати як перспективний фотовольтаїчний матеріал, в той час як інші перовськіти ($(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ та $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$) є більш стабільними до умов навколишнього середовища та можуть бути перспективними для використання їх у якості світловипромінювальних діодів.

РОЗДІЛ 4. БЕЗСВИНЦЕВІ ГІБРИДНІ ГАЛОГЕНІДНІ ПЕРОВСЬКІТИ З АЗИРИДИНІЄВИМ КАТІОНОМ

Перовськіти $(\text{AzrH})\text{SnHal}_3$ були отримані взаємодією водного розчину азиридину з кислими розчинами галогенідів олова. Аналогічно до $(\text{AzrH})\text{PbHal}_3$, важливим етапом синтезу $(\text{AzrH})\text{SnHal}_3$ є утворення катіона азиридинію *in situ* з негайною інкапсуляцією в каркас перовськіту, що запобігає розкриттю кільця хімічно реакційноздатного катіона.

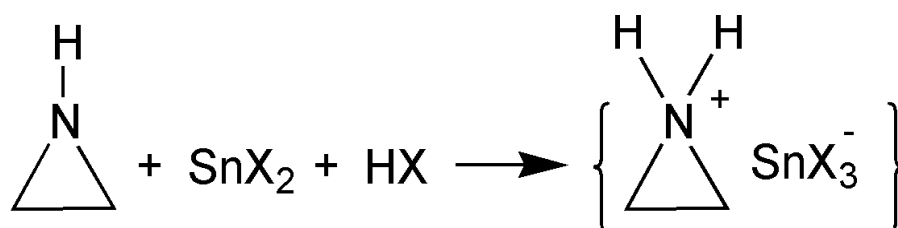


Схема 4.1. Загальна реакція синтезу перовськітів галостаннату азиридинію.

Спектри одержаних сполук, отримані за допомогою метода інфрачервоної (ІЧ-) спектроскопії, показано на **рисунку 4.1**.

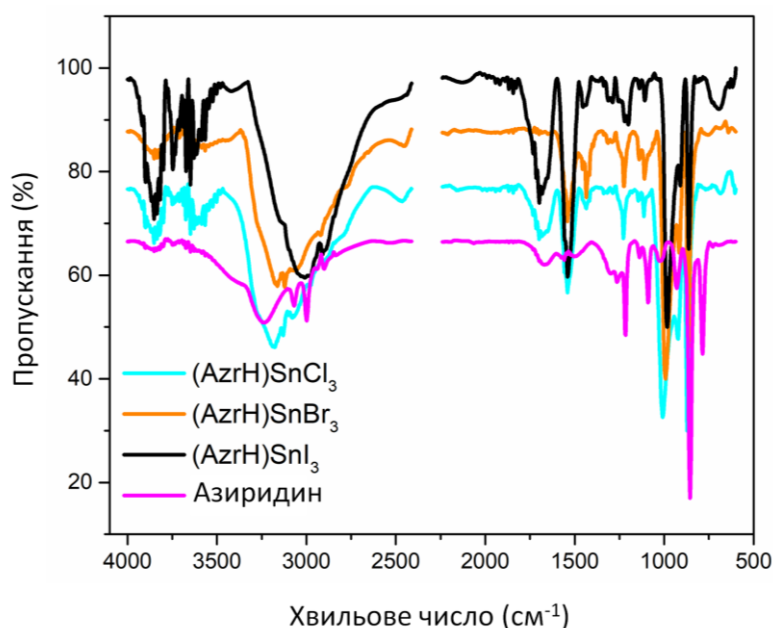


Рисунок 4.1. ІЧ-спектри $(\text{AzrH})\text{SnHal}_3$ та азиридину (область 4000 – 600 cm^{-1}).

Детальний опис з інтерпретацією та порівнянням ІЧ смуг з одержаних спектрів зразків перовськітів $(\text{AzrH})\text{SnHal}_3$ та чистого азиридину описано в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1. Інтерпретація ІЧ смуг $(\text{AzrH})\text{SnHal}_3$ та азиридину.^{162,163}

Азиридин	SnCl	SnBr	SnI	Присвоєння груп
3234	3180	3158	3017	NH вал. кол. / NH ₂ вал. кол.
3067	3127	3121		CH ₂ вал. асим.
2996	2997	2919	2905	CH ₂ вал. сим.
	1537	1537	1537	NH ₂ деф. ножничне (scissoring)
	1431	1431	1431	NH ₂ деф. віялове (wagging)
1218	1228	1224	1220	Розтягнення кільця
1136	1145	1140	1138	CH ₂ деф. віялове (wagging)
1089	1114	1140	1138	CH ₂ деф. крутильне (twisting)
	1009	995	985	NH ₂ деф. маятникове (rocking)
929	924	914	909	Асиметрична деформація кільця
858	868	863	858	Симетрична деформація кільця

4.1 Дослідження фазових переходів у олово-галогенідних гібридних перовськітах $(AzrH)SnHal_3$ ($Hal = Cl, Br, I$)

Вимірювання методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) для $(AzrH)SnCl_3$ (далі **SnCl**), $(AzrH)SnBr_3$ (далі **SnBr**) і $(AzrH)SnI_3$ (далі **SnI**) показали наявність температурноіндукованих фазових переходів для всіх трьох отриманих перовськітів (**Рисунок 4.2**).

Для **SnCl** характерна наявність двох фазових переходів: перший відбувається при $T1\downarrow = 230$ і $T1\uparrow = 244$ К і характеризується відносно великими $\langle\Delta H\rangle = 3,2$ кДж/моль і $\langle\Delta S\rangle = 13,5$ Дж/(моль·К) (де $\langle\Delta H\rangle$ і $\langle\Delta S\rangle$ означають середні значення між нагріванням і охолодженням). Другий перехід у **SnCl** відбувається при $T2\downarrow = 144$ і $T2\uparrow = 162$ К і характеризується значно меншими змінами ентальпії та ентропії з $\langle\Delta H\rangle = 0,1$ кДж/моль і $\langle\Delta S\rangle = 0,6$ Дж/(моль·К) (**Таблиця 4.2**).

Таблиця 4.2. Температури, значення ΔH та ΔS фазових переходів в **SnCl**, **SnBr** та **SnI**, отримані з ДСК вимірювань.

	Охолодження			Нагрів		
	T (К)	ΔH (кДж/моль)	ΔS (Дж/моль·К)	T (К)	ΔH (кДж/моль)	ΔS (Дж/моль·К)
SnCl	230	-3,3	-14,5	244	3,1	12,5
	144	-0,1	-0,5	162	0,1	0,7
SnBr	164	-2,1	-13,0	178	2,1	12,5
	144	-0,4	-2,7	164	0,6	3,7
SnI	118	-1,3	-11,1	133	1,5	11,4

Для **SnBr** спостерігаються два піки ДСК при близьких температурах: $T_{1\downarrow} = 164$ і $T_{1\uparrow} = 178$ К та $T_{2\downarrow} = 144$ і $T_{2\uparrow} = 162$ К. Як і для **SnCl**, більш високотемпературний перехід в **SnBr** характеризується більшими значеннями $\langle\Delta H\rangle = 2,1$ кДж/моль і $\langle\Delta S\rangle = 12,8$ Дж/(моль К), тоді як перехід при нижчих температурах характеризується значно меншими значеннями $\langle\Delta H\rangle = 0,5$ кДж/моль і $\langle\Delta S\rangle = 3,2$ Дж/(моль К).

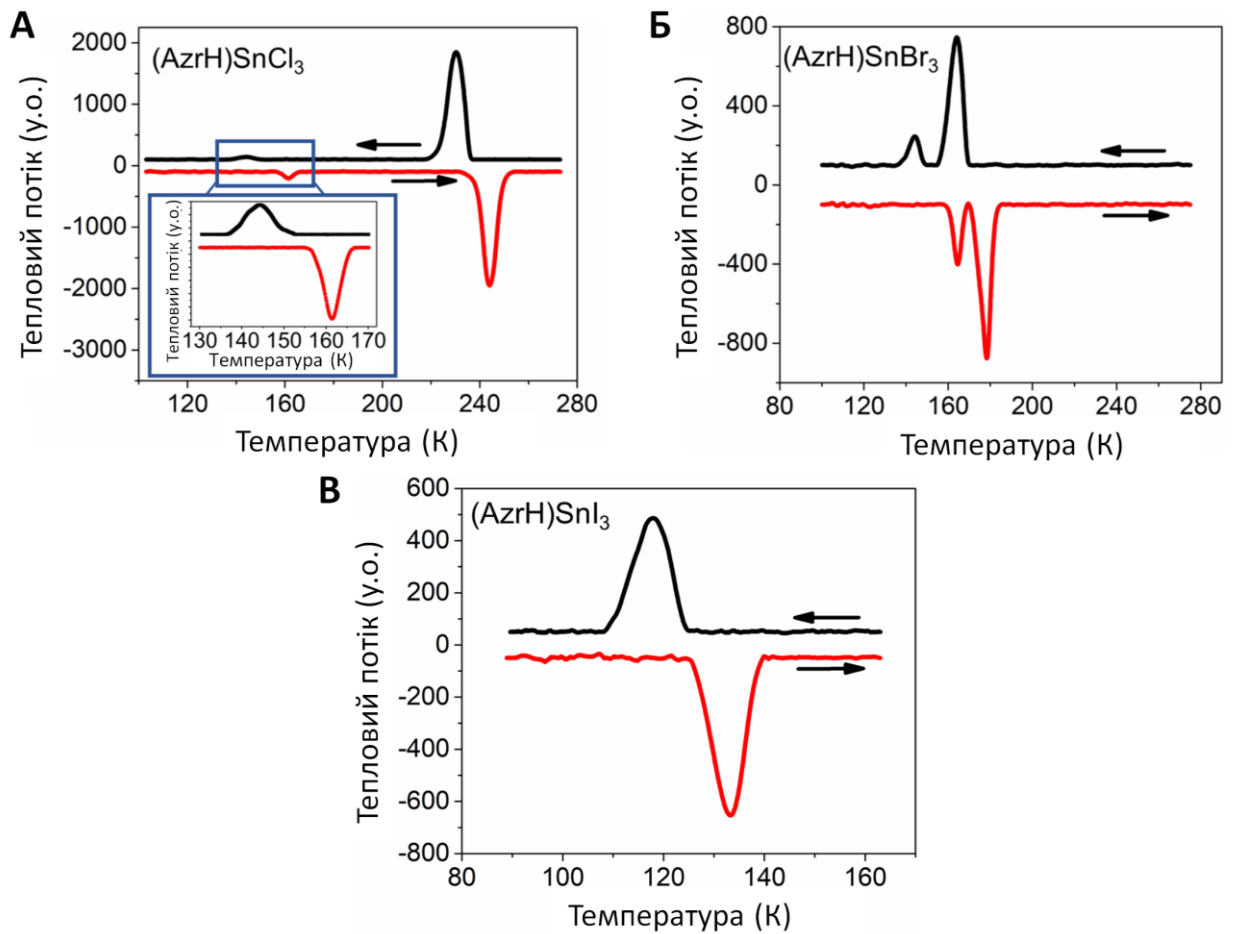


Рисунок 4.2. ДСК криві **SnCl** (а), **SnBr** (б) та **SnI** (в), що демонструють наявність температурноіндукованих кристалографічних фазових переходів.

У випадку **SnI** спостерігається лише один температурноіндукований фазовий перехід при $T_{\downarrow} = 118$ К і $T_{\uparrow} = 133$ К. Для цього переходу $\langle\Delta H\rangle = 1,4$ кДж/моль і $\langle\Delta S\rangle = 11,3$ Дж/(моль К).

Можна помітити, що більш високі температурні переходи в **SnCl** і **SnBr** та єдиний перехід в **SnI** характеризуються близькими значеннями $\langle \Delta S \rangle$, які лежать в інтервалі 11,3 – 13,5 Дж/моль К. Для нелінійної молекули внесок у внутрішню енергію від оберտальних ступенів свободи становить $3/2RT$, тому $\Delta S_{об.}$ можна оцінити як 12,5 Дж/моль К. Отже, згадані високоенергетичні піки ДСК у серії $(AzrH)SnHal_3$ можна класифікувати як такі, що здебільшого походять від упорядкування катіона азиридинію з вільнообертального стану (що далі підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу монокристалів).

Для порівняння, фазові переходи в $MAPbHal_3$ від орторомбічних фаз з упорядкованим метиламонієм (МА) до тетрагональних фаз з неупорядкованими катіонами характеризуються значеннями ΔS в інтервалі 11.2 – 19.0 Дж/моль К¹⁶⁴, які близькі до тих, що спостерігаються в даній роботі.

4.2 Структурні особливості олово-галогенідних гібридних перовськітів $(AzrH)SnHal_3$ ($Hal = Cl, Br, I$)

Структури всіх перовськітів було охарактеризовано за допомогою рентгенівської дифракції на монокристалах. При 180 К $(AzrH)SnI_3$ (**SnI**) і $(AzrH)SnBr_3$ (**SnBr**) кристалізуються в просторовій групі $Pm\bar{3}m$, яка належить до кубічної кристалічної системи. Каркаси **SnI** побудовані з ідеальних октаедрів $[SnI_6]^{4+}$ зі спільними кутами, що з'єднуються між собою, утворюючи нескінченну 3D-решітку (**Рис. 4.3 (А)**).

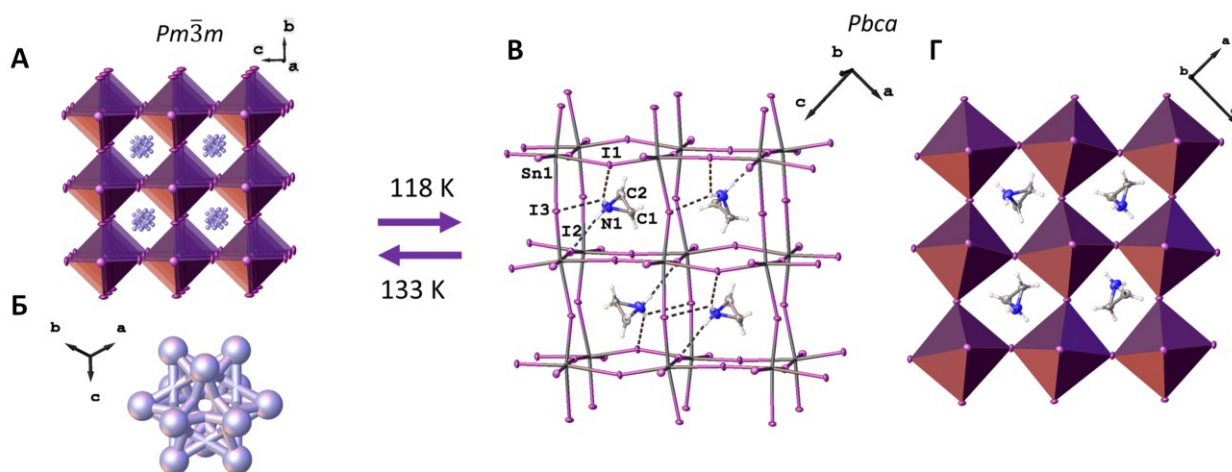


Рисунок 4.3. (А) Відображення каркасної 3D-структури **SnI** при 180 К, побудованої з аніонних октаедрів $[\text{SnI}_6]^{4-}$, що з'єднані між собою кутами, та неупорядкованих катіонів азиридинію, які займають каркасні пустоти. (Б) Модель неупорядкованості катіона азиридинію. (В) Каркас **SnI** при 105 К, в якому розміщений впорядкований катіон азиридинію. Водневі зв'язки показано чорними пунктирними лініями. (Г) Вигляд метал-галогенідного шару в **SnI** вздовж осі *b* при 105 К, який показує нахил октаедрів (катіони азиридинію не показані для наочності). Колірний код: Sn темно-сірий, I фіолетовий, C сірий, N синій, C|N ліловий, H білий.

Параметри комірки даного перовськіту визначаються довжиною зв'язку Pb–I (**Таблиця 4.3**). Геометрія каркаса галогеніду металу в перовськіті **SnI** дуже подібна до аналогічних перовськітів на основі олова з такими органічними катіонами як метиламонієм (МА) та формаїдинієм (ФА). Катіони азиридинію розташовані в кубооктаедричних пустотах, утворених 12 сусідніми галоген-аніонами. Органічний катіон набуває орієнтаційної неупорядкованості між багатьма позиціями (**рис. 4.3 (Б)**), що забезпечує узгодженість між структурою азиридинію та кубічним каркасом. Подібно до ситуації, що спостерігається в $(\text{AzrH})\text{PbHal}_3$, в **SnI** низьке розсіяння від органічного катіона порівняно з каркасом галогеніду металу та висока кубічна симетрія системи дозволяють припустити, що запропонована модель

азиридинію є лише одним з багатьох можливих способів моделювання неупорядкованості. Довжина зв'язку C–C/N азиридинію в **SnI** (180 K) становить 1,46(5) Å. Відстань від N до I становить 3.600 Å (I), що вказує на наявність слабких водневих зв'язків між катіоном і каркасом.

При охолодженні до 105 K ($\text{AzrH})\text{SnI}_3$ зазнає кристалографічного перетворення в просторову групу нижчої симетрії *Pbca* (орторомбічна кристалічна система) (**рис. 4.3 (B)**). Зменшення симетрії супроводжується викривленням октаедрів $[\text{SnI}_6]^{4-}$, які зазнають позаплощинного нахилу вздовж осі *b* і площинного нахилу вздовж осі *c*. Довжина зв'язків Sn – I змінюється в діапазоні від 2,990(2) до 3,2960(19) Å.

Координаційний октаедр $[\text{SnI}_6]^{4-}$ демонструє асиметричне тригональне спотворення, що приводить до утворення трьох коротких зв'язків (середня довжина $\langle \text{Sn} - \text{I}^{\text{короткий}} \rangle$ становить 3,004 Å) і трьох довгих зв'язків ($\langle \text{Sn} - \text{I}^{\text{довгий}} \rangle$ становить 3,291 Å), розташованих у *fac* конфігурації. Деформація довжини зв'язку Δd в **SnI** (105 K) становить $2,1 \times 10^{-3}$.¹⁶⁵ Цис-кути I–Sn–I, які є характерними при описі викривлення октаедрів, змінюються в діапазоні 79,62(5) – 96,61(6)°. Розкид кутів зв'язку σ^2 для цієї структури становить $22,3(^{\circ})^2$.¹⁶⁵

Катіон азиридинію в цій структурі є впорядкованим, що підтверджує висновок, зроблений на основі ДСК вимірювань. Крім того, азиридиній створює мережу водневих зв'язків з метал-галогенідним каркасом (параметри водневих зв'язків наведені в **таблиці 4.3**). Довжини зв'язків у катіоні азиридинію становлять: C1–N1 – 1,46(3) Å, C2–N1 – 1,49(3) Å, а довжина зв'язку C1–C2 – 1,48(3) Å. Для порівняння, в непротонованій молекулі азиридину довжина зв'язку C–N становить 1,467(2) Å, а зв'язку C–C – 1,462(2) Å.¹⁶⁶ Ці значення добре узгоджуються зі значеннями, отриманими в даній роботі.

Таблиця 4.3. Кристалографічні параметри (AzrH)SnHal₃, виміряні за різних температур.

	(AzrH)SnI ₃ (SnI)		(AzrH)SnBr ₃ (SnBr)		(AzrH)SnCl ₃ (SnCl)		
	180	105	180	120	270	180	120
Температура (К)	180	105	180	120	270	180	120
Сингонія	кубічна	орторомбічна	кубічна	орторомбічна	орторомбічна	моноклінна	моноклінна
Просторова група	<i>Pm$\bar{3}m$</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pm$\bar{3}m$</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>
a (Å)	6,2847 (3)	9,0636 (8)	5,9849 (3)	8,6989 (16)	11,6343 (11)	8,1182 (6)	8,0784 (12)
b (Å)	6,2847 (3)	12,5283 (13)	5,9849 (3)	11,969 (3)	8,3830 (6)	11,5499 (6)	8,1003 (10)
c (Å)	6,2847 (3)	17,1804 (16)	5,9849 (3)	16,144 (4)	8,0626 (6)	8,1286 (5)	11,5627 (14)
α (°)	90	90	90	90	90	90	90
β (°)	90	90	90	90	90	90,283 (6)	96,128 (13)
γ (°)	90	90	90	90	90	90	90
Об'єм комірки (Å ³)	248,23 (4)	1950,9 (3)	214,37 (3)	1680,8 (7)	786,34 (11)	762,16 (8)	752,31 (17)
Z	1	8	1	8	4	4	4
$\rho_{\text{розрах.}}$ (г/см ³)	3,595	3,701	3,071	3,181	2,222	2,345	2,376
Goodness-of-fit	0,808	0,749	0,825	0,942	1,072	1,157	0,943
R [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,0307, wR ₂ = 0,0837	R ₁ = 0,0555, wR ₂ = 0,0978	R ₁ = 0,0307, wR ₂ = 0,0682	R ₁ = 0,0786, wR ₂ = 0,1890	R ₁ = 0,0430, wR ₂ = 0,0869	R ₁ = 0,0367, wR ₂ = 0,0688	R ₁ = 0,0442, wR ₂ = 0,0887
R [усі дані]	R ₁ = 0,0500, wR ₂ = 0,1166	R ₁ = 0,1370, wR ₂ = 0,1108	R ₁ = 0,0321, wR ₂ = 0,0711	R ₁ = 0,1577, wR ₂ = 0,2138	R ₁ = 0,0735, wR ₂ = 0,1028	R ₁ = 0,0415, wR ₂ = 0,0708	R ₁ = 0,0600, wR ₂ = 0,0921

Варто зазначити, що в цій роботі продемонстровано перші приклади впорядкованої незаміщеної кристалічної структури катіона азиридинію.

SnBr демонструє кубічну кристалічну структуру при 180 К, яка дуже схожа на структуру **SnI** при даній температурі (рис. 4.4 (А)). Однак у випадку цього перовськіту бромід-аніони (Br^-) статистично розупорядковані між двома позиціями з довжинами зв'язків Sn–Br 2.775 і 3.210 Å (з 50% заселеністю).

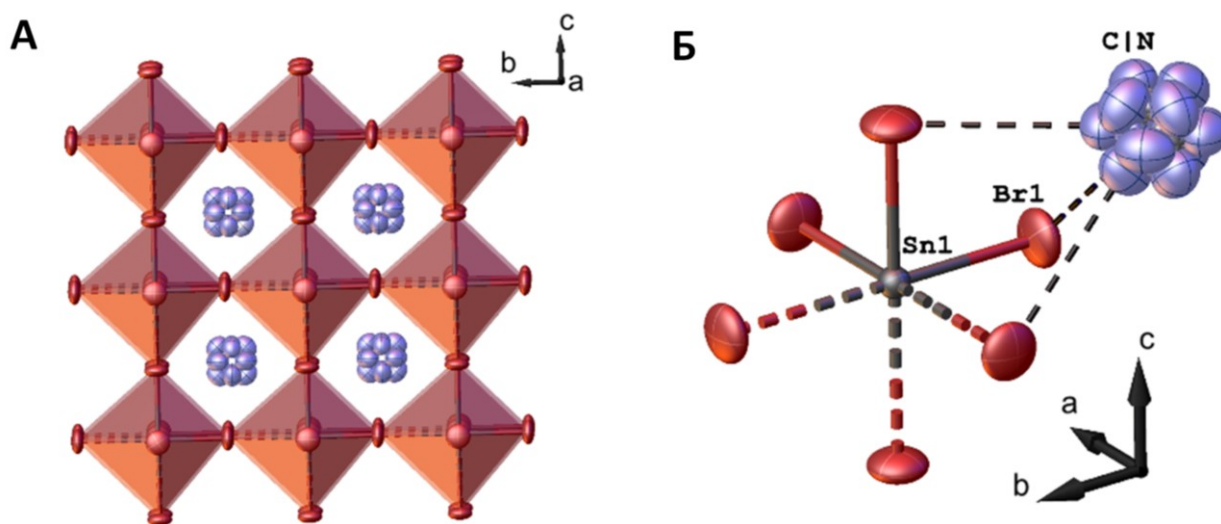


Рисунок 4.4. Тривимірний каркас (А) та координаційний октаедр (Б) **SnBr** при 180 К, що показує октаедричні спотворення. Довші зв'язки Sn–Br показані пунктирними лініями. Колірний код: Sn темно-сірий, Br темно-червоний, C|N ліловий, H білий.

Беручи до уваги тенденцію, що спостерігається для оточення Sn у всіх некубічних структурах в даній роботі, можна зробити висновок, що короткозв'язані бромід-аніони оточують Sn у *fac* конфігурації, в той час як бромід-аніони, зв'язані довгими зв'язками, добудовують октаедр (рис. 4.4 (Б)).

Аналогічно до **SnI**, в **SnBr** катіон азиридинію також розупорядкований по багатьох позиціях у кубічній фазі і утворює водневі зв'язки з каркасом (Таблиця 4.4 – 4.5).

Таблиця 4.4. Вибрані геометричні параметри (AzrH)SnHal₃.

Hal	T (K)	$\Delta d \cdot 10^{-3}$	$\sigma^2 (^\circ)^2$	$\langle \text{Sn-Hal} \rangle (\text{Å})$	$\text{Hal-Sn-Hal}_{\text{цис}} (^\circ)$
I	180	0	0	3,142	90
	105	2,1	22,3	3,004 3,291	79,6– 96,6
Br	180	5,3	0	2,775 3,210	90
	120	7,5	34,1	2,741 3,260	84,3 – 101,4
Cl	270	17	10,7	2,530 3,291	87,7–95,0
	180	16	83,9	2,544 3,290	78,8 – 110,0
	120	16	108,1	2,544 3,282	76,5 – 116,0

На жаль, аналіз кристалографічних даних, отриманих для різних кристалів у діапазоні 150-160 К, який відповідав би області між двома піками ДСК, не привів до якогось обґрунтованого рішення. Ймовірно, дуже мала різниця температур між двома переходами в поєднанні з можливими невеликими температурними коливаннями не дозволяє утримувати кристал у проміжній фазі протягом часу, необхідного для кристалографічного експерименту.

При 120 К **SnBr** кристалізується в просторовій групі *Pbca* та є ізоструктурним до **SnI** при 180 К. У випадку **SnBr** координаційні октаедри дещо більш спотворені порівняно з **SnI**. Центральний атом Sn в цій структурі також оточений трьома короткими ($\langle \text{Sn-Br}^{\text{короткий}} \rangle = 2,775 \text{ Å}$) і трьома довгими зв'язками ($\langle \text{Sn-Br}^{\text{довгий}} \rangle = 3,210 \text{ Å}$). У той час як довжина коротшого координаційного зв'язку закономірно зменшується при переході від I до Br, довший зв'язок, який можна розглядати як міжіонний контакт, залишається

майже незмінним, що приводить до збільшення спотворення довжини зв'язку $\Delta d = 7.5 \times 10^{-3}$ в **SnBr** (при 120 К). Параметр спотворення кута зв'язку σ^2 для цієї структури становить 34.1 ($^\circ$)² і також є більшим порівняно з йодним аналогом. Детальна інформація про геометрію водневих зв'язків у **SnBr** (при 120 К) наведена в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5. Геометрія водневих зв'язків $(AzrH)SnHal_3$.

Hal	T (K)	D–H ... A	Операція симетрії	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	$\angle DHA$ ($^\circ$)
I	180	N–H ... I				3,600	
	105	N1–H ... I1	$-1/2+x; +y; 1/2-z$	0,91	2,858	3,679	151,0
		N1–H ... I2	$-x; 1-y; -z$	0,91	2,774	3,680	174,1
N1–H ... I3		$-1/2+x; 1/2-y; -z$	0,91	3,204	3,747	120,5	
Br	180	N–H ... Br				3,435	
	120	N1–H ... Br1		0,91	2,511	3,415	172,5
		N1–H ... Br2	$1/2-x; -1/2+y; +z$	0,91	3,038	3,588	120,6
N1–H ... Br3		$1/2-x; 1-y; -1/2+z$	0,91	2,679	3,476	146,8	
Cl	270	N–H ... Cl				3,483 – 3,594	
	180	N1–H ... Cl1		0,91	2,462	3,288	150,9
		N1–H ... Cl2	$1/2-x; 1/2+y; 3/2-z$	0,91	2,827	3,372	119,8
		N1–H ... Cl3	$1-x; 1-y; 1-z$	0,91	2,483	3,299	149,3
	120	N1–H ... Cl1	$2-x; 1-y; 2-z$	0,91	2,776	3,363	123,4
		N1–H ... Cl2	$1-x; -1/2+y; 3/2-z$	0,91	2,477	3,279	147,1
N1–H ... Cl3		$+x; 1/2-y; 1/2+z$	0,91	2,529	3,327	146,5	

На відміну від **SnI** та **SnBr**, структура **SnCl** не є кубічною в умовах, близьких до умов навколишнього середовища. **SnCl** кристалізується в орторомбічній просторовій групі $Pnma$ при 270 К (рис. 4.5 (А і Б)).

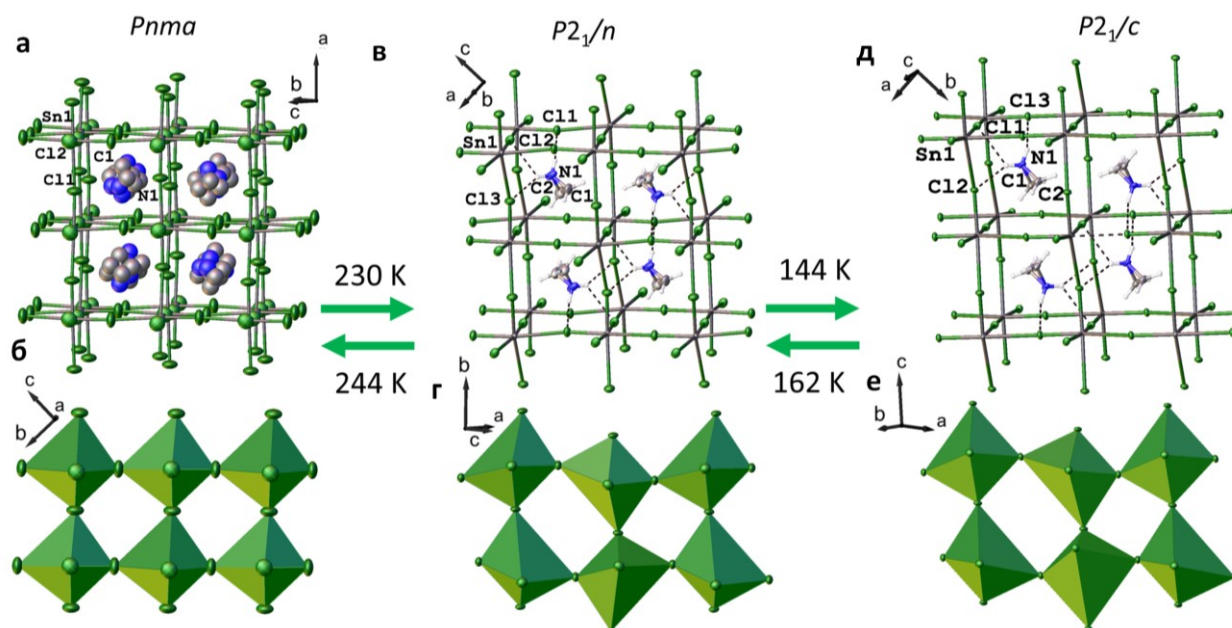


Рисунок 4.5. Каркаси SnCl при 270 (А), 180 (В) і 120 К (Д). Водневі зв'язки показано чорними пунктирними лініями. Вигляд метал-галогенідних шарів в SnCl при 270 (Б), 180 (Г) і 120 К (Е), на якому показано нахил октаедрів (катіони азиридинію опущені для наочності). Колірний код: Sn темно-сірий, Cl зелений, С сірий, N синій, Н білий.

Загальна топологія цієї кристалічної структури подібна до всіх описаних вище – координаційні октаедри $[\text{SnCl}_6]^{4-}$, з'єднані між собою методом поділу кутів, що утворюють нескінченний тривимірний каркас. У цій структурі азиридиній розупорядкований по більш ніж 4 позиціях і утворює водневі зв'язки з каркасом. Sn має подібне оточення з трьома коротшими зв'язками Sn–Cl довжиною, в середньому, 2,530 Å, що відповідає тенденції до зменшення довжини зв'язку Sn–X в ряду $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$. Довжина слабшого контакту Sn–Cl залишається майже незмінною порівняно зі структурами **SnI** та **SnBr** ($\langle \text{Sn–Cl}^{\text{довгий}} \rangle$ становить 3,291 Å). Спотворення довжини октаедричного зв'язку Δd в **SnCl** при 270 К є досить високим і досягає значення 17×10^{-3} , тоді як значення σ^2 складає лише $10,7$ (°)².

При охолодженні до 180 К, **SnCl** зазнає кристалографічного фазового переходу в моноклінну просторову групу $P2_1/n$ (рис. 4.5 (В і Г)). Цей перехід

супроводжується упорядкуванням катіона азиридинію, що узгоджується з даними вимірювань ДСК. Хоча довжини зв'язків Sn–Cl залишаються майже незмінними при цьому переході, збільшення відхилення кута *цис*-Cl–Sn–Cl від 90° сприяє більшому спотворенню октаедричної структури ($\Delta d = 16 \times 10^{-3}$ і $\sigma^2 = 83,9$ (°)²). При подальшому охолодженні до 120 К, SnCl переходить в іншу фазу, що відповідає моноклінній просторовій групі $P2_1/c$ (рис. 4.5 (Д і Е)).

На цьому етапі кути *цис*-Cl–Sn–Cl зазнають ще більшого відхилення від ідеальної октаедричної геометрії ($\sigma^2 = 108,1$ (°)²), тоді як довжини зв'язків Sn–Cl залишаються майже незмінними ($\Delta d = 16 \times 10^{-3}$). В обох моноклінних формах SnCl, катіон азиридинію є упорядкованим і створює мережу водневих зв'язків з неорганічним каркасом (таблиця 4.5).

Таке координаційне оточення з асиметричним тригональним спотворенням октаедра, створене трьома коротко-зв'язаними аніонами галогену в поєднанні з трьома довшими Sn–X контактами, є досить типовим для олова і спостерігається для подібних структур $MA\text{SnCl}_3$ ¹⁶⁷ або інших 2D перовськітоподібних структур.^{168,169} Розрахунок суми валентних зв'язків¹⁷⁰ ($s = \sum[(R_0 - R)/0.37]$), де R – довжина зв'язку, а R_0 – параметр валентності зв'язку за О'Кіфом,¹⁷¹ показав, що в структурах SnCl (270, 180 і 120 К) атоми галогену, з'єднані довшими зв'язками, дають 11 – 12% валентності Sn^{II}, тоді як в SnBr (120 і 180 К) цей внесок лежить в межах 20 – 24%, а в SnI (120 К) – 30% (Таблиця 4.6).

Таблиця 4.6. Суми валентних зв'язків¹⁷⁰ ($s = \sum[(R_0 - R)/0.37]$), де R – довжина зв'язку, а R_0 – параметр валентності зв'язку за О'Кіфом¹⁷¹) в $(\text{AzrH})\text{SnHal}_3$.

	T (K)	s	R_0	Внесок довгих зв'язків (%)
$(\text{AzrH})\text{SnCl}_3$	270	2,13	2,36	11,3
	180	2,07	2,36	11,8
	120	2,07	2,36	12,1
$(\text{AzrH})\text{SnBr}_3$	180	2,13	2,55	23,6
	120	2,23	2,55	19,8
$(\text{AzrH})\text{SnI}_3$	180	2,14	2,76	–
	105	2,27	2,76	31,5

Катіон азиридинію добре задовольняє фактор толерантності Гольдшміда для перовськітних структур. Згідно з отриманою кристалічною структурою, іонний радіус катіона азиридинію становить 2,30 Å (розрахований як $r_{\text{Aeff}} = r_{\text{mass}} + r_{\text{ion}}$, де r_{mass} – відстань від центру мас азиридинію до найвіддаленішого неводневого атома, а $r_{\text{ion}} = r(\text{N}^{3-})$, що дорівнює 1,46 Å (див. ⁹)). Отримане значення іонного радіуса лежить між відповідними параметрами для метиламонію (2,16 Å) та формамідинію (2,53 Å).¹⁷² Коефіцієнт толерантності Гольдшміда (t) для **SnCl** становить 0,978, для **SnBr** – 0,969 і для **SnI** – 0,950. Ці значення добре вкладаються в діапазон $0,8 \leq t \leq 1$, що орієнтовно визначає можливість існування тривимірної структури перовськіту. Порівняння коефіцієнтів толерантності $(\text{AzrH})\text{SnX}_3$ з найближчими аналогами МА і FA наведено в **таблиці 4.7**. Значення іонних радіусів, які були використані для розрахунків, наведено у **таблиці 4.8**.

Таблиця 4.7. Коефіцієнти толерантності Гольдшмідта (t) для перовськітів $(AzrH)SnX_3$ та їх найближчих аналогів ABX_3 , де $A = MA, FA, AzrH$, $B = Sn, Pb$, $X = Cl, Br, I$.

Сполука	t	Сполука	t	Сполука	t
Серія сполук зі Sn					
$(AzrH)SnCl_3$	0,978	MA_3SnCl_3	0,945	FA_3SnCl_3	1,032
$(AzrH)SnBr_3$	0,969	MA_3SnBr_3	0,937	FA_3SnBr_3	1,021
$(AzrH)SnI_3$	0,950	MA_3SnI_3	0,920	FA_3SnI_3	0,998
Серія сполук з Pb					
$(AzrH)PbCl_3$	0,965	$MAPbCl_3$	0,933	$FAPbCl_3$	1,019
$(AzrH)PbBr_3$	0,956	$MAPbBr_3$	0,925	$FAPbBr_3$	1,008
$(AzrH)PbI_3$	0,939	$MAPbI_3$	0,909	$FAPbI_3$	0,987

Таблиця 4.8. Іонні радіуси (Å), що використовувалися для обрахунків¹⁷²:

Катіон А	Радіус	Катіон В	Радіус	Аніон X	Радіус
$(AzrH)^+$	2,30	Sn^{2+}	1,15	Cl^-	1,85
MA^+	2,16	Pb^{2+}	1,19	Br^-	1,96
FA^+	2,53			I^-	2,20

Коефіцієнти толерантності Гольдшмідта для ABX_3 були розраховані як

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

Аналізуючи відмінності в поведінці фазових переходів відповідно до аналізу кристалічних структур за різних температур, можна відзначити

підвищення температури фазового переходу разом зі збільшенням октаедричного спотворення в ряду **SnI** → **SnBr** → **SnCl**. За кімнатної температури **SnI** описується кубічною структурою з правильними октаедрами ($\Delta d \times 10^{-3} = 0$ і $\sigma^2 = 0$ (°)²), яка зазнає переходу в орторомбічну фазу зі спотвореними октаедрами ($\Delta d \times 10^{-3} = 2,1$ і $\sigma^2 = 22,3$ (°)²) при найнижчій (серед **SnI**, **SnBr** і **SnCl**) температурі 118 К. Координаційні октаедри в **SnBr** мають деяке спотворення довжини в кубічній фазі при кімнатній температурі ($\Delta d \times 10^{-3} = 5,3$ і $\sigma^2 = 0$ (°)²) і цей перовськіт зазнає переходу в орторомбічну фазу ($\Delta d \times 10^{-3} = 7,5$ і $\sigma^2 = 34,1$ (°)²) при 164 і 144 К. На відміну від **SnI** і **SnBr**, **SnCl** набуває найбільш спотвореної октаедричної фази за кімнатної температури ($\Delta d \times 10^{-3} = 17$ і $\sigma^2 = 10,7$ (°)²) і зазнає двох послідовних переходів до двох різних моноклінних фаз за найвищих температур 230 і 144 К (з $\Delta d \times 10^{-3} = 16$ і $\sigma^2 = 83,9$ (°)² та $\Delta d \times 10^{-3} = 16$ і $\sigma^2 = 108,1$ (°)² відповідно). Таким чином, у випадку описаних сполук, вищий початковий ступінь спотворення кристалічної структури сприяє їх подальшому переходу в фази з нижчою симетрією при охолодженні.

Тенденція до прояву фазового переходу, подібного до описаного в цій роботі, раніше спостерігалася для більшості відомих 3D ГОНП. У більшості випадків фазові переходи пов'язані з двома основними чинниками: зміною орієнтації органічних катіонів у кубооктаедричних пустотах і зміною взаємного розташування та спотворенням октаедрів галогенідів металів. Наприклад, FASnI_3 кристалізується в просторовій групі $Pm\bar{3}m$, що належить до кубічної кристалічної системи з повністю обертально-невпорядкованим катіоном FA за кімнатної температури. При охолодженні ця сполука переходить у тетрагональну фазу (просторова група $P4/mbm$) при температурі близько 255 К.¹⁷³ Цей перехід супроводжується площинним обертанням октаедрів $[\text{SnI}_6]^{4-}$, тоді як катіон FA стає розупорядкованим лише за двома позиціями. При подальшому охолодженні, при температурі 155 К

спостерігається перехід до іншої тетрагональної фази (просторова група $P4bm$). У цій фазі катіон FA повністю впорядковується.

Гібридні галогенідні перовськіти олова на основі метилфосфонієвого катіону (MP), а саме MPSnBr_3 і MPSnI_3 , також зазнають низки перетворень. Обидва ці перовськіти кристалізуються в полярних просторових групах при нижчих температурах і зазнають ряд переходів від сегнетоелектричної до параелектричної фази. У той час як MPSnI_3 зазнає одного фазового переходу з орторомбічної фази ($Pba2$) в кубічну ($P\bar{4}3m$) при 298 К¹⁷⁴, MPSnBr_3 спочатку зазнає переходу з моноклінної фази (Pc) в орторомбічну ($Pna2_1$) при 314 К, а подальше нагрівання приводить до його перетворення в кубічну фазу ($Pm\bar{3}m$) при 357 К.¹⁷⁵ У серії з метилфосфонієм (MP) високотемпературні кубічні структури мають розупорядковані катіони і правильні октаедри галогенідів металів, тоді як зменшення симетрії, пов'язане з фазовими переходами, приводить до впорядкування катіонів і одночасного спотворення октаедрів.

Порошкові дифрактограми для **SnI**, **SnBr** і **SnCl**, виміряні при кімнатній температурі, показані на **рис. 4.6**. Отримані дані підтверджують відповідність між порошковими та монокристалічними зразками всіх трьох перовськітів.

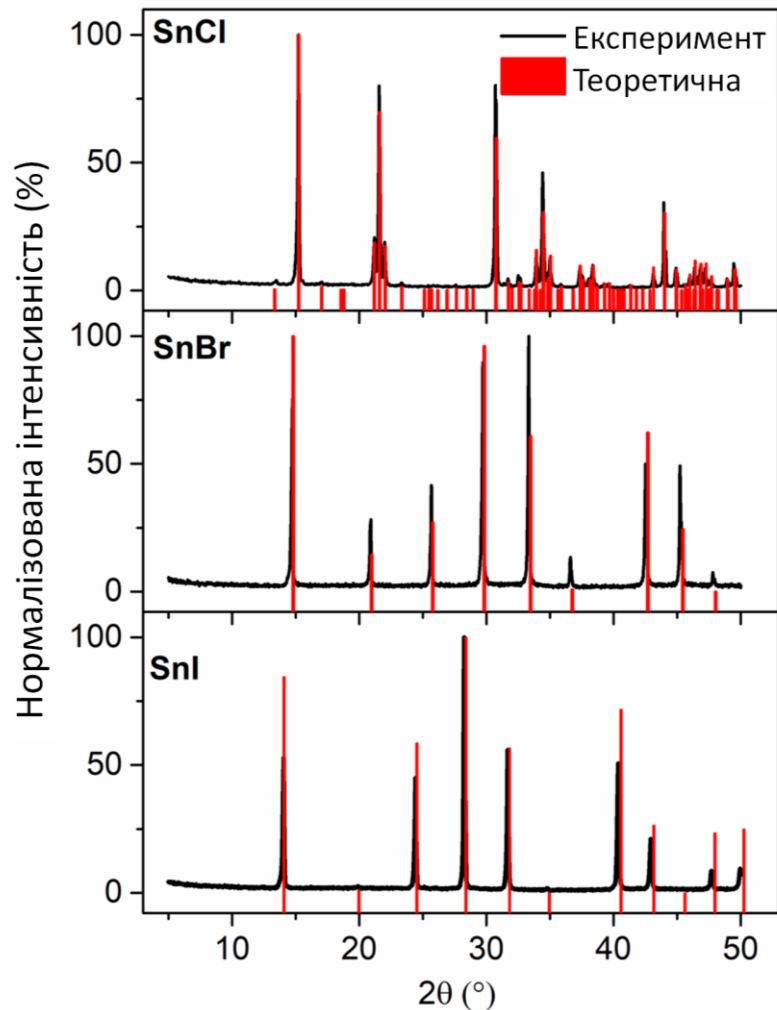


Рисунок 4.6. Порошкові дифрактограми **SnCl**, **SnBr** і **SnI**, записані при кімнатній температурі, що показують відповідність об'ємних зразків монокристалом.

4.3 Оптичні характеристики олово-галогенідних гібридних перовськітів $(AzrH)SnHal_3$ ($Hal = Cl, Br, I$)

Спектри оптичного поглинання перовськітів $(AzrH)SnX_3$ показано на **рис. 4.7 (А)**. Подібно до аналогів на основі Pb, всі отримані перовськіти демонструють оптичну поведінку, характерну для типових напівпровідникових матеріалів – різкий спад поглинання приблизно при 360 нм (Cl), 520 нм (Br) і 840 нм (I). Таке спадання пов'язане з наявністю оптичної забороненої зони в цих сполуках і, таким чином, визначає колір отриманих перовськітів, як показано на **рис. 4.7 (Б)** (безбарвний **SnCl**,

помаранчевий **SnBr** і чорний **SnI**). Ширина забороненої зони $(\text{AzrH})\text{SnX}_3$ була визначена методом побудови графіків Тауца¹⁷⁶ (рис. 4.7 (В–Д)) і дорівнює 3,48 eV (**SnCl**), 2,46 eV (**SnBr**) та 1,54 eV (**SnI**).

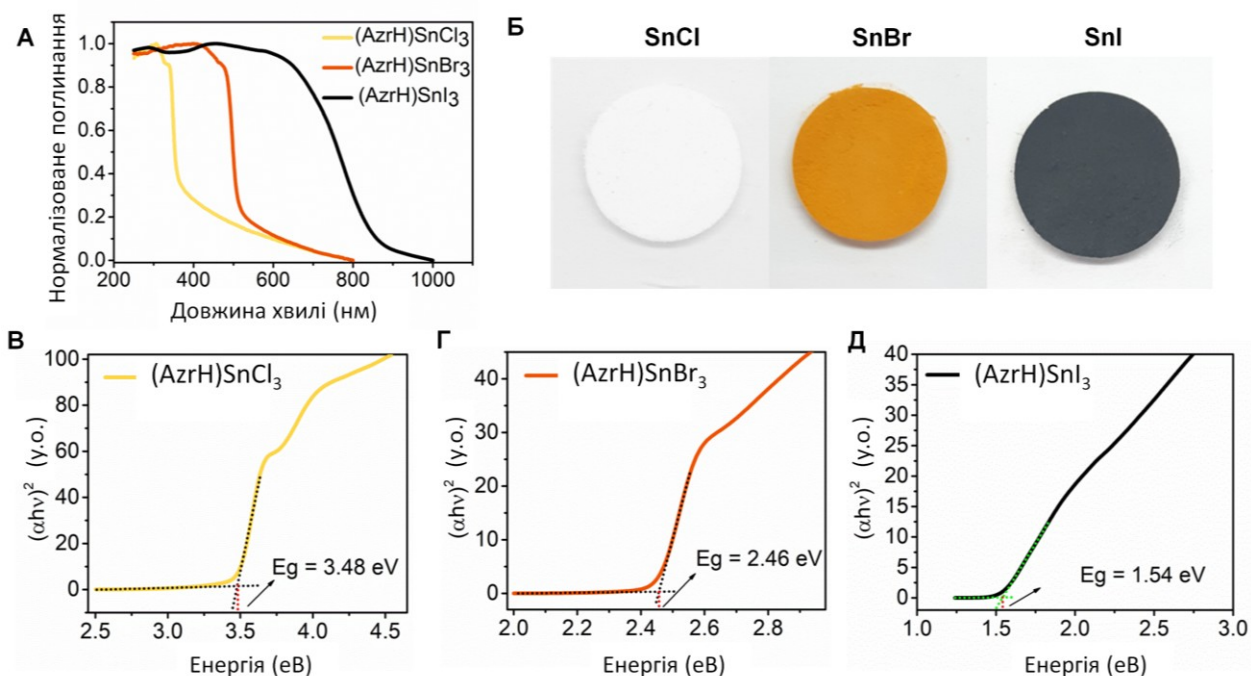


Рисунок 4.7. (А) Нормалізовані спектри оптичного поглинання $(\text{AzrH})\text{SnX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ та I). (Б) Фотографії $(\text{AzrH})\text{SnX}_3$. (В–Д) Графіки Тауца для трьох перовскітів, що показують оптичні ширини заборонених зон.

У випадку перовскітів на основі Sn можна помітити більш вагомий вплив катіона А. Найбільш помітні відмінності в ширині забороненої зони між перовскітами на основі Sn і Pb з AzrH, FA і MA спостерігаються для Cl-аніону. Як в $(\text{AzrH})\text{SnCl}_3$, так і в MASnCl_3 ¹⁶⁷ перовскітах спостерігається подібне спотворене оточення Sn з трьома сильними і трьома слабкими зв'язками. Порівняння ширини забороненої зони відомих на сьогодні гібридних органічно-неорганічних перовскітів на основі Pb і Sn наведено в таблиці 4.9. Цікаво, що для перовскітів на основі AzrH, FA і MA з Pb спостерігаються лише незначні зміни величини забороненої зони при зміні катіона при кімнатній температурі. Водночас, при введенні метилгідразинію (МНу) при кімнатній температурі утворюються моноклінні фази з сильнішим

спотворенням каркасів PbX_3 відносно кубічної симетрії,²¹ що приводить до збільшення значень ширини забороненої зони.^{177,178}

Таблиця 4.9. Порівняння значень ширини забороненої зони (eV) вибраних гібридних перовськітів на основі Sn та Pb з різними катіонами

	Сполуки зі Sn				Сполуки з Pb			
	AzrH	MA	FA	MP	AzrH	MA	FA	MHy
Cl	3.48	3.61 ¹⁷⁹	3.55 ¹⁸⁰		2.99 ²³	2.97 ¹⁵⁷	3.00 ¹⁵⁸	3.4 ²¹
Br	2.46	2.00 ¹⁸¹	2.4 ¹⁸¹	2.42 ¹⁷⁵	2.27 ²³	2.31 ¹⁵⁹	2.27 ¹⁵⁹	2.58 ¹⁸²
I	1.54	1.20 ⁶⁴	1.41 ⁶⁴	1.43 ¹⁷⁴	1.52 ²³	1.59 ¹⁵⁹	1.52 ¹⁵⁹	

Вочевидь, таке сильне спотворення довжини приводить до збільшення ширини забороненої зони порівняно з іншими аналогами на основі Pb. Подібна тенденція, що свідчить про вплив спотвореного каркасу на ширину забороненої зони, спостерігається і для $MPSnBr_3$.¹⁷⁵ Хоча кубічна фаза згаданого перовськіту має типову ширину забороненої зони 2,42 eV, перехід до нижчої симетрії (моноклінна фаза) приводить до збільшення ширини забороненої зони до 2,62 eV.

Наскільки нам відомо, кристалічна структура $FASnCl_3$ досі не була описана, однак твердотільні ЯМР-спектри ¹¹⁹Sn непрямо вказують на те, що цей перовськіт має структуру, подібну до триклінної $MASnCl_3$ з двома незалежними катіонами Sn в асиметричній одиниці¹⁸³, що приводить до подібного збільшення ширини забороненої зони.

Слід зазначити, що об'ємні зразки отриманих сполук не мали проявів фотолюмінесценції. Ймовірно, подальша трансформація перовськітів $(AzrH)SnX_3$ в наноматеріали (наприклад, квантові точки) сприятиме появі

сигналів фотолюмінесценції, подібних до сигналів фотолюмінесценції у перовськітах $(\text{AzrH})\text{PbX}_3$.¹⁸⁴

4.4 *Короткі висновки до розділу 4.*

Було одержано три нових безсвинцевих $(\text{AzrH})\text{SnX}_3$ гібридних органічно-неорганічних перовськіти на основі катіона азиридинію. Введення невеликого катіона азиридинію приводить до створення 3D-структури, водночас, інкапсуляція в пори перовськітного каркасу сприяє стабілізації високореактивного катіона. Всі отримані гібридні перовськіти зазнають температурноіндукованих фазових переходів, які супроводжуються зниженням симетрії і, ймовірно, пригніченням обертання катіона азиридинію. Дані сполуки є напівпровідниками з шириною забороненої зони 1,54 (**SnI**), 2,46 (**SnBr**) та 3,48 (**SnCl**) eV, що робить їх перспективними для подальшого застосування в якості активних шарів у фотовольтаїчних елементах, світлодіодних матрицях, фотодетекторах тощо. Отримані сполуки є другим прикладом перовськітів на основі азиридинію після $(\text{AzrH})\text{PbX}_3$ і демонструють універсальність цього невеликого оригінального катіона для дизайну 3D-гібридних перовськітів.

Точне регулювання забороненої зони в змішанометалатних перовськітах на основі свинцю та олова досягається зміною співвідношення свинцю (Pb^{2+}) та олова (Sn^{2+}) в структурі матеріалу. В ході роботи було отримано порошки змішаних перовськітів складу $(\text{AzrH})\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$ з такими співвідношеннями металів ($X = 0,9; 0,8; 0,75; 0,67; 0,5; 0,33; 0,25; 0,2; 0,1$). Для всіх одержаних зразків були виміряні ГЧ-спектри (**Рисунок 5.1**).

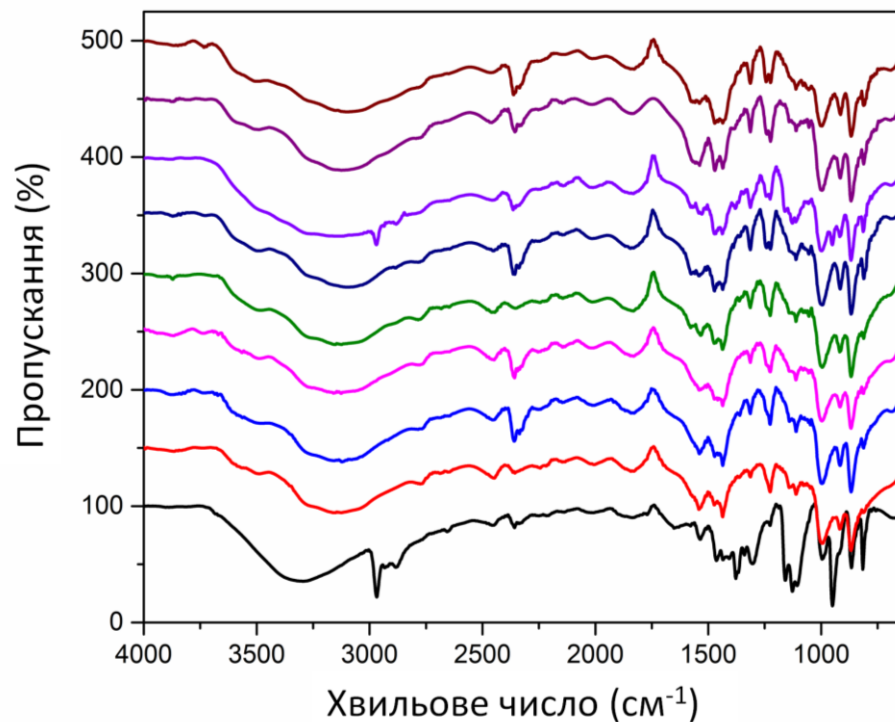


Рисунок 5.1. ГЧ-спектри для всіх отриманих змішаних перовськітів $(\text{AzrH})\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$ (область $4000 - 660 \text{ cm}^{-1}$).

5.1 Дослідження структури змішанометалатних (Pb-Sn) бромідних перовськітів з азиридинієвим катіоном $(\text{AzrH})\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$

Структури змішаних перовськітів отримано для монокристалів складу $(\text{AzrH})\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$ (де $X = 0,88, 0,76, 0,71, 0,24$). Експерименти проводили в інтервалі температур від 250 до 293 К.

Структурним елементом є октаедр $[\text{Pb}|\text{SnBr}_6]^{4-}$ (рис. 5.2 (А)). Pb і Sn розділяють одну спеціальну позицію з координатами (0, 0, 0) на позиції Вічкофа 1a. На одну елементарну комірку припадає формульна одиниця $\text{Br}_3\text{C}_2\text{NPb}_x\text{Sn}_{1-x}$. У структурах, досліджених за кімнатної температури, октаедри мають правильну геометрію, притаманні кубічним перовськітам – усі кути по 90° , довжини зв'язків Pb – Hal у структурах однакові та варіюються у діапазоні від 2.9969 до 3.0046 Å в залежності від складу перовськіту (див. таблицю 5.1). Бром займає позицію Вічкофа 3d з координатами (0, 0, $\frac{1}{2}$). Параметри комірки визначаються довжиною зв'язку Pb|Sn – Br.

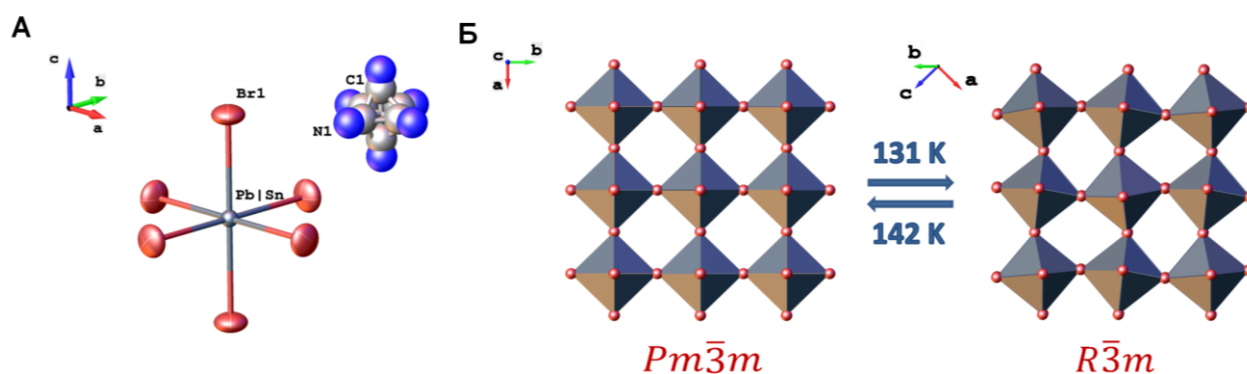


Рисунок 5.2. Зображення кристалічної структури змішаних перовськітів загального складу $(\text{AzrH})\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$ (А) Координаційний октаедр $(\text{AzrH})\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Br}_3$ при 293К, що демонструє так званий «будівельний блок» гібридних перовськітів. Колірний код: Pb|Sn сірий, Br червоний, С світло-сірий і N синій. (Б) 3D каркасна структура $(\text{AzrH})\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Br}_3$ при 293К (ліворуч) і при 105 К (праворуч), побудована з аніонних октаедрів $[\text{Pb}|\text{SnBr}_6]^{4-}$, які з'єднані між собою в режимі спільного використання кутів.

Параметр елементарної комірки системи $(\text{AzrH})\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$ зростає зі збільшенням вмісту Pb^{2+} до $X = 0,76$, після чого починає зменшуватися, досягаючи мінімуму при $X = 1$, що відповідає сполуці $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ (рис. 5.3). Ця тенденція узгоджується з мінімальною різницею між іонними радіусами

Sn^{2+} і Pb^{2+} , що відображає, як заміщення Pb^{2+} на Sn^{2+} впливає на параметри ґратки і загальну структуру перовськіту.

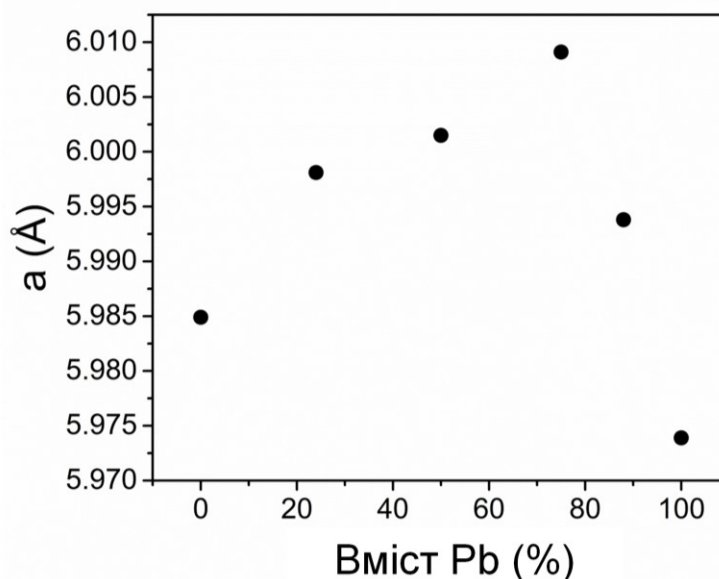


Рисунок 5.3. Параметри комірки a як функція від вмісту Pb.

Таблиця 5.1. Вибрані геометричні параметри $(\text{AzrH})\text{Pb}_{0,76}\text{Sn}_{0,24}\text{Br}_3$.

	T (K)	$\Delta d \cdot 10^{-3}$	σ^2 ($^\circ$) ²	$\langle \text{Pb} \text{Sn}-\text{Hal} \rangle$ (Å)	Hal–Pb Sn–Hal ($^\circ$)
$(\text{AzrH})\text{Pb}_{0,76}\text{Sn}_{0,24}\text{Br}_3$	293	–	–	3.00455	90
$(\text{AzrH})\text{Pb}_{0,84}\text{Sn}_{0,16}\text{Br}_3$	105	0.033	32.5845	2.9857	78.4 – 101.6
$(\text{AzrH})\text{Pb}_{0,24}\text{Sn}_{0,76}\text{Br}_3$	293	–	–	2.999050	90
$(\text{AzrH})\text{Pb}_{0,88}\text{Sn}_{0,12}\text{Br}_3$	293	–	–	2.9969	90
$(\text{AzrH})\text{Pb}_{0,71}\text{Sn}_{0,29}\text{Br}_3$	250	–	–	3.000750	90

$\Delta d = (1/6) \sum_{i=1}^6 (d_i - d)^2 / d^2$ (де d_i – це шість довжин зв'язків Pb|Sn–Br та d – це середня довжина зв'язку Pb|Sn–Br); $\sigma^2 = (1/i) \sum_{i=1}^i (\theta_i - 90)^2$ (де θ_i – це індивідуальні кути Hal–Pb|Sn–Hal).

Октаедри в структурі з'єднані кутовим способом, утворюючи тривимірний каркас з кубічною симетрією в межах просторової групи $R\bar{3}m$ (рис. 5.2 (Б)). Каркасні пустоти, утворені вісьмома октаедрами в ґратці перовськіту, заповнені катіонами азиридинію. Дані катіони мають досить малий радіус, що не збільшує суттєво довжину зв'язку Pb|Sn–Br, дозволяючи перовськітному каркасу зберігати свою тривимірну кубічну структуру. Катіони азиридинію є сильно розупорядкованими і моделюються як розупорядкованими по декількох позиціях. Через невеликі значення електронної густини в катіоні, низьке розсіювання від азиридину порівняно з важкими атомами Pb і Sn, а також через те, що заселеність азиридину дуже мала завдяки його високій симетрії, це розупорядкування є лише моделлю. Довжина зв'язку C – C в катіоні азиридинію варіюється від 1,44 до 1,46 Å, а довжина зв'язку C – N варіюється від 1,40 до 1,43 Å. Атоми Pb, Sn, Br були уточнені анізотропно, тоді як атоми C і N уточнені ізотропно.

Також було отримано одну низькотемпературну структуру складу $(\text{AzrH})\text{Pb}_{0,84}\text{Sn}_{0,16}\text{Br}_3$. При низькій температурі (105K) даний перовськіт кристалізується в тригональній кристалічній системі (ромбодрічна решітка), просторова група $R\bar{3}m$. Зниження симетрії супроводжується розупорядкуванням галогену (Br) по чотирьох позиціях, що приводить до спотворення октаедрів $[\text{Pb}|\text{SnBr}_6]^{4-}$. Для низькотемпературної моделі довжина зв'язку Pb|Sn – Br коливається від 2.98(3) до 3.01(3). Внаслідок неупорядкованості бром утворюється 192 кути Br – Pb|Sn – Br.

Для кожного з цих кутів було розраховано октаедричне відхилення (табл. 5.1). Його розраховували за формулою $\sigma^2 = (1/192) \sum_{i=1}^{192} (\theta_i - 90)^2$ (де θ_i – це індивідуальні кути Hal–Pb|Sn–Hal). Значення октаедричного відхилення склало $\sigma^2 = 32,5845$. Низькотемпературна структура була змодельована відповідно до октаедричного нахилу^{185,186}. Модель показує

максимальне спотворення октаедричного нахилу відповідно до неупорядкованості галогенів (**Рисунок 5.2 (Б)**).

Дослідження зразків змішаних перовськітів із різним співвідношенням металів методом порошкової рентгенівської дифракції демонструють наявність лише однієї описаної кубічної фази $Pm\bar{3}m$ (**рисунок 5.4**), яка є типовою для цих перовськітів при кімнатній температурі (наприклад, дифрактограма для $(AzrH)PbBr_3$ ²³, $(AzrH)SnBr_3$ ²⁸ та змішаних $CH_3NH_3Pb_xSn_{1-x}Br_3$ ¹⁸⁷ або $CH(NH_2)_2Pb_xSn_{1-x}Br_3$ ¹⁸⁸). Важливо відзначити, що, незважаючи на високу реакційну здатність катіону, не спостерігається побічних продуктів і немає ознак реакції розкриття кільця азиридину.¹⁸⁹

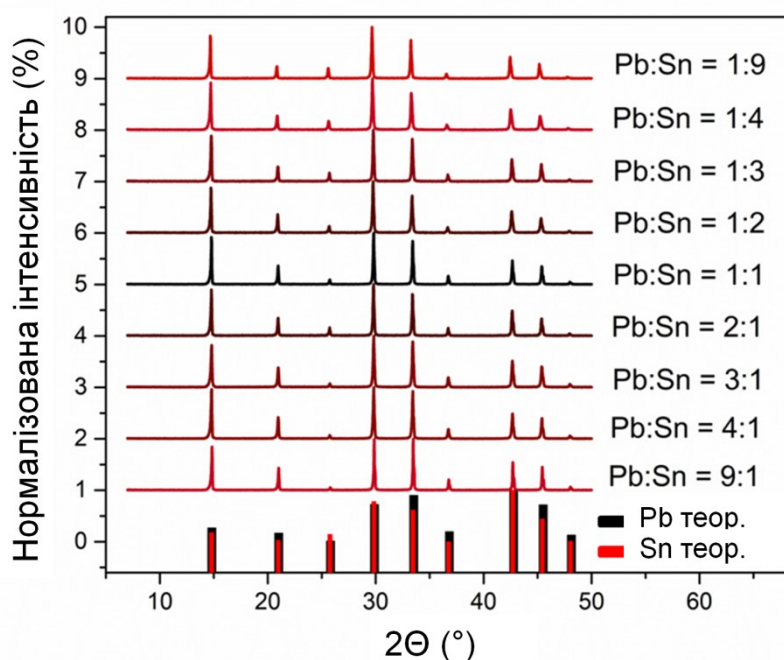


Рисунок 5.4. Дифрактограми $(AzrH)Pb_xSn_{1-x}Br_3$ ($X = 0,1; 0,2; 0,25; 0,33; 0,5; 0,67; 0,75; 0,8; 0,9$), отримані при кімнатній температурі, які демонструють збереження кубічної структури.

Всі отримані змішані перовськіти зберігають високий рівень кристалічності. Дифрактограми з порошків узгоджуються для всіх отриманих зразків перовськітів $(AzrH)Pb_xSn_{1-x}Br_3$ з різним співвідношенням металів.

5.2 Дослідження фазових переходів у змішанометалатних (Pb-Sn) бромідних перовськітах з азиридинієвим катіоном $(\text{AzrH})\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$

Вимірювання за допомогою методу диференційної скануючої калориметрії (ДСК) для $(\text{AzrH})\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$ показують наявність температурноіндукованих фазових переходів для всіх отриманих в даній роботі змішанометалатних перовськітів (рис. 5.5).

Значення термодинамічних параметрів, таких як ентальпія та ентропія, були розраховані за даними ДСК-аналізу. Результати були умовно розділені на три групи.

Для першої групи один фазовий перехід відбувається при $T_{1\downarrow} = 120$ і $T_{1\uparrow} = 150\text{K}$ і спостерігається для зразків з вищим вмістом Pb ($(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$, $(\text{AzrH})\text{Pb}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{Br}_3$, $(\text{AzrH})\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Br}_3$, $(\text{AzrH})\text{Pb}_{0,67}\text{Sn}_{0,33}\text{Br}_3$). Ця група характеризується відносно великими значеннями $\langle \Delta H \rangle = 3,2 \text{ кДж моль}^{-1}$ та $\langle \Delta S \rangle = 13,5 \text{ Дж (моль К)}^{-1}$ (де $\langle \Delta H \rangle$ та $\langle \Delta S \rangle$ позначають середні значення між нагріванням та охолодженням).

Для другої умовної групи (для зразків $(\text{AzrH})\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Br}_3$ та $(\text{AzrH})\text{Pb}_{0,33}\text{Sn}_{0,67}\text{Br}_3$) спостерігалися два фазові переходи. Перший перехід відбувається при $T_{1\downarrow} = 120$ і $T_{1\uparrow} = 150 \text{ K}$, як і в першій групі. Другий перехід у цій групі відбувається при $T_{2\downarrow} = 220 \text{ K}$ і $T_{2\uparrow} = 250\text{K}$.

Умовна третя група характеризується розщепленням піків фазового переходу та їх зміщенням в інтервалі від 120 К до 175 К (для зразків $(\text{AzrH})\text{Pb}_{0,25}\text{Sn}_{0,75}\text{Br}_3$, $(\text{AzrH})\text{Pb}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{Br}_3$ та для чистого $(\text{AzrH})\text{SnBr}_3$), причому пік фазового переходу поступово зменшується при $T_{\downarrow} = 220 \text{ K}$ та $T_{\uparrow} = 250 \text{ K}$. Значення ентальпії та ентропії наведено в таблиці 5.2.

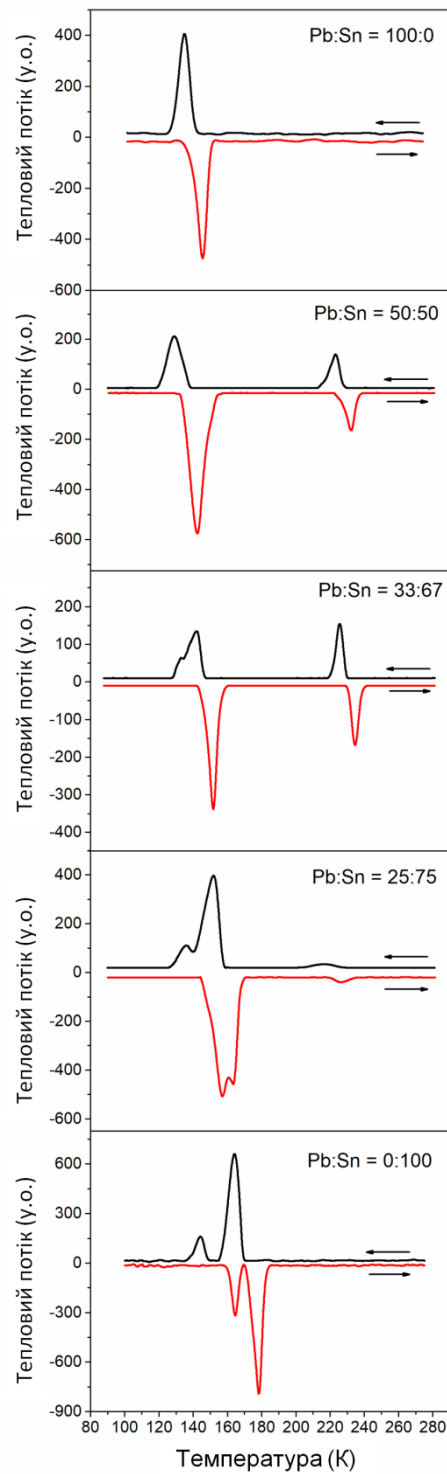


Рисунок 5.5. Криві ДСК $(\text{AzrH})\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$ ($X = 0, 0.25, 0.33, 0.5, 1$) демонструють наявність характерних температурноіндукованих кристалографічних фазових переходів

Таблиця 5.2. Температури, значення ΔH та ΔS фазових переходів в змішаних перовськітах $(\text{AzrH})\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$, отримані з вимірювань ДСК.

	$(\text{AzrH})\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$	Охолодження			Нагрівання		
		T (К)	ΔH (кДж / моль)	ΔS (Дж / моль К)	T (К)	ΔH (кДж / моль)	ΔS (Дж / моль К)
1	$X = 1^{190}$	134	1,2	8,5	145	-1,2	-9,0
	$X = 0,9$	131	1,4	10,9	144	-2,1	-14,3
	$X = 0,8$	129	0,5	3,8	140	-1,1	-7,8
	$X = 0,75$	130	0,4	3,1	141	-0,8	-5,6
	$X = 0,67$	131	1,2	9,0	141	-1,9	-13,1
2	$X = 0,5$	130	0,8	6,2	144	-2,1	-14,6
		230	0,3	1,5	240	-0,4	-1,5
	$X = 0,33$	136	0,7	5,0	149	-0,8	-5,5
		231	0,4	1,7	241	-0,4	-1,8
3	$X = 0,25$	157	1,2	7,6	164	-2,0	-12,5
		140	0,1	0,9	171	-0,4	-2,1
	$X = 0^{28}$	164	-2,1	-13,0	178	2,1	12,5
		144	-0,4	-2,7	164	0,6	3,7

5.3 Дослідження оптичних властивостей змішанометалатних (Pb-Sn) бромідних перовськітів з азиридинієвим катіоном $(\text{AzrH})\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$

Для порошків змішаних перовськітів $(\text{AzrH})\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$ різного складу ($X = 0.1, 0.2, 0.25, 0.33, 0.5, 0.67, 0.75, 0.8, 0.9$) було отримано оптичні електронні спектри в діапазоні від 530 нм до 670 нм. Дані спектри

демонструють рефлекси, характерні для перовськітів. Оптична ширина забороненої зони була визначена шляхом перерахунку за теорією Кубельки-Мунка. Найнижче значення оптичної ширини забороненої зони спостерігалось для перовськіту складу $(\text{AzrH})\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Br}_3$ та становило 1,96 еВ. Оптична ширина забороненої зони для змішаних перовськітів іншого складу показана на **рисунку 5.6 (Б)**.

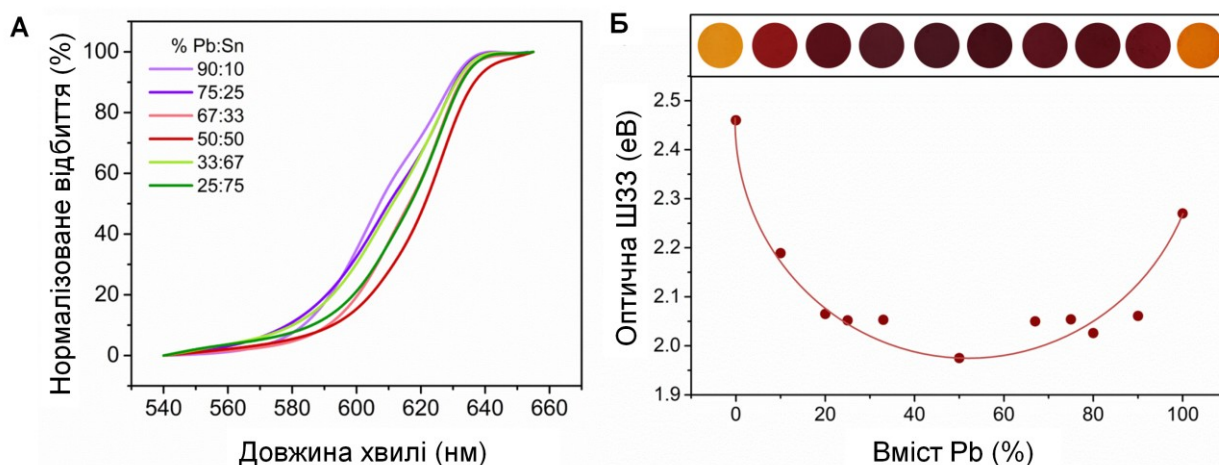


Рисунок 5.6. (А) Нормовані оптичні спектри $(\text{AzrH})\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$ ($X = 0,1; 0,4; 0,5; 0,6; 0,9$), записані в діапазоні від 550 до 680 нм. (Б) Оптична ширина забороненої зони як функція від вмісту Pb, розрахована з оптичних спектрів $(\text{AzrH})\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$. На вставці вгорі: фотографії змішаних зразків перовськітів в залежності від співвідношення металів. Червона лінія проведена для наочності.

Кольори цих перовськітів відрізняються відповідно до величини їхньої забороненої зони. Варто відмітити, що додавання навіть невеликої кількості олова до свинцевого перовськіту спричиняє швидку зміну кольору перовськіту від помаранчевого до темно-червоного. Всі порошки змішаних перовськітів $(\text{AzrH})\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$, незалежно від складу, мають чітко виражене червоне забарвлення, причому колір стає все темнішим з наближенням X до 0,5, що добре видно на фотографіях отриманих перовськітів різного складу (**рис. 5.6 (Б)**: вгорі).

Значення оптичної ширини забороненої зони для сполук перовськітів складу $(\text{AzrH})\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$ з різним співвідношенням металів наведено у таблиці 5.3.

Таблиця 5.3. Значення оптичної ширини забороненої зони (E_g) у змішанометалатних перовськітах складу $(\text{AzrH})\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$ з різним співвідношенням металів.

X =	0,9	0,8	0,75	0,67	0,5	0,33	0,25	0,2	0,1
E_g (eV)	2,07	2,03	2,06	2,05	1,96	2,05	2,05	2,07	2,19

З попередніх досліджень відомо, що оптична ширина забороненої зони для порошоків бромідних перовськітів азиридинію на основі свинцю $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ становила 2,27 eV, а для бромідних перовськітів на основі олова $(\text{AzrH})\text{SnBr}_3$ – 2,46 eV. Шляхом змішування металів вдалося зменшити оптичну ширину забороненої зони до 1,96 eV, що свідчить про перспективність використання цих матеріалів. Ще однією важливою особливістю є залежність величини забороненої зони від складу, що дозволить нам регулювати ширину забороненої зони під конкретні потреби.

Для раніше відомих змішаних бромідних перовськітів Pb|Sn з катіоном метиламонію $(\text{MAPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3)$ також спостерігається зменшення оптичної ширини забороненої зони. За даними Mancini та ін. (2015), ширина забороненої зони в $\text{MAPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$ лінійно зменшується від 2,20 eV ($X = 1$) до 1,33 eV ($X = 0$).¹⁹¹ Проте, за даними Ju та ін. (2018), ширина забороненої зони в $\text{MAPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$ нелінійно зменшується від 2,18 eV ($X = 1$) до 1,77 eV ($X = 0,39$).¹⁸⁷ Для формаїдинієвих змішанометалатних (Pb|Sn) бромідних перовськітів ширина забороненої зони нелінійно зменшується від 2,48 eV ($X = 0$) до 1,94 eV ($X = 0,5$).¹⁸⁸

5.4 Короткі висновки до розділу 5

В рамках цього дослідження було успішно синтезовано та охарактеризовано нові змішанометалатні бромідні перовськіти на основі азиридинієвого катіону. Вперше було описано кристалічну структуру змішанометалатних перовськітів на основі азиридинію та показано, що ці перовськіти кристалізуються в просторовій групі $Pm\bar{3}m$ за кімнатної температури, зберігаючи свою 3D-структуру. В ході дослідження було показано, що всі отримані змішані перовськіти демонструють температурноіндуковані фазові переходи, основні характеристики яких змінюються залежно від співвідношення Pb-Sn. Вдалося дослідити кристалічну структуру одного зі змішаних перовськітів складу $(AzrH)Pb_{0,84}Sn_{0,16}Br_3$ за низьких температур (105 K). Було встановлено, що за даних умов сполука кристалізується у просторовій групі $R\bar{3}m$ тригональної сингонії.

Результати дослідження оптичних властивостей даних сполук демонструють перспективу використання підходу змішування металів Pb та Sn для мінімізації їхньої ширини забороненої зони. За допомогою даного підходу вдалося досягти мінімальне значення оптичної ширини забороненої зони для цих сполук, яке складало 1,96 eV і спостерігалось для сполуки складу $(AzrH)Pb_{0,5}Sn_{0,5}Br_3$. Напівпровідникові властивості даних сполук вказують на можливість їхнього застосування у якості активних шарів в оптоелектронних пристроях, зокрема у світловипромінювальних діодах та фотодетекторах.

РОЗДІЛ 6. ТОНКІ ПЛІВКИ НА ОСНОВІ АЗИРИДИНІЙ СВИНЕЦЬ-ГАЛОГЕНІДНИХ ПЕРОВСЬКІТІВ

$(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ і $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ були обрані для отримання тонких плівок як найбільш стабільні і придатні для подальшої обробки перовськіти азиридинієвого ряду. Тонкі плівки $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ та $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ були нанесені методом спін-коатингу з використанням антирозчинника, як детально описано в розділі «Експериментальна частина» та показано на **схемі 6.1**. Застосування антирозчинника приводило до негайного осадження перовськіту, що можна було відстежити за утворенням жовтої (у випадку $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$) або білої (у випадку $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$) плівки на поверхні субстрату. Після цього плівки витримували при певній температурі, щоб видалити залишки розчинника та покращити кристалічність плівок. Різні температури прогріву (без прогріву, 50°C , 60°C і 85°C) були випробувані для того, щоб встановити найбільш придатну методику виготовлення тонких плівок.

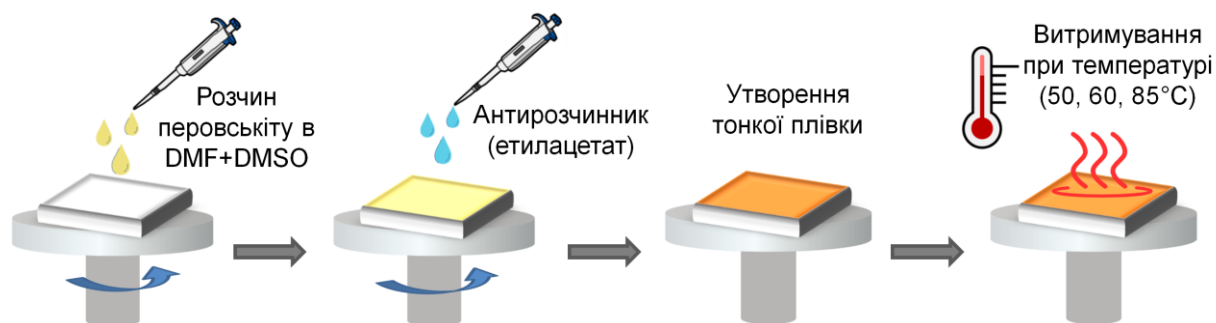


Схема 6.1. Виготовлення тонких плівок $(\text{AzrH})\text{PbX}_3$ методом спін-коатингу з використанням антирозчинника в якості осаджувача. Розчин $(\text{AzrH})\text{PbX}_3$ в ДМСО/ДМФ осаджується на субстрат, що обертається. Утворення перовськіту спостерігається при осадженні антирозчинником (етилацетатом). Подальше витримування при різних температурах використовували для встановлення оптимальних умов виготовлення.

6.1 Дослідження поверхні тонких плівок методом скануючої електронної спектроскопії (СЕМ)

Для дослідження морфології поверхні отриманих плівок використовували метод скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Товщина досліджуваних плівок становила 110 – 120 нм у випадку $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$, а також ~ 100 нм для $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ (таблиця 6.1, рисунок 6.1 – 6.2).

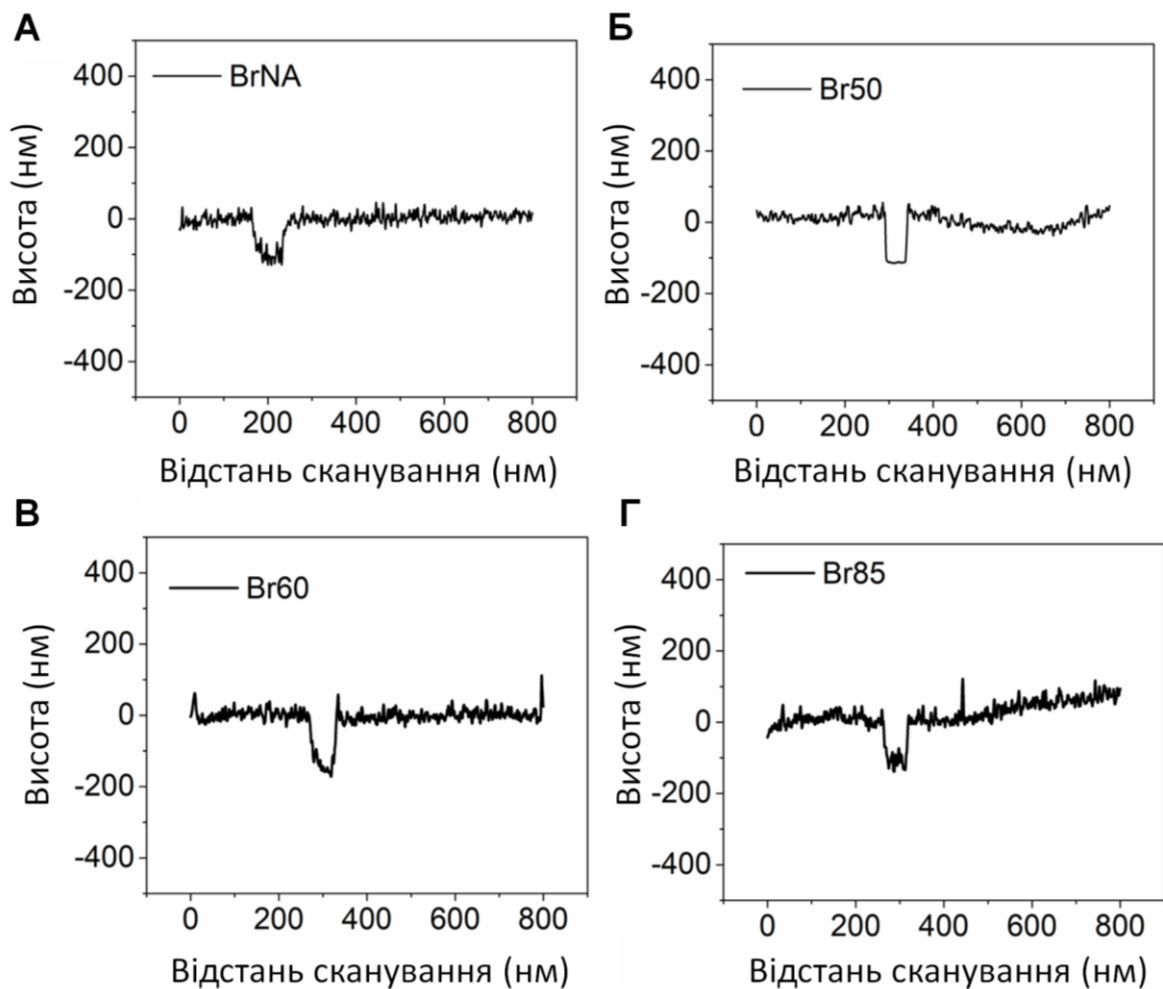


Рисунок 6.1. Профілометрія тонких плівок **BrNA** (А), **Br50** (Б), **Br60** (В) і **Br85** (Г). Заглиблення на профілі вказує на область, де перовськітний шар було видалено.

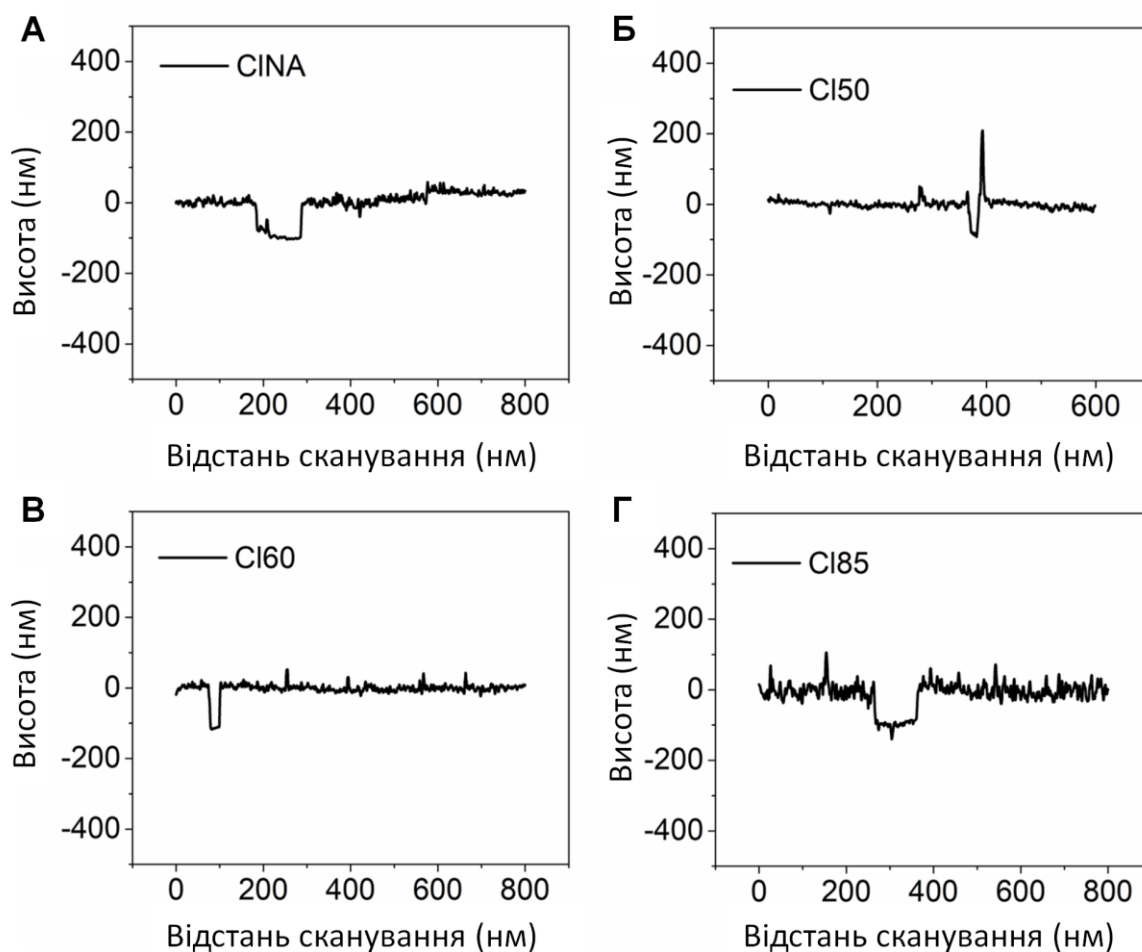


Рисунок 6.2. Профілометрія тонких плівок CINA (А), CI50 (Б), CI60 (В) і CI85 (Г). Заглиблення на профілі вказує на область, де перовськітний шар було видалено.

Таблиця 6.1. Товщина всіх плівок, досліджених у цій роботі, отримана при вимірюванні профілометрії.

Плівка	BrNA	Br50	Br60	Br85	CINA	CI50	CI60	CI85
Товщина (нм)	109	114	124	121	98	96	98	97

Як показано на **рисунку 6.3**, витримування при температурі 50°C і 60°C не має суттєвого впливу на мікроструктуру отриманих плівок, тоді як витримування при температурі 85°C приводить до утворення дрібних дефектів на поверхні як тонких плівок $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$, так і $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$. $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ демонструє гарне гомогенне покриття всієї поверхні субстрату. Водночас для $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ поверхня субстрату залишається частково непокритою, а острівці на основі перовськіту вкриті характерними яскравими точками, що може бути пов'язано з утворенням мікроскопічних монокристалів перовськіту.

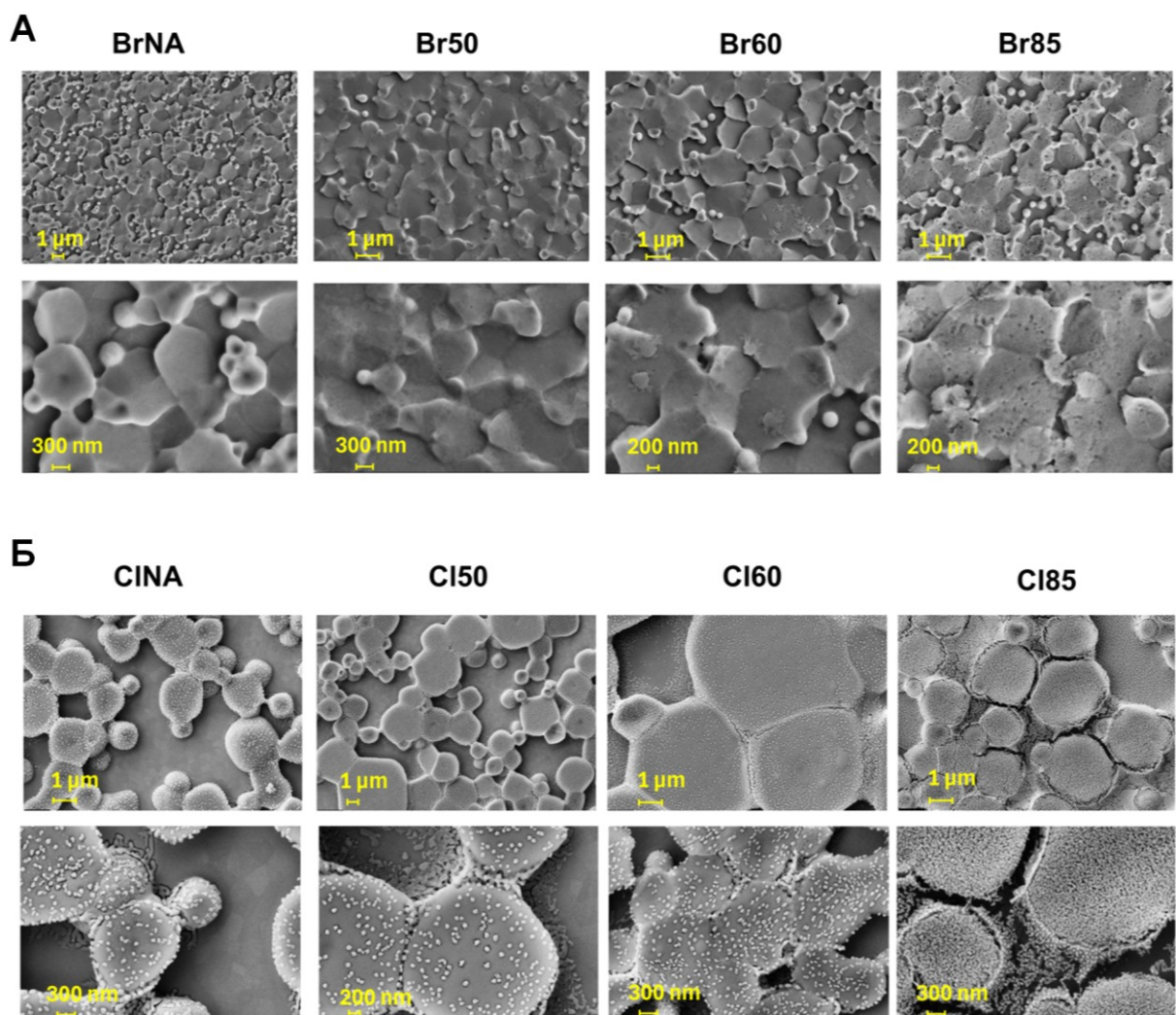


Рисунок 6.3. СЕМ-зображення, отримані при двох різних збільшеннях тонких плівок $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ (А) та $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ (Б), витриманих при різних температурах протягом 10 хвилин.

6.2 Дослідження фазового складу тонких плівок методом рентгенівської дифракції

Чистоту фазового складу тонких плівок $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ і $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ визначали за допомогою методу рентгенівської дифракції (XRD), як показано на **рисунку 6.4.**

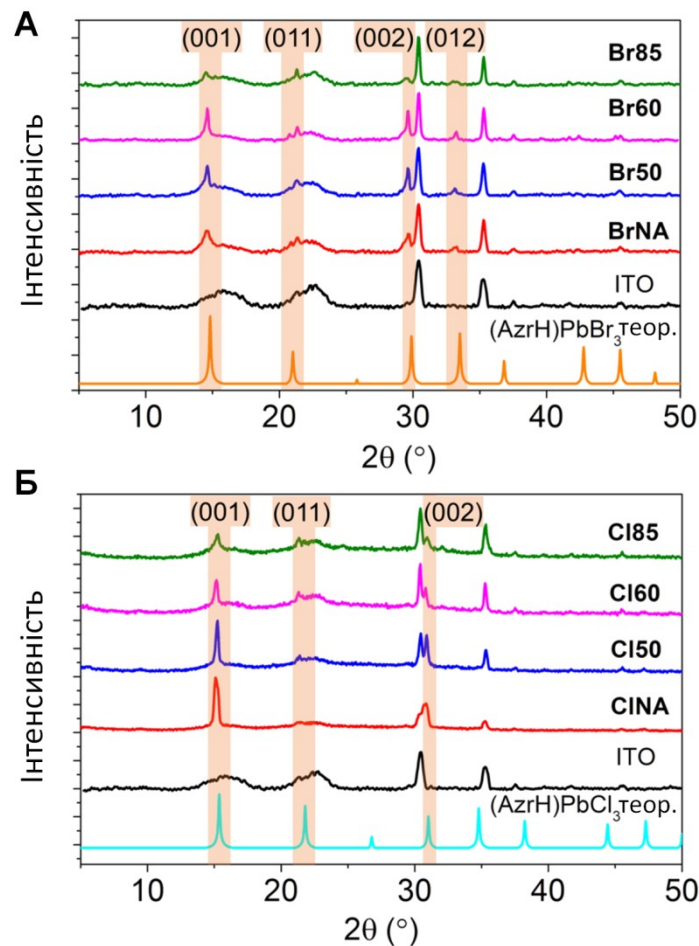


Рисунок 6.4. Рентгенограми тонких плівок $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ (А) та $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ (Б), витриманих при різних температурах протягом 10 хвилин.

Дані експерименти показують, що азиридинієві перовськіти утворюють кристалічні плівки, які містять одну кубічну фазу, що може бути ідентифікована шляхом порівняння з рентгенограмами, теоретично розрахованими з кристалічних структур відповідних перовськітів, отриманих в попередніх монокристалічних рентгенівських дифракційних експериментах.²³ Додаткові сигнали спостерігаються від ІТО, який використовувався у якості субстрату. У випадку $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ підвищення температури прогріву до 60°C приводить до поступового звуження перовськітних дифракційних піків і збільшення їх інтенсивності відносно піків ІТО, що свідчить про те, що найвища кристалічність досягається для **Br60**. Подальше підвищення температури прогріву до 85°C вже приводить до часткового руйнування перовськіту в **Br85** з можливим перетворенням на деякі аморфні продукти, що спостерігається у вигляді значної втрати інтенсивності піків і навіть зникнення деяких піків. У випадку серії $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$, витримування при температурі 50°C приводить до незначного збільшення інтенсивності та звуження дифракційних піків перовськіту для **Cl50**. При подальшому підвищенні температури прогріву, деградація тонкої плівки перовськіту спостерігається вже для **Cl60** з ще більш значною втратою інтенсивності піків для **Cl85**.

Згідно з проведеними рентгеноструктурними дослідженнями, отримані плівки перовськіту мають кубічну структуру $Pm\bar{3}m$ (відповідні індекси Міллера визначені на основі раніше отриманих кристалічних структур і наведені на **рисунку 6.4**).²³ У цій структурі $[\text{PbX}_6]^{4-}$ октаедри з'єднані між собою кутами в нескінченний 3D каркас. Кубооктаедричні пустоти в цьому каркасі заповнені катіонами азиридинію, які вільно обертаються при кімнатній температурі. Наявність такого неорганічного 3D каркасу є ключовим фактором, який забезпечує оптичний перехід і визначає напівпровідникові властивості представлених органічно-неорганічних перовськітів. У 3D перовськітах максимум валентної зони переважно

зумовлений p -орбіталями галогеніду, який переважно визначає величину забороненої зони, в той час як мінімум зони провідності зумовлений переважно $6p$ -орбіталями свинцю.¹⁸⁰ Органічний катіон, в даному випадку азиридиній, має лише опосередкований вплив на ширину забороненої зони, оскільки $2p$ -орбіталі вуглецю або азоту та $1s$ -орбіталі водню не беруть безпосередньої участі в утворенні густини станів поблизу рівня Фермі. Однак катіон може впливати на ширину забороненої зони органічно-неорганічного перовськіту шляхом спотворення каркасу через утворення водневих зв'язків.^{11,180}

6.3 *Дослідження електронних спектрів поглинання та визначення оптичної ширини забороненої зони*

Тонкі плівки $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ і $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ ніколи раніше не використовувалися як поглиначі, тому оптичні властивості нанесених матеріалів ретельно досліджували за допомогою вимірювань оптичного поглинання та фотолюмінесценції (ФЛ). Спектри поглинання показують, що як Br-, так і Cl-вмісні азиридинієві перовськіти мають ширину забороненої зони, характерну для напівпровідникових матеріалів (рис. 6.5 (А, Б)).

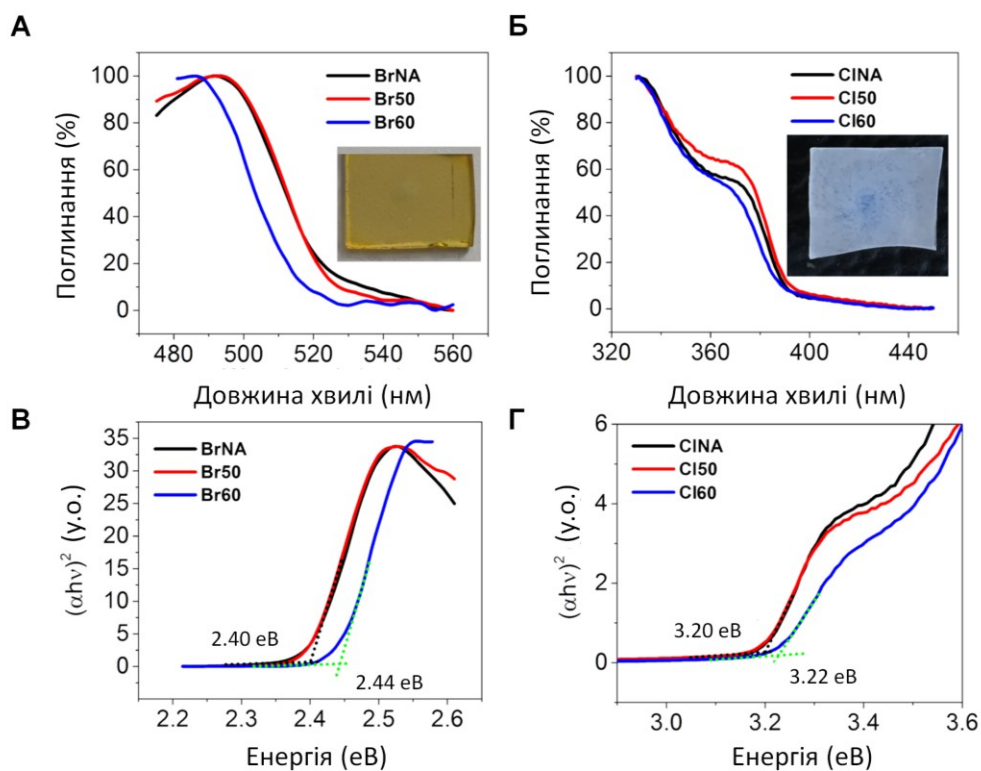


Рисунок 6.5. УФ-спектри поглинання та відповідні графіки Тауца для тонких плівок $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ (А, В) та $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ (Б, Г). Наведено фотографії плівок, витримування при температурі 50°C .

Відсікання можна спостерігати на певних довжинах хвиль – близько 520-530 нм для плівок $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ і 390 нм для плівок $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$. Цікаво, що нанесені тонкі плівки демонструють дещо зменшені значення довжини хвилі відсікання порівняно з раніше описаними азиридинієвими перовськітами у вигляді порошку, які демонструють більші значення довжин хвиль – 553 нм для $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ і 420 нм для $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$.²³ Витримування при температурі 50°C не має значного впливу на оптичне поглинання тонких плівок, тоді як витримування при температурі 60°C приводить до незначного зсуву довжини хвилі відсічення в синю область спектру в обох випадках. Неможливо було отримати прийнятні спектри поглинання зі зразків **Br85** і **Cl85**, що ще раз підтверджує деградацію перовськітів при цій температурі, і це узгоджується з раніше представленими результатами СЕМ і рентгеноструктурного аналізу. Значення оптичної ширини забороненої зони

(ШЗЗ) були отримані з графіків Тауца (рис. 6.5 (В, Г)). Було визначено, що E_g становить 2,40 еВ для **BrNA** і **Br50**, 2,44 еВ для **Br60**, тоді як для **ClNA** і **Cl50** – 3,20 еВ, а для **Cl60** – 3,22 еВ (Таблиця 6.1).

Таблиця 6.1. Порівняння значень ШЗЗ, отриманих методами оптичного поглинання та фотолюмінесценції для тонких плівок $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ та $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$.

	ШЗЗ (еВ) з даних УФ-вид (кімнатна температура)	ШЗЗ (еВ) з даних ФЛ	
		Кімнатна температура	78 К
BrNA	2,40	2,32	2,27
Br50	2,40	2,33	2,30
Br60	2,44	2,36	2,30
ClNA	3,20	–	3,06
Cl50	3,20	–	3,05
Cl60	3,22	–	3,06

Таким чином, створені матеріали можуть перекривати діапазон 2,40 – 3,22 еВ при використанні в якості поглинаючих шарів в оптоелектронних пристроях. Важливо, що існує можливість отримання змішаних галогенідних шарів цих перовськітів на основі азиридинію, що дозволяє регулювати поглинання в усьому зазначеному діапазоні.¹⁸⁴ Слід зазначити, що запропоновані плівки є стабільними до 60°C, тобто зберігатимуть свої властивості при робочих температурах пристроїв.

Відповідні значення ширини забороненої зони для порошкових зразків становили 2,27 еВ для $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ і 2,99 еВ для $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$.²³ Враховуючи фазову чистоту отриманих плівок, підтверджену рентгеноструктурними дослідженнями, можна припустити, що такий синій зсув оптичного поглинання в тонких плівках пов'язаний з утворенням нанокристалів при

нанесенні плівок з використанням запропонованого методу, що приводить до ефекту квантового обмеження.

6.4 Дослідження фотолюмінесценції тонких плівок

Розроблені плівки $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ і $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ проявляють фотолюмінесцентне випромінювання (**рис. 6.6**), що робить представлені матеріали першим прикладом світловипромінювальних плівок на основі азиридинієвого перовськіту. Максимум ФЛ при 78 К спостерігається при 538 – 545 нм для плівок $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ і при 404 – 407 нм для плівок $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$. Смути ФЛ, що спостерігаються при 78 К, дуже вузькі для обох досліджуваних матеріалів. Для **BrNA** повна ширина напівмаксимуму (FWHM) становить 23 нм, тоді як для зразків після прогріву він зменшується до значення 15 нм для **Br50** і **Br60**. Для плівок $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ FWHM становить 14 нм незалежно від температури прогріву. Відповідні 3D спектри фотолюмінесценції, отримані при 78 К, показані на **рисунку 6.7**.

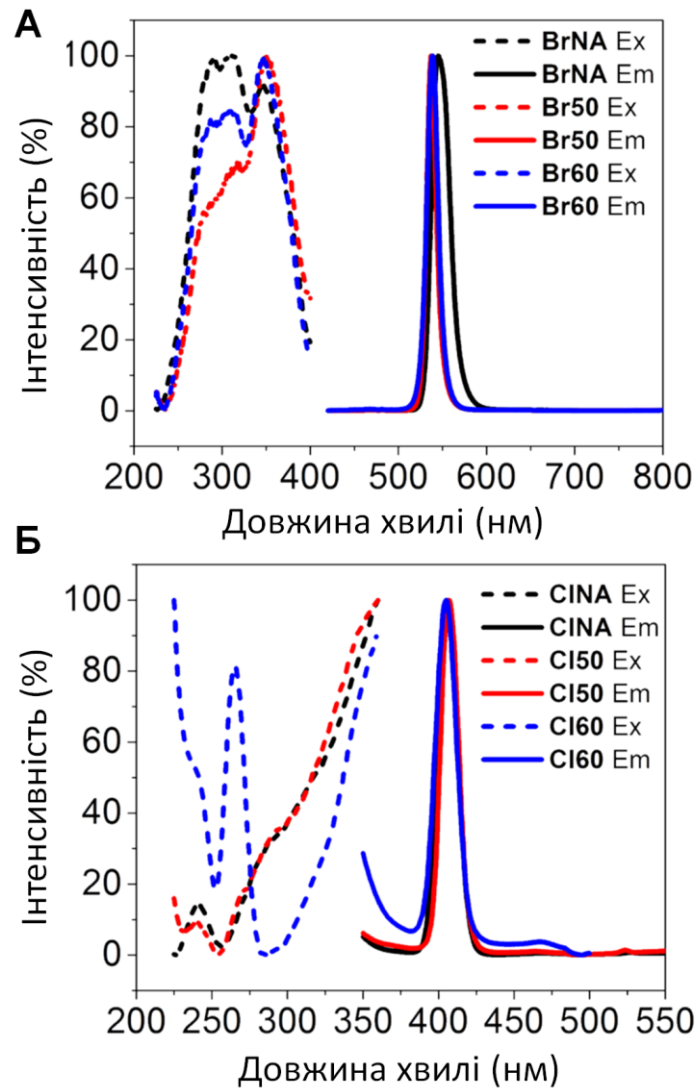


Рисунок 6.6. Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) тонких плівок $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ (А) та $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ (Б), виміряні при 78 К.

Координати колірності СІЕ для **Br50** становлять (0,23, 0,75), що майже точно відповідає стандарту NTSC для основного зеленого (0,21, 0,71), тоді як для **Cl150** координати МКО становлять (0,16, 0,02), що дуже близько до основного синього NTSC (0,14, 0,08). Чистота кольору (ЧК) матеріалу може бути розрахована як

$$\text{ЧК} = \frac{\sqrt{(x-x_i)^2+(y-y_i)^2}}{\sqrt{(x_d-x_i)^2+(y_d-y_i)^2}}, \text{ де } (x, y) \text{ – координати зразка в МКО, } (x_i, y_i) \text{ –}$$

координати білого світла (для розрахунку використовували освітлювач С (0,31006, 0,31616)), а (x_d, y_d) – координати домінантної довжини хвилі

випромінювання. Чистота кольору для **Br50** становить 95,5%, тоді як для **Cl50** цей параметр майже досягає межі 100% і становить 98,7%. Люмінесцентні матеріали з низькою FWHM є дуже бажаними, оскільки вони можуть забезпечити високу чистоту кольору, що є надзвичайно важливим для дисплейних пристроїв. Ця властивість у поєднанні зі здатністю азиридинієвих перовськітів змінювати смугу випромінювання шляхом змішування галогенів¹⁸⁴ робить отримані плівки надзвичайно привабливими для застосування у світловипромінювальних діодах та дисплеях.

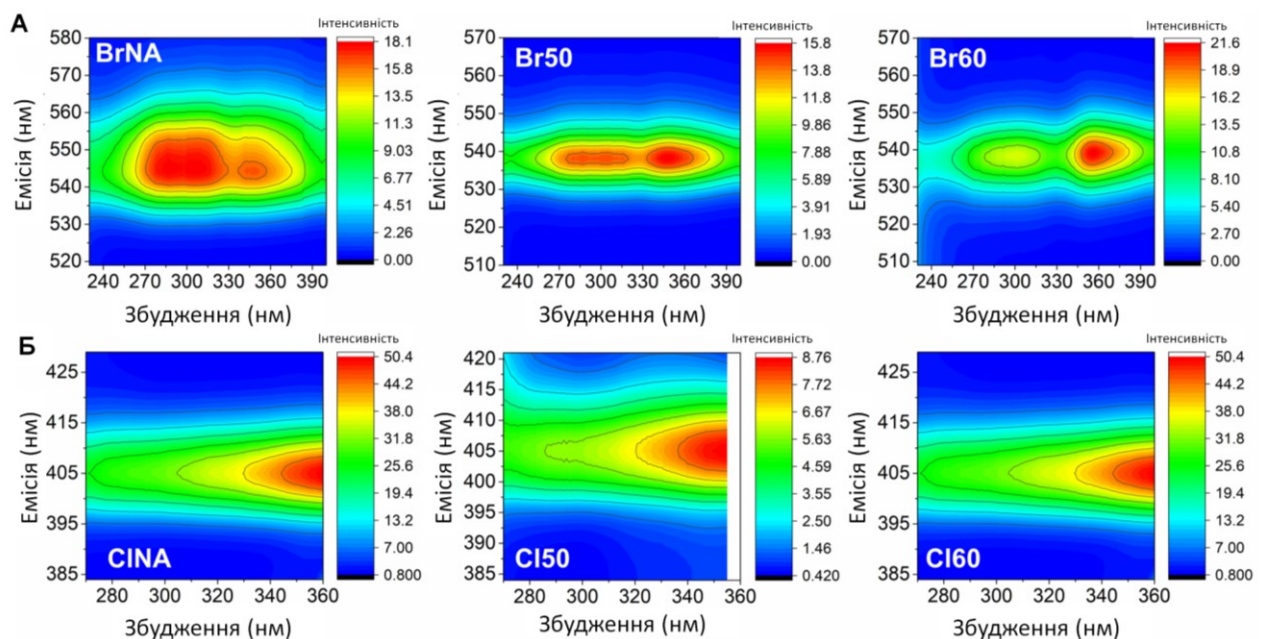


Рисунок 6.7. 3D спектри фотолюмінесценції тонких плівок $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ (А) та $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ (Б), виміряні при 78 К.

Спектри ФЛ плівок $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ були додатково виміряні при кімнатній температурі (рис. 6.8). Результати показують синій зсув максимуму ФЛ смуги при нагріванні (до 526 – 533 нм), що може бути пов'язано з кристалографічним фазовим переходом, який, як було виявлено, відбувається з просторової групи $Pm\bar{3}m$ при кімнатній температурі в просторову групу $R\bar{3}c$ при 134 К.¹⁹⁰ Крім того, подібний ефект фазового переходу раніше спостерігався для MAPbBr_3 .¹⁹² Як і очікувалося, інтенсивність ФЛ смуги значно падає при нагріванні, в той час як FWHM зростає, досягаючи 22 – 27

нм. На жаль, сигнал ФЛ $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ виявився недостатньо сильним, щоб його можна було виявити при кімнатній температурі.

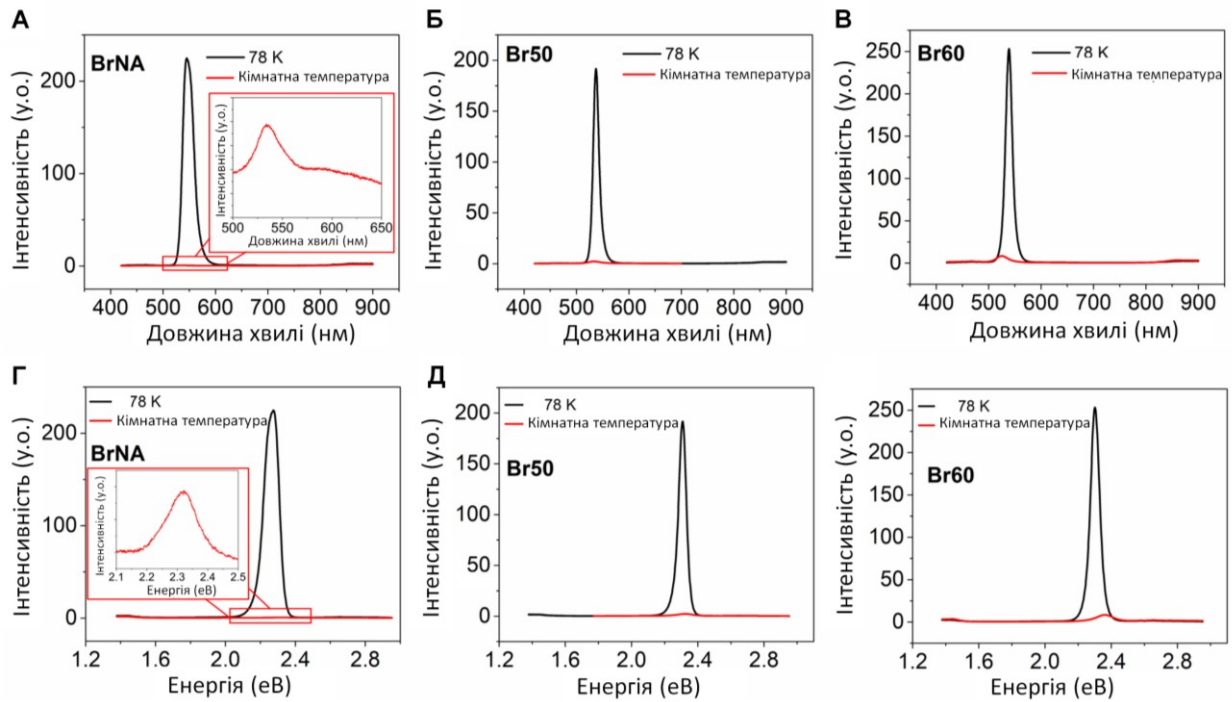


Рисунок 6.8. Спектри ФЛ тонких плівок $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$, отриманих при кімнатній температурі та при 78 К, залежно від довжини хвилі (А, Б, В) та від енергії (Г, Д, Е).

Значення ширини забороненої зони, отримані з ФЛ вимірювань, є дещо нижчими (рис. 6.8 – 6.9, табл. 6.1), що вказує на зсув Стокса на 70 – 80 еВ при кімнатній температурі.

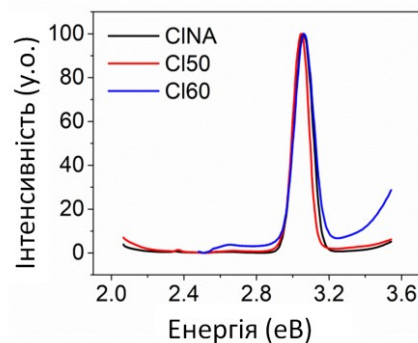


Рисунок 6.9. Спектри ФЛ тонких плівок $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$, отриманих при 78 К, наведені в залежності від енергії.

Загалом, зсув Стокса – це різниця між максимумами спектрів випромінювання та поглинання, проте в деяких типах матеріалів, таких як квантові точки або перовськіти, визначення максимуму поглинання може бути проблематичним. Тому для таких матеріалів зсув Стокса зазвичай визначають за різницею між відсіченням поглинання і максимумом люмінесценції.¹⁹³

Цікаво, що такі значення зсуву Стокса є досить високими для цього класу матеріалів. Зсув Стокса для органічно-неорганічних перовськітів має сильну залежність від методики синтезу та отриманої морфології матеріалу. У випадку органічно-неорганічних перовськітів цей параметр зазвичай коливається від майже нуля¹⁹⁴ до близько 50 меВ.¹⁹⁵ Для чисто неорганічного перовськіту CsPbBr₃ було кілька публікацій, що описують регулювання зсуву Стокса в діапазоні 20 – 82 еВ¹⁹⁶ або 30 – 100 еВ¹⁹⁷ за рахунок зміни розміру нанокристалів. У той же час є кілька публікацій, в яких повідомляється про зсув Стокса в тонких плівках MAPbBr₃, який досягає близько 60¹⁹⁸ або навіть 100 меВ¹⁹⁹ при кімнатній температурі. Рекордно високий зсув Стокса в 150 нм (близько 480 меВ) був зареєстрований для колоїдного розчину з співіснуючими наночастинками MAPbI₃/MAPbBr₃.¹⁹³ Як правило, наявність підвищеного зсуву Стокса є дуже бажаною для певних застосувань. Наприклад, у випадку фотовольтаїчних пристроїв, зсув Стокса допомагає вирішити проблему повторного поглинання, яка виникає в результаті перекриття смуг випромінювання і поглинання, що приводить до поглинання випромінюваного фотона.²⁰⁰

6.5 Дослідження фотоелектронних спектрів тонких плівок

6.5.1 Дослідження методом ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії (УФС) та інверсійної фотоемісійної спектроскопії (IPES)

Для глибшого вивчення електронної структури тонких плівок $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ і $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ та визначення абсолютних положень енергетичних рівнів були проведені вимірювання методами ультрафіолетової та оберненої фотоелектронної спектроскопії (УФС та IPES) тонких плівок (рис. 6.10).

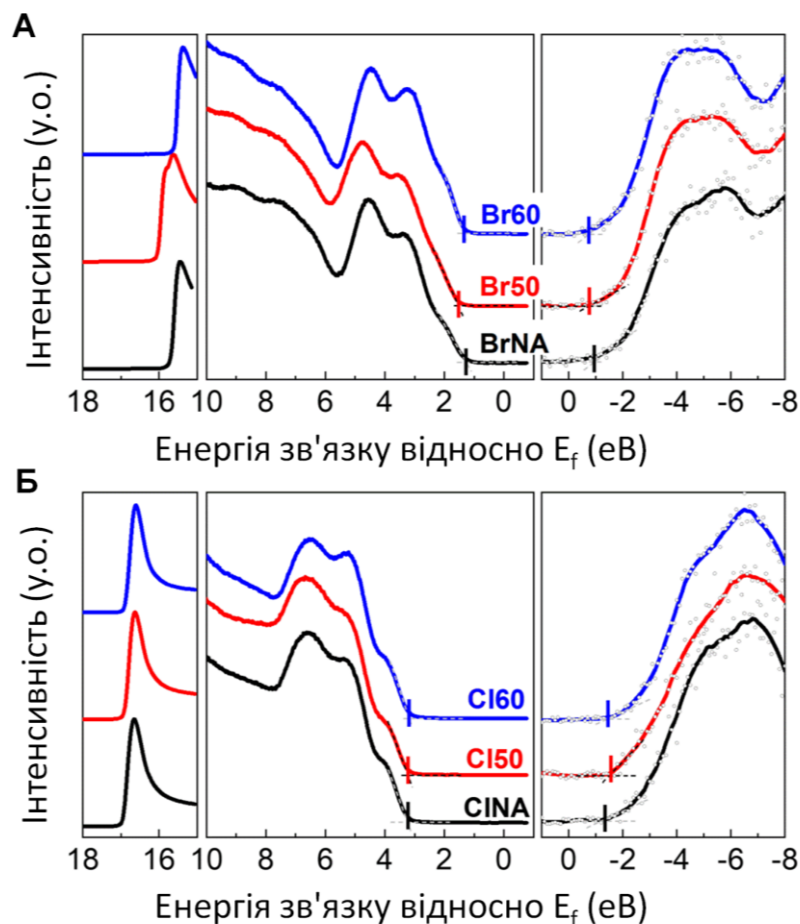


Рисунок 6.10. Спектри UPS та IPES тонких плівок $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ (А) та $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ (Б). Для IPES-сканів порожні кола представляють вимірювання, тоді як кольорові криві отримані шляхом згладжування цих даних. Вертикальні відрізки показують положення початку валентної зони (ВЗ) і

зони провідності (ЗП), визначені шляхом лінійної екстраполяції густини станів (DOS).

Енергія іонізації (ІЕ) та спорідненість до електрона (ЕА) для $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ становлять приблизно $6,8 \pm 0,1$ еВ та $4,70 \pm 0,2$ еВ, відповідно. Для серії прогрітих за різних температур зразків $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ ІЕ лежить у діапазоні $7,57 \pm 0,05$ еВ, а ЕА становить близько 2,9 еВ. Всі отримані значення зведені в **таблицю 6.2**.

Таблиця 6.2. Значення робочої функції (W_f), енергії іонізації (ІЕ), спорідненості до електрона (ЕА) та забороненої зони (BG), отримані з UPS/IPES та вимірювань УФ-вид спектроскопії. Ймовірно, значення ЕА для зразків на основі Cl є заниженими через низьку інтенсивність станів ЗП при вимірюванні IPES.

	W_f	ІЕ (еВ)	ЕА (еВ)	BG (еВ)
BrNA	5,54	6,86	4,61	2,25
Br50	5,20	6,71	4,50	2,21
Br60	5,60	6,97	4,89	2,08
CINA	4,29	7,54	2,97	4,57
Cl50	4,34	7,61	2,84	4,77
Cl60	4,36	7,54	2,88	4,66

Отримані значення ширини забороненої зони (яку можна обчислити як різницю між ІЕ та ЕА) для $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ знаходяться в діапазоні 2.1 – 2.3 еВ і, отже, дуже близькі до оптичної ширини забороненої зони, що вказує на низьку енергію зв'язування екситонів. На відміну від цього, для плівок $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ знайдено значення 4.57 – 4.77 еВ, що значно перевищує оптичну

ширину забороненої зони, яка становить 3.2 eV. Частково ця розбіжність може бути зумовлена значним внеском енергії зв'язування екситона. Однак також цілком імовірно, що початок ЗП тут не може бути правильно визначений, оскільки інтенсивність станів є надто низькою, щоб бути виявленою за допомогою IPES, який, на жаль, завжди потерпає від досить низького співвідношення сигнал/шум.

Для порівняння, попередні експерименти виявили подібні значення ІЕ та ЕА для MAPbBr_3 ($6,60 \pm 0,05$ та $4,25 \pm 0,1$ eV, відповідно) та для FAPbBr_3 ($6,7 \pm 0,1$ та $4,51 \pm 0,1$ eV, відповідно).¹⁸⁰ У випадку $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ отримані значення ІЕ тут вищі, ніж для MAPbCl_3 ($6,92 \pm 0,1$ eV) і FAPbBr_3 ($6,94 \pm 0,05$ eV для ІЕ). Для значень ЕА ми спостерігаємо значно нижчі значення порівняно зі сполуками на основі МА та ФА ($3,77 \pm 0,15$ eV та $3,98 \pm 0,1$ eV, відповідно). Як зазначено вище, ми припускаємо, що в наших вимірюваннях це значення могло бути заниженим.

6.5.2 Дослідження методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії

Крім того, елементний склад поверхні отриманих плівок було визначено методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС), як показано на **рисунку 6.11**.

Для тонких плівок $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ і $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$, прогрітих до температури 60°C , спостерігаються лише піки основного рівня, що відповідають азиридинієвому перовськіту. Водночас, для обох матеріалів, спектри РФС для плівок, витриманих при температурі 85°C , демонструють появу додаткових смуг, що відповідають субстрату ІТО, внаслідок деградації перовськіту за цієї температури.

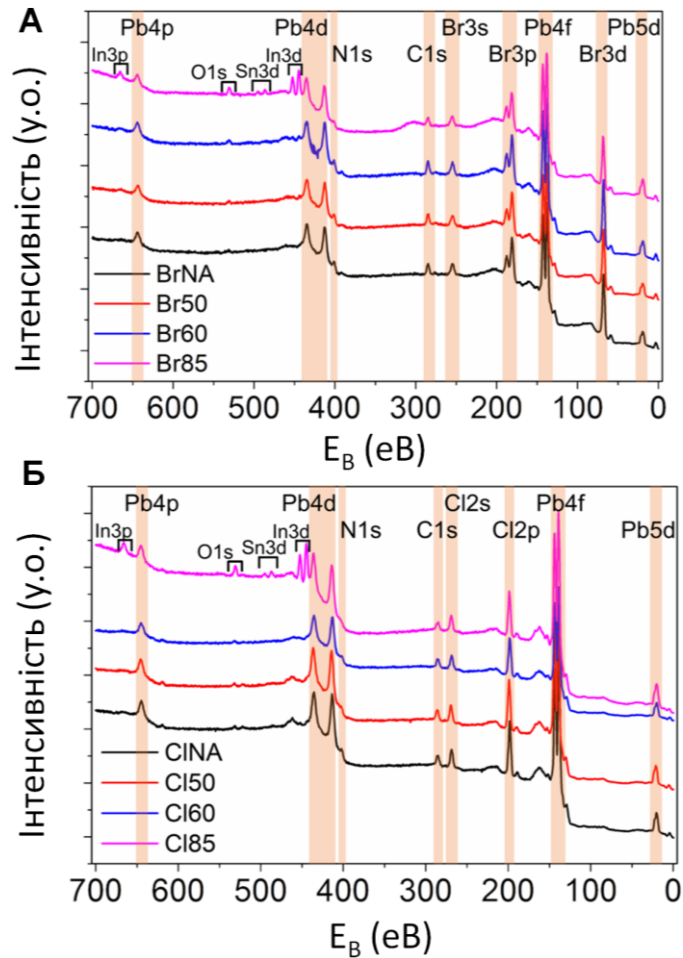


Рисунок 6.11. РФС спектри тонких плівок $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ (А) та $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ (Б), виміряні у вихідному стані та після витримання при різних температурах від 50 °С до 85 °С.

6.6 Короткі висновки до розділу 6

У цьому розділі описано нові напівпровідникові функціональні матеріали на основі тонких плівок галогенідних перовськітів $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ і $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$. Розроблена методика нанесення плівок за допомогою спінокоатингу, яка включала застосування антирозчинника в якості осаджувача та дозволила отримати плівки $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ товщиною близько 120 нм та плівки $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ товщиною близько 100 нм. Отримані тонкі плівки є висококристалічними і містять одну фазу відповідного кубічного перовськіту. Для тонких плівок обох перовськітів виявлено оптичні

властивості, характерні для напівпровідників – різкий скачок поглинання спостерігається при 538 – 545 нм для плівок $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ і при 404 – 407 нм для плівок $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$. Цікаво, що тонкі плівки на основі азиридинієвих перовськітів демонструють дуже вузькосмугову фотолюмінесценцію, яка обумовлює чистоту кольору 95,5 і 98,7% для плівок $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ і $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$, відповідно. Для плівок $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ за кімнатної температури спостерігаються підвищені значення зсуву Стокса, що дозволяє використовувати досліджувані матеріали для застосувань, де слід уникати повторного поглинання. Положення енергетичних рівнів, визначені за допомогою УФС та IPES, показують, що ІЕ та ЕА $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ подібні до тих, що спостерігаються для аналогів МА та FА, тоді як $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$ характеризується вищими значеннями ІЕ.

Таким чином, розроблені тонкі плівки на основі азиридиній свинець-галогенідних перовськітів демонструють напівпровідникові властивості, вузькосмугову люмінесценцію з високою чистотою кольору та великим стоксівським зсувом і, таким чином, представляють нову серію матеріалів зі значним потенціалом для подальшого застосування як для виготовлення сонячних елементів, так і для виготовлення світловипромінювальних діодів.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що азиридинієвий катіон може ефективно використовуватися для побудови гібридних органічно-неорганічних 3D перовськітів за рахунок свого малого розміру. Продемонстровано, що включення азиридинію в перовськітну структуру захищає даний катіон від впливу факторів реакційного середовища, а азиридин, в свою чергу, сприяє утворенню кубічної 3D структури.

2. Показано можливість створення гібридних органічно-неорганічних перовськітів на основі азиридинієвого катіону з галогенідів свинцю (II) та олова (II) зі структурою $(AzrH)BX_3$ (де $B = Pb^{2+}$ або Sn^{2+} , а $X = Cl^-, Br^-, I^-$). Всі досліджені сполуки за кімнатної температури кристалізуються у просторовій групі $Rm\bar{3}m$. Порошкові зразки досліджуваних перовськітів містять лише одну фазу відповідного перовськіту. Було встановлено, що даним перовськітам властиві фазові переходи із пониженням симетрії за низьких температур. Дослідженням оптичних властивостей було доведено, що дані перовськіти є напівпровідниковими сполуками. Оптична ширина забороненої зони була визначена зі спектрів поглинання методом Тауца і для перовськітів складу $((AzrH)PbX_3)$ складала 2,99 eV ($X = Cl$), 2,27 eV ($X = Br$) і 1,52 eV ($X = I$) та для перовськітів складу $((AzrH)SnX_3) - 3,48$ eV ($X = Cl$), 2,46 eV ($X = Br$) та 1,54 eV ($X = I$). Отримані значення є дуже близькими до значень для вже відомих аналогічних сполук, що свідчить про незначний вплив катіона на напівпровідникові властивості перовськітів і, відповідно, напівпровідникові властивості, насамперед, визначаються будовою неорганічного каркасу.

3. Продемонстровано можливість зменшення ширини забороненої зони шляхом зміни складу перовськітів на основі азиридинію методом змішування металів Pb і Sn у їхньому складі. Було досліджено кристалічні структури для серії даних сполук із загальною формулою $(AzrH)Pb_xSn_{1-x}Br_3$ та визначено

наявність температурноіндукованих фазових переходів. Встановлено, що змішування металів не веде до кардинальної зміни кристалічної структури, а саме – сполуки зберігають кубічну структуру і за кімнатної температури кристалізуються у просторовій групі $Pm\bar{3}m$. Також було визначено фазовий склад порошкових зразків, які містять лише одну кубічну фазу для всіх зразків змішаних перовськітів, що свідчить про змішування Pb- та Sn-вмісних перовськітів у будь-яких співвідношеннях. Також для даної серії змішанометалатних перовськітів було досліджено оптичні властивості та визначено, що при змішуванні металів спостерігається нелінійне зниження величини оптичної ширини забороненої зони у порівнянні з перовськітами складу $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ та $(\text{AzrH})\text{SnBr}_3$. Найнижче значення оптичної ширини забороненої зони дорівнює 1,96 eV та спостерігається для сполуки складу $(\text{AzrH})\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Br}_3$.

4. Створено тонкі плівки на основі азиридинієвих перовськітів, що проявляли найвищу стабільність до впливу навколишнього середовища, а саме – на основі сполук складу $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ та $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$. Було визначено, що найбільш оптимальним методом виготовлення тонких плівок для перовськітів з азиридинієвим катіоном було осадження тонких плівок з розчинів. Також було визначено оптимальну температуру прогріву для даних плівок без зміни фазового складу, яка складала 60°C для плівок перовськіту складу $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ та 50°C для плівок перовськіту складу $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$. Було досліджено, що одержані тонкі плівки містять у своєму фазовому складі лише фазу перовськіту, що свідчить про те, що метод нанесення тонких плівок з розчинів є дієвим для даних перовськітів. За допомогою досліджень морфології поверхні тонких плівок було визначено рівномірність покриття тонких плівок при нанесенні на субстрат, а також визначено їхню товщину (110 – 120 нм для плівок складу $(\text{AzrH})\text{PbBr}_3$ та ~ 100 нм для плівок складу $(\text{AzrH})\text{PbCl}_3$). Були отримані значення оптичної (методом електронної спектроскопії та методом фотолюмінесценції) та абсолютної (методами

фотоелектронної спектроскопії) ширини забороненої зони, які виявилися близькими до значень, отриманих при дослідженні порошоків даних перовськітів. Здатність даних зразків проявляти фотолюмінесценцію також показує можливість використання даних матеріалів у таких оптоелектронних пристроях як світловипромінювальні діоди.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- (1) Rose, G. De Novis Quibusdam Fossilibus Quae In Montibus Uraliis Inveniuntur. *AG Schade* **1839**, 3–5.
- (2) Lei, L.; Dong, Q.; Gundogdu, K.; So, F. Metal Halide Perovskites for Laser Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (16), 1–21. <https://doi.org/10.1002/adfm.202010144>.
- (3) Akkerman, Q. A.; Manna, L. What Defines a Halide Perovskite? *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (2), 604–610. <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.0c00039>.
- (4) Chang, Y. H.; Park, C. H.; Matsuishi, K. First-Principles Study of the Structural and the Electronic Properties of the Lead-Halide-Based Inorganic–Organic Perovskites (CH₃NH₃)PbX₃ and CsPbX₃ (X = Cl, Br, I). *J. Korean Phys. Soc.* **2004**, *44* (4), 889–893.
- (5) Umari, P.; Mosconi, E.; De Angelis, F. Relativistic GW Calculations on CH₃NH₃PbI₃ and CH₃NH₃SnI₃ Perovskites for Solar Cell Applications. *Sci. Rep.* **2014**, *4* (1), 4467. <https://doi.org/10.1038/srep04467>.
- (6) Umebayashi, T.; Asai, K.; Kondo, T.; Nakao, A. Electronic Structures of Lead Iodide Based Low-Dimensional Crystals. *Phys. Rev. B* **2003**, *67* (15), 155405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155405>.
- (7) Goldschmidt, V. M. Die Gesetze Der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **1926**, *14* (21), 477–485. <https://doi.org/10.1007/BF01507527>.
- (8) Kim, H.-S.; Im, S. H.; Park, N.-G. Organolead Halide Perovskite: New Horizons in Solar Cell Research. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (11), 5615–5625. <https://doi.org/10.1021/jp409025w>.
- (9) Kieslich, G.; Sun, S.; Cheetham, A. K. Solid-State Principles Applied to Organic–Inorganic Perovskites: New Tricks for an Old Dog. *Chem. Sci.* **2014**, *5* (12), 4712–4715. <https://doi.org/10.1039/c4sc02211d>.
- (10) Fan, Z.; Sun, K.; Wang, J. Perovskites for Photovoltaics: A Combined Review of Organic–Inorganic Halide Perovskites and Ferroelectric Oxide Perovskites. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (37), 18809–18828.

- <https://doi.org/10.1039/C5TA04235F>.
- (11) Li, W.; Wang, Z.; Deschler, F.; Gao, S.; Friend, R. H.; Cheetham, A. K. Chemically Diverse and Multifunctional Hybrid Organic–Inorganic Perovskites. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2* (3), 16099. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.99>.
- (12) Li, W.; Stroppa, A.; Wang, Z.; Gao, S. *Hybrid Organic-Inorganic Perovskites*; Wiley, 2020. <https://doi.org/10.1002/9783527344338>.
- (13) Wang, S.; Liu, X.; Li, L.; Ji, C.; Sun, Z.; Wu, Z.; Hong, M.; Luo, J. An Unprecedented Biaxial Trilayered Hybrid Perovskite Ferroelectric with Directionally Tunable Photovoltaic Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (19), 7693–7697. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02558>.
- (14) Luo, B.; Guo, Y.; Li, X.; Xiao, Y.; Huang, X.; Zhang, J. Z. Efficient Trap-Mediated Mn²⁺ Dopant Emission in Two Dimensional Single-Layered Perovskite (CH₃CH₂NH₃)₂PbBr₄. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (23), 14239–14245. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02649>.
- (15) Geselle, M.; Fuess, H. Crystal Structure of Tetrakis(Ethylammonium) Decachlorotriplumbate(II), (C₂H₅NH₃)₄Pb₃Cl₁₀. *Zeitschrift fur Krist.* **1997**, *212* (1), 241–242. <https://doi.org/10.1524/ncrs.1997.212.1.241>.
- (16) Mao, L.; Wu, Y.; Stoumpos, C. C.; Traore, B.; Katan, C.; Even, J.; Wasielewski, M. R.; Kanatzidis, M. G. Tunable White-Light Emission in Single-Cation-Templated Three-Layered 2D Perovskites (CH₃CH₂NH₃)₄Pb₃Br_{10-x}Cl_x. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (34), 11956–11963. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06143>.
- (17) Im, J.; Chung, J.; Kim, S.; Park, N. Synthesis, Structure, and Photovoltaic Property of a Nanocrystalline 2H Perovskite-Type Novel Sensitizer (CH₃CH₂NH₃)PbI₃. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7* (1), 353. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-353>.
- (18) Pering, S. R.; Deng, W.; Troughton, J. R.; Kubiak, P. S.; Ghosh, D.; Niemann, R. G.; Brivio, F.; Jeffrey, F. E.; Walker, A. B.; Islam, M. S.; Watson, T. M.; Raithby, P. R.; Johnson, A. L.; Lewis, S. E.; Cameron, P. J.

- Azetidinium Lead Iodide for Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (39), 20658–20665. <https://doi.org/10.1039/C7TA07545F>.
- (19) Tian, J.; Cordes, D. B.; Quarti, C.; Beljonne, D.; Slawin, A. M. Z.; Zysman-Colman, E.; Morrison, F. D. Stable 6H Organic–Inorganic Hybrid Lead Perovskite and Competitive Formation of 6H and 3C Perovskite Structure with Mixed A Cations. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (8), 5427–5437. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00419>.
- (20) Tian, J.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Zysman-Colman, E.; Morrison, F. D. Progressive Polytypism and Bandgap Tuning in Azetidinium Lead Halide Perovskites. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (16), 12247–12254. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01425>.
- (21) Maćzka, M.; Gagor, A.; Zareba, J. K.; Stefanska, D.; Drozd, M.; Balciunas, S.; Šimenas, M.; Banys, J.; Sieradzki, A. Three-Dimensional Perovskite Methylhydrazinium Lead Chloride with Two Polar Phases and Unusual Second-Harmonic Generation Bistability above Room Temperature. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (9), 4072–4082. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00973>.
- (22) Huang, S.; Huang, P.; Wang, L.; Han, J.; Chen, Y.; Zhong, H. Halogenated-Methylammonium Based 3D Halide Perovskites. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (42), 1903830. <https://doi.org/10.1002/adma.201903830>.
- (23) Petrosova, H. R.; Kucheriv, O. I.; Shova, S.; Gural'skiy, I. A. Aziridinium Cation Templating 3D Lead Halide Hybrid Perovskites. *Chem. Commun.* **2022**, *58* (38), 5745–5748. <https://doi.org/10.1039/D2CC01364A>.
- (24) Hu, X. E. Nucleophilic Ring Opening of Aziridines. *Tetrahedron* **2004**, *60* (12), 2701–2743. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.01.042>.
- (25) Teng, Q.; Shi, T.; Liao, C.; Zhao, Y.-J. First-Principles Study of Aziridinium Tin Iodide Perovskites for Photovoltaics. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9* (3), 982–990. <https://doi.org/10.1039/D0TC03902K>.
- (26) Zheng, C.; Rubel, O. Aziridinium Lead Iodide: A Stable, Low-Band-Gap Hybrid Halide Perovskite for Photovoltaics. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (4),

- 874–880. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b03114>.
- (27) Bodnarchuk, M. I.; Feld, L. G.; Zhu, C.; Boehme, S. C.; Bertolotti, F.; Avaro, J.; Aebli, M.; Mir, S. H.; Masciocchi, N.; Erni, R.; Chakraborty, S.; Guagliardi, A.; Rainò, G.; Kovalenko, M. V. Colloidal Aziridinium Lead Bromide Quantum Dots. *ACS Nano* **2024**.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.3c11579>.
- (28) Kucheriv, O. I.; Sirenko, V. Y.; Petrosova, H. R.; Pavlenko, V. A.; Shova, S.; Gural'skiy, I. A. Lead-Free 3D Hybrid Perovskites Based on an Aziridinium Cation. *Inorg. Chem. Front.* **2023**, *10* (23), 6953–6963.
<https://doi.org/10.1039/D3QI00872J>.
- (29) Sourisseau, S.; Louvain, N.; Bi, W.; Mercier, N.; Rondeau, D.; Boucher, F.; Buzaré, J. Y.; Legein, C. Reduced Band Gap Hybrid Perovskites Resulting from Combined Hydrogen and Halogen Bonding at the Organic-Inorganic Interface. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (3), 600–607.
<https://doi.org/10.1021/cm062380e>.
- (30) Ye, H.-Y.; Tang, Y.-Y.; Li, P.-F.; Liao, W.-Q.; Gao, J.-X.; Hua, X.-N.; Cai, H.; Shi, P.-P.; You, Y.-M.; Xiong, R.-G. Metal-Free Three-Dimensional Perovskite Ferroelectrics. *Science* **2018**, *361* (6398), 151–155.
<https://doi.org/10.1126/science.aas9330>.
- (31) von Hippel, A.; Breckenridge, R. G.; Chesley, F. G.; Tisza, L. High Dielectric Constant Ceramics. *Ind. Eng. Chem.* **1946**, *38* (11), 1097–1109.
<https://doi.org/10.1021/ie50443a009>.
- (32) Helen D. Megaw. Crystal Structure of Barium Titanate. *Nature* **1945**, *155* (3938), 484–485. <https://doi.org/10.1038/155484b0>.
- (33) Li, W.; Wang, Z.; Deschler, F.; Gao, S.; Friend, R. H.; Cheetham, A. K. Chemically Diverse and Multifunctional Hybrid Organic–Inorganic Perovskites. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2* (3), 16099.
<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.99>.
- (34) Norby, P.; Andersen, I. G. K.; Andersen, E. K.; Andersen, N. H. The Crystal Structure of Lanthanum Manganate(III), LaMnO₃, at Room Temperature and

- at 1273 K under N₂. *J. Solid State Chem.* **1995**, *119* (1), 191–196.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(95\)80028-N](https://doi.org/10.1016/0022-4596(95)80028-N).
- (35) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (17), 6050–6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>.
- (36) Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* **2012**, *338* (6107), 643–647.
<https://doi.org/10.1126/science.1228604>.
- (37) Stranks, S. D.; Snaith, H. J. Metal-Halide Perovskites for Photovoltaic and Light-Emitting Devices. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10* (5), 391–402.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2015.90>.
- (38) Veldhuis, S. A.; Boix, P. P.; Yantara, N.; Li, M.; Sum, T. C.; Mathews, N.; Mhaisalkar, S. G. Perovskite Materials for Light-Emitting Diodes and Lasers. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (32), 6804–6834.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201600669>.
- (39) Huang, F.; Pascoe, A. R.; Wu, W.; Ku, Z.; Peng, Y.; Zhong, J.; Caruso, R. A.; Cheng, Y. Effect of the Microstructure of the Functional Layers on the Efficiency of Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (20), 1601715.
<https://doi.org/10.1002/adma.201601715>.
- (40) Noh, J. H.; Im, S. H.; Heo, J. H.; Mandal, T. N.; Seok, S. Il. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Lett.* **2013**, *13* (4), 1764–1769.
<https://doi.org/10.1021/nl400349b>.
- (41) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. Solar Cell Efficiency Tables (Version 44). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2014**, *22* (7), 701–710. <https://doi.org/10.1002/pip.2525>.
- (42) Yang, W. S.; Park, B.-W.; Jung, E. H.; Jeon, N. J.; Kim, Y. C.; Lee, D. U.; Shin, S. S.; Seo, J.; Kim, E. K.; Noh, J. H.; Seok, S. Il. Iodide Management in Formamidinium-Lead-Halide–Based Perovskite Layers for Efficient Solar

- Cells. *Science* **2017**, *356* (6345), 1376–1379.
<https://doi.org/10.1126/science.aan2301>.
- (43) McClure, E. T.; Ball, M. R.; Windl, W.; Woodward, P. M. Cs₂AgBiX₆ (X = Br, Cl): New Visible Light Absorbing, Lead-Free Halide Perovskite Semiconductors. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (5), 1348–1354.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04231>.
- (44) Babayigit, A.; Ethirajan, A.; Muller, M.; Conings, B. Toxicity of Organometal Halide Perovskite Solar Cells. *Nat. Mater.* **2016**, *15* (3), 247–251. <https://doi.org/10.1038/nmat4572>.
- (45) Hailegnaw, B.; Kirmayer, S.; Edri, E.; Hodes, G.; Cahen, D. Rain on Methylammonium Lead Iodide Based Perovskites: Possible Environmental Effects of Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (9), 1543–1547. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00504>.
- (46) Aristidou, N.; Sanchez-Molina, I.; Chotchuangchutchaval, T.; Brown, M.; Martinez, L.; Rath, T.; Haque, S. A. The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (28), 8208–8212.
<https://doi.org/10.1002/anie.201503153>.
- (47) Chen, P. Y.; Qi, J.; Klug, M. T.; Dang, X.; Hammond, P. T.; Belcher, A. M. Environmentally Responsible Fabrication of Efficient Perovskite Solar Cells from Recycled Car Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (11), 3659–3665.
<https://doi.org/10.1039/c4ee00965g>.
- (48) Weber, D. CH₃NH₃SnBr_xI_{3-x} (x = 0-3), Ein Sn(II)-System Mit Kubischer Perowskitstruktur / CH₃NH₃SnBr_xI_{3-x} (x = 0-3), a Sn(II)-System with Cubic Perovskite Structure. *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1978**, *33* (8), 862–865.
<https://doi.org/10.1515/znb-1978-0809>.
- (49) Hao, F.; Stoumpos, C. C.; Cao, D. H.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. Lead-Free Solid-State Organic–Inorganic Halide Perovskite Solar Cells. *Nat. Photonics* **2014**, *8* (6), 489–494. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.82>.
- (50) Noel, N. K.; Stranks, S. D.; Abate, A.; Wehrenfennig, C.; Guarnera, S.;

- Haghighirad, A.-A.; Sadhanala, A.; Eperon, G. E.; Pathak, S. K.; Johnston, M. B.; Petrozza, A.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. Lead-Free Organic–Inorganic Tin Halide Perovskites for Photovoltaic Applications. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (9), 3061–3068. <https://doi.org/10.1039/C4EE01076K>.
- (51) Ogomi, Y.; Morita, A.; Tsukamoto, S.; Saitho, T.; Fujikawa, N.; Shen, Q.; Toyoda, T.; Yoshino, K.; Pandey, S. S.; Ma, T.; Hayase, S. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{I}_3$ Perovskite Solar Cells Covering up to 1060 nm. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (6), 1004–1011. <https://doi.org/10.1021/jz5002117>.
- (52) Sabba, D.; Mulmudi, H. K.; Prabhakar, R. R.; Krishnamoorthy, T.; Baikie, T.; Boix, P. P.; Mhaisalkar, S.; Mathews, N. Impact of Anionic Br – Substitution on Open Circuit Voltage in Lead Free Perovskite ($\text{CsSnI}_{3-x}\text{Br}_x$) Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (4), 1763–1767. <https://doi.org/10.1021/jp5126624>.
- (53) Stroppa, A.; Di Sante, D.; Barone, P.; Bokdam, M.; Kresse, G.; Franchini, C.; Whangbo, M.-H.; Picozzi, S. Tunable Ferroelectric Polarization and Its Interplay with Spin–Orbit Coupling in Tin Iodide Perovskites. *Nat. Commun.* **2014**, *5* (1), 5900. <https://doi.org/10.1038/ncomms6900>.
- (54) Jaffe, A.; Lin, Y.; Mao, W. L.; Karunadasa, H. I. Pressure-Induced Conductivity and Yellow-to-Black Piezochromism in a Layered Cu–Cl Hybrid Perovskite. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (4), 1673–1678. <https://doi.org/10.1021/ja512396m>.
- (55) Mitzi, D. B.; Liang, K. Synthesis, Resistivity, and Thermal Properties of the Cubic Perovskite $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{SnI}_3$ and Related Systems. *J. Solid State Chem.* **1997**, *134* (2), 376–381. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7593>.
- (56) Stoumpos, C. C.; Frazer, L.; Clark, D. J.; Kim, Y. S.; Rhim, S. H.; Freeman, A. J.; Ketterson, J. B.; Jang, J. I.; Kanatzidis, M. G. Hybrid Germanium Iodide Perovskite Semiconductors: Active Lone Pairs, Structural Distortions, Direct and Indirect Energy Gaps, and Strong Nonlinear Optical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (21), 6804–6819. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01025>.

- (57) Ju, D.; Jiang, X.; Xiao, H.; Chen, X.; Hu, X.; Tao, X. Narrow Band Gap and High Mobility of Lead-Free Perovskite Single Crystal Sn-Doped MA₃Sb₂I₉. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (42), 20753–20759. <https://doi.org/10.1039/C8TA08315K>.
- (58) Ishihara, H.; Watanabe, K.; Iwata, A.; Yamada, K.; Kinoshita, Y.; Okuda, T.; Krishnan, V. G.; Dou, S.; Weiss, A. NQR and X-Ray Studies of [N(CH₃)₄]₃M₂X₉ and (CH₃NH₃)₃M₂X₉ (M = Sb,Bi; X = Cl,Br). *Zeitschrift für Naturforsch. A* **1992**, *47* (1–2), 65–74. <https://doi.org/10.1515/zna-1992-1-213>.
- (59) Sirenko, V. Y.; Kucheriv, O. I.; Gumienna-Kontecka, E.; Shova, S.; Gural'skiy, I. A. Chiral 2D Organic–Inorganic Hybrid Perovskites Based on L - Histidine. *Dalt. Trans.* **2022**, *51* (43), 16536–16544. <https://doi.org/10.1039/D2DT03025J>.
- (60) Xiang, L.; Huang, Y.-F.; Feng, Y.; Wang, N.; Liao, R.-M.; Miao, L.-P.; Li, J.-R.; Ye, H.-Y.; Shi, C. An Organic–Inorganic Hybrid Double Perovskite-Type Cage-like Crystal (MA)₂KBiCl₆ (MA = Methylammonium Cation) with Dielectric Switching Behavior. *Mater. Adv.* **2021**, *2* (22), 7431–7436. <https://doi.org/10.1039/D1MA00691F>.
- (61) Mencil, K.; Starynowicz, P.; Siczek, M.; Piecha-Bisiorek, A.; Jakubas, R.; Medycki, W. Symmetry Breaking Structural Phase Transitions, Dielectric Properties and Molecular Motions of Formamidinium Cations in 1D and 2D Hybrid Compounds: (NH₂CHNH₂)₃[Bi₂Cl₉] and (NH₂CHNH₂)₂[BiCl₆]. *Dalt. Trans.* **2019**, *48* (39), 14829–14838. <https://doi.org/10.1039/C9DT02916H>.
- (62) Bhaumik, S.; Ray, S.; Batabyal, S. K. Recent Advances of Lead-Free Metal Halide Perovskite Single Crystals and Nanocrystals: Synthesis, Crystal Structure, Optical Properties, and Their Diverse Applications. *Mater. Today Chem.* **2020**, *18*, 100363. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100363>.
- (63) Yu, B.; Chen, Z.; Zhu, Y.; Wang, Y.; Han, B.; Chen, G.; Zhang, X.; Du, Z.; He, Z. Heterogeneous 2D/3D Tin-Halides Perovskite Solar Cells with

- Certified Conversion Efficiency Breaking 14%. *Adv. Mater.* **2021**, *33* (36), 2102055. <https://doi.org/10.1002/adma.202102055>.
- (64) Stoumpos, C. C.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (15), 9019–9038. <https://doi.org/10.1021/ic401215x>.
- (65) Hao, F.; Stoumpos, C. C.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. Anomalous Band Gap Behavior in Mixed Sn and Pb Perovskites Enables Broadening of Absorption Spectrum in Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (22), 8094–8099. <https://doi.org/10.1021/ja5033259>.
- (66) Parrott, E. S.; Green, T.; Milot, R. L.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J.; Herz, L. M. Interplay of Structural and Optoelectronic Properties in Formamidinium Mixed Tin–Lead Triiodide Perovskites. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (33), 1802803. <https://doi.org/10.1002/adfm.201802803>.
- (67) Schueller, E. C.; Laurita, G.; Fabini, D. H.; Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G.; Seshadri, R. Crystal Structure Evolution and Notable Thermal Expansion in Hybrid Perovskites Formamidinium Tin Iodide and Formamidinium Lead Bromide. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (2), 695–701. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02576>.
- (68) Ahmadi, M.; Collins, L.; Puretzky, A.; Zhang, J.; Keum, J. K.; Lu, W.; Ivanov, I.; Kalinin, S. V; Hu, B. Exploring Anomalous Polarization Dynamics in Organometallic Halide Perovskites. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (11), 1705298. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201705298>.
- (69) Liu, M.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J. Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition. *Nature* **2013**, *501* (7467), 395–398. <https://doi.org/10.1038/nature12509>.
- (70) Ono, L. K.; Wang, S.; Kato, Y.; Raga, S. R.; Qi, Y. Fabrication of Semi-Transparent Perovskite Films with Centimeter-Scale Superior Uniformity by the Hybrid Deposition Method. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (12), 3989–3993. <https://doi.org/10.1039/c4ee02539c>.

- (71) Chen, Y.; Chen, T.; Dai, L. Layer-by-Layer Growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ for Highly Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (6), 1053–1059. <https://doi.org/10.1002/adma.201404147>.
- (72) Park, N. G. Perovskite Solar Cells: An Emerging Photovoltaic Technology. *Mater. Today* **2015**, *18* (2), 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.07.007>.
- (73) Etgar, L.; Gao, P.; Xue, Z.; Peng, Q.; Chandiran, A. K.; Liu, B.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ Heterojunction Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (42), 17396–17399.
- (74) Dualeh, A.; Tétreault, N.; Moehl, T.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Effect of Annealing Temperature on Film Morphology of Organic–Inorganic Hybrid Perovskite Solid-state Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (21), 3250–3258.
- (75) Chen, H.; Pan, X.; Liu, W.; Cai, M.; Kou, D.; Huo, Z.; Fang, X.; Dai, S. Efficient Panchromatic Inorganic–Organic Heterojunction Solar Cells with Consecutive Charge Transport Tunnels in Hole Transport Material. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (66), 7277–7279.
- (76) Cai, B.; Xing, Y.; Yang, Z.; Zhang, W.-H.; Qiu, J. High Performance Hybrid Solar Cells Sensitized by Organolead Halide Perovskites. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (5), 1480–1485.
- (77) Zhao, Y.; Zhu, K. Organic–Inorganic Hybrid Lead Halide Perovskites for Optoelectronic and Electronic Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (3), 655–689. <https://doi.org/10.1039/C4CS00458B>.
- (78) Zhang, W.; Saliba, M.; Moore, D. T.; Pathak, S. K.; Hörantner, M. T.; Stergiopoulos, T.; Stranks, S. D.; Eperon, G. E.; Alexander-Webber, J. A.; Abate, A.; Sadhanala, A.; Yao, S.; Chen, Y.; Friend, R. H.; Estroff, L. A.; Wiesner, U.; Snaith, H. J. Ultrasoft Organic–Inorganic Perovskite Thin-Film Formation and Crystallization for Efficient Planar Heterojunction Solar Cells. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (1), 6142. <https://doi.org/10.1038/ncomms7142>.
- (79) Wu, Y.; Islam, A.; Yang, X.; Qin, C.; Liu, J.; Zhang, K.; Peng, W.; Han, L.

- Retarding the Crystallization of PbI_2 for Highly Reproducible Planar-Structured Perovskite Solar Cells via Sequential Deposition. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7 (9), 2934–2938. <https://doi.org/10.1039/C4EE01624F>.
- (80) Im, J. H.; Lee, C. R.; Lee, J. W.; Park, S. W.; Park, N. G. 6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell. *Nanoscale* **2011**, 3 (10), 4088–4093. <https://doi.org/10.1039/c1nr10867k>.
- (81) Seo, J.; Park, S.; Chan Kim, Y.; Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Yoon, S. C.; Seok, S. Il. Benefits of Very Thin PCBM and LiF Layers for Solution-Processed p-i-n Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7 (8), 2642–2646. <https://doi.org/10.1039/c4ee01216j>.
- (82) Eperon, G. E.; Burlakov, V. M.; Docampo, P.; Goriely, A.; Snaith, H. J. Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24 (1), 151–157. <https://doi.org/10.1002/adfm.201302090>.
- (83) Saliba, M.; Tan, K. W.; Sai, H.; Moore, D. T.; Scott, T.; Zhang, W.; Estroff, L. A.; Wiesner, U.; Snaith, H. J. Influence of Thermal Processing Protocol upon the Crystallization and Photovoltaic Performance of Organic-Inorganic Lead Trihalide Perovskites. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (30), 17171–17177. <https://doi.org/10.1021/jp500717w>.
- (84) Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Yang, W. S.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; Seok, S. Il. Compositional Engineering of Perovskite Materials for High-Performance Solar Cells. *Nature* **2015**, 517 (7535), 476–480. <https://doi.org/10.1038/nature14133>.
- (85) Jeon, N. J.; Lee, H. G.; Kim, Y. C.; Seo, J.; Noh, J. H.; Lee, J.; Seok, S. Il. O-Methoxy Substituents in Spiro-OMeTAD for Efficient Inorganic-Organic Hybrid Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (22), 7837–7840. <https://doi.org/10.1021/ja502824c>.
- (86) Ryu, S.; Seo, J.; Shin, S. S.; Kim, Y. C.; Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Seok, S. Il. Fabrication of Metal-Oxide-Free $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells Processed at Low Temperature. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3 (7), 3271–3275.

- <https://doi.org/10.1039/C5TA00011D>.
- (87) Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Kim, Y. C.; Yang, W. S.; Ryu, S.; Seok, S. Il. Solvent Engineering for High-Performance Inorganic-Organic Hybrid Perovskite Solar Cells. *Nat. Mater.* **2014**, *13* (9), 897–903.
<https://doi.org/10.1038/nmat4014>.
- (88) Xiao, M.; Huang, F.; Huang, W.; Dkhissi, Y.; Zhu, Y.; Etheridge, J.; Gray-Weale, A.; Bach, U.; Cheng, Y. B.; Spiccia, L. A Fast Deposition-Crystallization Procedure for Highly Efficient Lead Iodide Perovskite Thin-Film Solar Cells. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53* (37), 9898–9903.
<https://doi.org/10.1002/anie.201405334>.
- (89) Huang, F.; Dkhissi, Y.; Huang, W.; Xiao, M.; Benesperi, I.; Rubanov, S.; Zhu, Y.; Lin, X.; Jiang, L.; Zhou, Y.; Gray-Weale, A.; Etheridge, J.; McNeill, C. R.; Caruso, R. A.; Bach, U.; Spiccia, L.; Cheng, Y. B. Gas-Assisted Preparation of Lead Iodide Perovskite Films Consisting of a Monolayer of Single Crystalline Grains for High Efficiency Planar Solar Cells. *Nano Energy* **2014**, *10*, 10–18.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.08.015>.
- (90) Nie, W.; Tsai, H.; Asadpour, R.; Neukirch, A. J.; Gupta, G.; Crochet, J. J.; Chhowalla, M.; Tretyak, S.; Alam, M. A.; Wang, H. High-Efficiency Solution-Processed Perovskite Solar Cells with Millimeter-Scale Grains. **2015**, *347* (6221), 522–525.
- (91) Era, M.; Morimoto, S.; Tsutsui, T.; Saito, S. Organic-Inorganic Heterostructure Electroluminescent Device Using a Layered Perovskite Semiconductor $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65* (6), 676–678. <https://doi.org/10.1063/1.112265>.
- (92) Hattori, T.; Taira, T.; Era, M.; Tsutsui, T.; Saito, S. Highly Efficient Electroluminescence from a Heterostructure Device Combined with Emissive Layered-Perovskite and an Electron-Transporting Organic Compound. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *254* (1–2), 103–108.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00310-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00310-7).

- (93) Chondroudis, K.; Mitzi, D. B. Electroluminescence from an Organic–Inorganic Perovskite Incorporating a Quaterthiophene Dye within Lead Halide Perovskite Layers. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (11), 3028–3030. <https://doi.org/10.1021/cm990561t>.
- (94) Xu, Y.; Zhu, L.; Shi, J.; Lv, S.; Xu, X.; Xiao, J.; Dong, J.; Wu, H.; Luo, Y.; Li, D.; Meng, Q. Efficient Hybrid Mesoscopic Solar Cells with Morphology-Controlled $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Derived from Two-Step Spin Coating Method. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (4), 2242–2248. <https://doi.org/10.1021/am5057807>.
- (95) Kojima, A.; Ikegami, M.; Teshima, K.; Miyasaka, T. Highly Luminescent Lead Bromide Perovskite Nanoparticles Synthesized with Porous Alumina Media. *Chem. Lett.* **2012**, *41* (4), 397–399. <https://doi.org/10.1246/cl.2012.397>.
- (96) Tan, Z.-K.; Moghaddam, R. S.; Lai, M. L.; Docampo, P.; Higler, R.; Deschler, F.; Price, M.; Sadhanala, A.; Pazos, L. M.; Credgington, D.; Hanusch, F.; Bein, T.; Snaith, H. J.; Friend, R. H. Bright Light-Emitting Diodes Based on Organometal Halide Perovskite. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9* (9), 687–692. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.149>.
- (97) Li, G.; Tan, Z.-K.; Di, D.; Lai, M. L.; Jiang, L.; Lim, J. H.-W.; Friend, R. H.; Greenham, N. C. Efficient Light-Emitting Diodes Based on Nanocrystalline Perovskite in a Dielectric Polymer Matrix. *Nano Lett.* **2015**, *15* (4), 2640–2644. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00235>.
- (98) Kim, Y.; Cho, H.; Heo, J. H.; Kim, T.; Myoung, N.; Lee, C.; Im, S. H.; Lee, T. Multicolored Organic/Inorganic Hybrid Perovskite Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (7), 1248–1254. <https://doi.org/10.1002/adma.201403751>.
- (99) Wang, J.; Wang, N.; Jin, Y.; Si, J.; Tan, Z. K.; Du, H.; Cheng, L.; Dai, X.; Bai, S.; He, H.; Ye, Z.; Lai, M. L.; Friend, R. H.; Huang, W. Interfacial Control toward Efficient and Low-Voltage Perovskite Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (14), 2311–2316.

- <https://doi.org/10.1002/adma.201405217>.
- (100) Hoye, R. L. Z.; Chua, M. R.; Musselman, K. P.; Li, G.; Lai, M.; Tan, Z.; Greenham, N. C.; MacManus-Driscoll, J. L.; Friend, R. H.; Credgington, D. Enhanced Performance in Fluorene-Free Organometal Halide Perovskite Light-Emitting Diodes Using Tunable, Low Electron Affinity Oxide Electron Injectors. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (8), 1414–1419. <https://doi.org/10.1002/adma.201405044>.
- (101) Hsiao, Y. C.; Wu, T.; Li, M.; Hu, B. Magneto-Optical Studies on Spin-Dependent Charge Recombination and Dissociation in Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (18), 2899–2906. <https://doi.org/10.1002/adma.201405946>.
- (102) Zhang, F.; Zhong, H.; Chen, C.; Wu, X.; Hu, X.; Huang, H.; Han, J.; Zou, B.; Dong, Y. Brightly Luminescent and Color-Tunable Colloidal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{Cl}$) Quantum Dots: Potential Alternatives for Display Technology. *ACS Nano* **2015**, *9* (4), 4533–4542. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01154>.
- (103) Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Krieg, F.; Caputo, R.; Hendon, C. H.; Yang, R. X.; Walsh, A.; Kovalenko, M. V. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX_3 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Lett.* **2015**, *15* (6), 3692–3696. <https://doi.org/10.1021/nl5048779>.
- (104) Zhu, H.; Fu, Y.; Meng, F.; Wu, X.; Gong, Z.; Ding, Q.; Gustafsson, M. V.; Trinh, M. T.; Jin, S.; Zhu, X. Y. Lead Halide Perovskite Nanowire Lasers with Low Lasing Thresholds and High Quality Factors. *Nat. Mater.* **2015**, *14* (6), 636–642. <https://doi.org/10.1038/nmat4271>.
- (105) Xing, G.; Mathews, N.; Lim, S. S.; Yantara, N.; Liu, X.; Sabba, D.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.; Sum, T. C. Low-Temperature Solution-Processed Wavelength-Tunable Perovskites for Lasing. *Nat. Mater.* **2014**, *13* (5), 476–480. <https://doi.org/10.1038/nmat3911>.
- (106) Dou, L.; Yang, Y.; You, J.; Hong, Z.; Chang, W.-H.; Li, G.; Yang, Y. Solution-Processed Hybrid Perovskite Photodetectors with High Detectivity.

- Nat. Commun.* **2014**, 5 (1), 5404. <https://doi.org/10.1038/ncomms6404>.
- (107) Li, D.; Dong, G.; Li, W.; Wang, L. High Performance Organic-Inorganic Perovskite-Optocoupler Based on Low-Voltage and Fast Response Perovskite Compound Photodetector. *Sci. Rep.* **2015**, 5 (1), 7902. <https://doi.org/10.1038/srep07902>.
- (108) Hu, X.; Zhang, X.; Liang, L.; Bao, J.; Li, S.; Yang, W.; Xie, Y. High-Performance Flexible Broadband Photodetector Based on Organolead Halide Perovskite. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24 (46), 7373–7380. <https://doi.org/10.1002/adfm.201402020>.
- (109) You, J.; Yang, Y. (Michael); Hong, Z.; Song, T.-B.; Meng, L.; Liu, Y.; Jiang, C.; Zhou, H.; Chang, W.-H.; Li, G.; Yang, Y. Moisture Assisted Perovskite Film Growth for High Performance Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, 105 (18). <https://doi.org/10.1063/1.4901510>.
- (110) Chen, H.-W.; Sakai, N.; Ikegami, M.; Miyasaka, T. Emergence of Hysteresis and Transient Ferroelectric Response in Organo-Lead Halide Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6 (1), 164–169. <https://doi.org/10.1021/jz502429u>.
- (111) Zhang, Y.; Du, J.; Wu, X.; Zhang, G.; Chu, Y.; Liu, D.; Zhao, Y.; Liang, Z.; Huang, J. Ultrasensitive Photodetectors Based on Island-Structured $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Thin Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (39), 21634–21638. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05221>.
- (112) Marinova, N.; Tress, W.; Humphry-Baker, R.; Dar, M. I.; Bojinov, V.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Light Harvesting and Charge Recombination in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells Studied by Hole Transport Layer Thickness Variation. *ACS Nano* **2015**, 9 (4), 4200–4209. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b00447>.
- (113) Wang, Y.; Zhang, Y.; Lu, Y.; Xu, W.; Mu, H.; Chen, C.; Qiao, H.; Song, J.; Li, S.; Sun, B.; Cheng, Y.; Bao, Q. Hybrid Graphene–Perovskite Phototransistors with Ultrahigh Responsivity and Gain. *Adv. Opt. Mater.* **2015**, 3 (10), 1389–1396. <https://doi.org/10.1002/adom.201500150>.

- (114) Luo, J.; Im, J.-H.; Mayer, M. T.; Schreier, M.; Nazeeruddin, M. K.; Park, N.-G.; Tilley, S. D.; Fan, H. J.; Grätzel, M. Water Photolysis at 12.3% Efficiency via Perovskite Photovoltaics and Earth-Abundant Catalysts. *Science* **2014**, *345* (6204), 1593–1596. <https://doi.org/10.1126/science.1258307>.
- (115) Xie, F. X.; Zhang, D.; Su, H.; Ren, X.; Wong, K. S.; Grätzel, M.; Choy, W. C. H. Vacuum-Assisted Thermal Annealing of CH₃NH₃PbI₃ for Highly Stable and Efficient Perovskite Solar Cells. *ACS Nano* **2015**, *9* (1), 639–646. <https://doi.org/10.1021/nn505978r>.
- (116) Kagan, C. R.; Mitzi, D. B.; Dimitrakopoulos, C. D. Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors. *Science* **1999**, *286* (5441), 945–947. <https://doi.org/10.1126/science.286.5441.945>.
- (117) Mitzi, D. B.; Dimitrakopoulos, C. D.; Kosbar, L. L. Structurally Tailored Organic–Inorganic Perovskites: Optical Properties and Solution-Processed Channel Materials for Thin-Film Transistors. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (10), 3728–3740. <https://doi.org/10.1021/cm010105g>.
- (118) Mailoa, J. P.; Bailie, C. D.; Johlin, E. C.; Hoke, E. T.; Akey, A. J.; Nguyen, W. H.; McGehee, M. D.; Buonassisi, T. A 2-Terminal Perovskite/Silicon Multijunction Solar Cell Enabled by a Silicon Tunnel Junction. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106* (12), 121105. <https://doi.org/10.1063/1.4914179>.
- (119) Lou, Y.; Zhao, Y.; Chen, J.; Zhu, J. J. Metal Ions Optical Sensing by Semiconductor Quantum Dots. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (4), 595–613. <https://doi.org/10.1039/c3tc31937g>.
- (120) Niu, G.; Guo, X.; Wang, L. Review of Recent Progress in Chemical Stability of Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (17), 8970–8980. <https://doi.org/10.1039/c4ta04994b>.
- (121) Olaleru, S. A.; Kirui, J. K.; Wamwangi, D.; Roro, K. T.; Mwakikunga, B. Perovskite Solar Cells: The New Epoch in Photovoltaics. *Sol. Energy* **2020**, *196*, 295–309. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.12.025>.

- (122) Pallotta, R.; Cavalli, S.; Degani, M.; Grancini, G. Smart Materials to Empowering Perovskite Solar Cells with Self-Healing Capability. *Small Struct.* **2024**, *5* (5). <https://doi.org/10.1002/ssstr.202300448>.
- (123) Li, N.; Dong, H.; Dong, H.; Li, J.; Li, W.; Niu, G.; Guo, X.; Wu, Z.; Wang, L. Multifunctional Perovskite Capping Layers in Hybrid Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (36), 14973–14978. <https://doi.org/10.1039/c4ta02921f>.
- (124) Dong, H.; Guo, X.; Li, W.; Wang, L. Cesium Carbonate as a Surface Modification Material for Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Solar Cells with Enhanced Performance. *RSC Adv.* **2014**, *4* (104), 60131–60134. <https://doi.org/10.1039/c4ra08565e>.
- (125) Guo, X.; Dong, H.; Li, W.; Li, N.; Wang, L. Multifunctional MgO Layer in Perovskite Solar Cells. *ChemPhysChem* **2015**, *16* (8), 1727–1732. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500163>.
- (126) Li, W.; Li, J.; Wang, L.; Niu, G.; Gao, R.; Qiu, Y. Post Modification of Perovskite Sensitized Solar Cells by Aluminum Oxide for Enhanced Performance. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (38), 11735–11740. <https://doi.org/10.1039/c3ta12240a>.
- (127) Niu, G.; Li, W.; Meng, F.; Wang, L.; Dong, H.; Qiu, Y. Study on the Stability of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Films and the Effect of Post-Modification by Aluminum Oxide in All-Solid-State Hybrid Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (3), 705–710. <https://doi.org/10.1039/C3TA13606J>.
- (128) Conings, B.; Drijkoningen, J.; Gauquelin, N.; Babayigit, A.; D'Haen, J.; D'Olieslaeger, L.; Ethirajan, A.; Verbeeck, J.; Manca, J.; Mosconi, E.; De Angelis, F.; Boyen, H. G. Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (15), 1–8. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500477>.
- (129) Jiang, Q.; Rebollar, D.; Gong, J.; Piacentino, E. L.; Zheng, C.; Xu, T. Pseudohalide-Induced Moisture Tolerance in Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}$ Thin Films. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (26), 7617–7620.

- <https://doi.org/10.1002/anie.201503038>.
- (130) Roy, P.; Ghosh, A.; Barclay, F.; Khare, A.; Cuce, E. Perovskite Solar Cells: A Review of the Recent Advances. *Coatings* **2022**, *12* (8), 1089. <https://doi.org/10.3390/coatings12081089>.
- (131) Green, M. A.; Ho-Baillie, A.; Snaith, H. J. The Emergence of Perovskite Solar Cells. *Nat. Photonics* **2014**, *8* (7), 506–514. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>.
- (132) Bati, A. S. R.; Zhong, Y. L.; Burn, P. L.; Nazeeruddin, M. K.; Shaw, P. E.; Batmunkh, M. Next-Generation Applications for Integrated Perovskite Solar Cells. *Commun. Mater.* **2023**, *4* (1), 2. <https://doi.org/10.1038/s43246-022-00325-4>.
- (133) Pancini, L.; Montecucco, R.; Larini, V.; Benassi, A.; Mirani, D.; Pica, G.; De Bastiani, M.; Doria, F.; Grancini, G. A Fluorescent Sensor to Detect Lead Leakage from Perovskite Solar Cells. *Mater. Adv.* **2023**, *4* (11), 2410–2417. <https://doi.org/10.1039/D3MA00068K>.
- (134) Mendez L., R. D.; Breen, B. N.; Cahen, D. Lead Sequestration from Halide Perovskite Solar Cells with a Low-Cost Thiol-Containing Encapsulant. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (26), 29766–29772. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c05074>.
- (135) Huckaba, A. J.; Sun, D. T.; Sutanto, A. A.; Mensi, M.; Zhang, Y.; Queen, W. L.; Nazeeruddin, M. K. Lead Sequestration from Perovskite Solar Cells Using a Metal–Organic Framework Polymer Composite. *Energy Technol.* **2020**, *8* (7), 2000239. <https://doi.org/10.1002/ente.202000239>.
- (136) Goetz, K. P.; Taylor, A. D.; Paulus, F.; Vaynzof, Y. Shining Light on the Photoluminescence Properties of Metal Halide Perovskites. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (23). <https://doi.org/10.1002/adfm.201910004>.
- (137) Li, J.; Cao, H. L.; Jiao, W. Bin; Wang, Q.; Wei, M.; Cantone, I.; Lü, J.; Abate, A. Biological Impact of Lead from Halide Perovskites Reveals the Risk of Introducing a Safe Threshold. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 310. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13910-y>.

- (138) Xiao, L.; An, T.; Deng, C.; Xu, X.; Sun, H. On Biosafety of Sn-Containing Halide Perovskites. *Energy Environ. Sci.* **2023**, *16* (5), 2120–2132. <https://doi.org/10.1039/D2EE02510H>.
- (139) Chen, J.; Luo, J.; Hou, E.; Song, P.; Li, Y.; Sun, C.; Feng, W.; Cheng, S.; Zhang, H.; Xie, L.; Tian, C.; Wei, Z. Efficient Tin-Based Perovskite Solar Cells with Trans-Isomeric Fulleropyrrolidine Additives. *Nat. Photonics* **2024**, *18* (5), 464–470. <https://doi.org/10.1038/s41566-024-01381-7>.
- (140) Chowdhury, T. H.; Reo, Y.; Yusoff, A. R. B. M.; Noh, Y. Sn-Based Perovskite Halides for Electronic Devices. *Adv. Sci.* **2022**, *9* (33), 2203749. <https://doi.org/10.1002/advs.202203749>.
- (141) Faini, F.; Larini, V.; Scardina, A.; Grancini, G. Hybrid Halide Perovskites, a Game Changer for Future Solar Energy? *MRS Bull.* **2024**, *49* (10), 1059–1069. <https://doi.org/10.1557/s43577-024-00784-9>.
- (142) Yu, W.; Zou, Y.; Wang, H.; Qi, S.; Wu, C.; Guo, X.; Liu, Y.; Chen, Z.; Qu, B.; Xiao, L. Breaking the Bottleneck of Lead-Free Perovskite Solar Cells through Dimensionality Modulation. *Chem. Soc. Rev.* **2024**, *53* (4), 1769–1788. <https://doi.org/10.1039/D3CS00728F>.
- (143) Schileo, G.; Grancini, G. Lead or No Lead? Availability, Toxicity, Sustainability and Environmental Impact of Lead-Free Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9* (1), 67–76. <https://doi.org/10.1039/d0tc04552g>.
- (144) Petrosova, H. R.; Naumova, D. D.; Golenya, I. A.; Buta, I.; Gural'skiy, I. A. Crystal Structure and Hirshfeld Surface Analysis of the Salt 2-Iodoethylammonium Iodide – a Possible Side Product upon Synthesis of Hybrid Perovskites. *Acta Cryst. E80* **2024**, *80* (11), 1226–1229. <https://doi.org/10.1107/S205698902401034X>.
- (145) Clark, R. C.; Reid, J. S. The Analytical Calculation of Absorption in Multifaceted Crystals. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, *51* (6), 887–897. <https://doi.org/10.1107/S0108767395007367>.
- (146) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta*

- Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71* (Md), 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- (147) Sheldrick, G. M. A Short History of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, *64* (1), 112–122.
<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>.
- (148) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2 : A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42* (2), 339–341.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>.
- (149) SCM. BAND Manual. **2013**, 1–80.
- (150) Te Velde, G.; Baerends, E. J. Precise Density-Functional Method for Periodic Structures. *Phys. Rev. B* **1991**, *44* (15), 7888–7903.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.7888>.
- (151) Philipsen, P.; van Lenthe, E.; Snijders, J.; Baerends, E. Relativistic Calculations on the Adsorption of CO on the (111) Surfaces of Ni, Pd, and Pt within the Zeroth-Order Regular Approximation. *Phys. Rev. B* **1997**, *56* (20), 13556–13562. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.13556>.
- (152) Philipsen, P.; Baerends, E. Relativistic Calculations to Assess the Ability of the Generalized Gradient Approximation to Reproduce Trends in Cohesive Properties of Solids. *Phys. Rev. B* **2000**, *61* (3), 1773–1778.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.1773>.
- (153) Weber, D. CH₃NH₃PbX₃, Ein Pb(II)-System Mit Kubischer Perowskitstruktur / CH₃NH₃PbX₃, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure. *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1978**, *33* (12), 1443–1445.
- (154) Govinda, S.; Kore, B. P.; Swain, D.; Hossain, A.; De, C.; Guru Row, T. N.; Sarma, D. D. Critical Comparison of FAPbX₃ and MAPbX₃ (X = Br and Cl): How Do They Differ? *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (25), 13758–13766.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00602>.
- (155) Elbaz, G. A.; Straus, D. B.; Semonin, O. E.; Hull, T. D.; Paley, D. W.; Kim, P.; Owen, J. S.; Kagan, C. R.; Roy, X. Unbalanced Hole and Electron

- Diffusion in Lead Bromide Perovskites. *Nano Lett.* **2017**, *17* (3), 1727–1732. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b05022>.
- (156) Wang, H.; Wu, H.; Xian, Y.; Niu, G.; Yuan, W.; Li, H.; Yin, H.; Liu, P.; Long, Y.; Li, W.; Fan, J. Controllable Cs_xFA_{1-x}PbI₃ Single-Crystal Morphology via Rationally Regulating the Diffusion and Collision of Micelles toward High-Performance Photon Detectors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (14), 13812–13821. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b02840>.
- (157) Leguy, A. M. A.; Azarhoosh, P.; Alonso, M. I.; Campoy-Quiles, M.; Weber, O. J.; Yao, J.; Bryant, D.; Weller, M. T.; Nelson, J.; Walsh, A.; Van Schilfgaarde, M.; Barnes, P. R. F. Experimental and Theoretical Optical Properties of Methylammonium Lead Halide Perovskites. *Nanoscale* **2016**, *8* (12), 6317–6327. <https://doi.org/10.1039/c5nr05435d>.
- (158) Jang, D. M.; Kim, D. H.; Park, K.; Park, J.; Lee, J. W.; Song, J. K. Ultrasound Synthesis of Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (45), 10625–10629. <https://doi.org/10.1039/c6tc04213a>.
- (159) Jesper Jacobsson, T.; Correa-Baena, J. P.; Pazoki, M.; Saliba, M.; Schenk, K.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A. Exploration of the Compositional Space for Mixed Lead Halogen Perovskites for High Efficiency Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (5), 1706–1724. <https://doi.org/10.1039/c6ee00030d>.
- (160) Mayengbam, R.; Mazumder, J. T.; Tripathy, S. K. Structural, Electronic and Mechanical Properties of Formamidinium Lead Halide Perovskites, [HC(NH₂)₂]PbX₃ (X = I, Br) from First-Principles Calculations. *Mater. Today Proc.* **2020**, *43* (5), 3627–3630. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.831>.
- (161) Mosconi, E.; Amat, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; De Angelis, F. First-Principles Modeling of Mixed Halide Organometal Perovskites for Photovoltaic Applications. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (27), 13902–13913. <https://doi.org/10.1021/jp4048659>.
- (162) Cook, D. Protonation Site in Organic Bases from Infrared X—H

- Deformation Modes. *Can. J. Chem.* **1964**, *42* (10), 2292–2299.
<https://doi.org/10.1139/v64-336>.
- (163) Potts, W. J. The Fundamental Vibration Frequencies of Ethylene Oxide and Ethylene Imine. *Spectrochim. Acta* **1965**, *21* (3), 511–527.
[https://doi.org/10.1016/0371-1951\(65\)80143-6](https://doi.org/10.1016/0371-1951(65)80143-6).
- (164) Onoda-Yamamuro, N.; Matsuo, T.; Suga, H. Calorimetric and IR Spectroscopic Studies of Phase Transitions in Methylammonium Trihalogenoplumbates (II). *J. Phys. Chem. Solids* **1990**, *51* (12), 1383–1395.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(90\)90021-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(90)90021-7).
- (165) Fleet, M. E. Distortion Parameters for Coordination Polyhedra. *Mineral. Mag.* **1976**, *40* (313), 531–533.
<https://doi.org/10.1180/minmag.1976.040.313.18>.
- (166) Mitzel, N. W.; Riede, J.; Kiener, C. The Crystal Structure of Aziridine. *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.* **1997**, *36* (20), 2215–2216.
<https://doi.org/10.1002/anie.199722151>.
- (167) Yamada, K.; Kuranaga, Y.; Ueda, K.; Goto, S.; Okuda, T.; Furukawa, Y. Phase Transition and Electric Conductivity of ASnCl_3 (A = Cs and CH_3NH_3). *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1998, pp 127–134.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.71.127>.
- (168) Szafranski, M.; Ståhl, K. Crystal Structure and Phase Transitions in Perovskite-like $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{SnCl}_3$. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180* (8), 2209–2215. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.05.024>.
- (169) Liu, X.; Ji, C.; Wu, Z.; Li, L.; Han, S.; Wang, Y.; Sun, Z.; Luo, J. $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}]\text{SnCl}_3$: A Tin Halide Organic–Inorganic Hybrid as an Above-Room-Temperature Solid-State Nonlinear Optical Switch. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25* (10), 2610–2615. <https://doi.org/10.1002/chem.201805390>.
- (170) Brown, I. D. The Bond-Valence Method: An Empirical Approach to Chemical Structure and Bonding. In *Industrial Chemistry Library*; ACADEMIC PRESS, INC., 1981; Vol. 2, pp 1–30.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-525102-0.50007-4>.

- (171) Brese, N. E.; O’Keeffe, M. Bond-valence Parameters for Solids. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47* (2), 192–197.
<https://doi.org/10.1107/S0108768190011041>.
- (172) Travis, W.; Glover, E. N. K.; Bronstein, H.; Scanlon, D. O.; Palgrave, R. G. On the Application of the Tolerance Factor to Inorganic and Hybrid Halide Perovskites: A Revised System. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (7), 4548–4556.
<https://doi.org/10.1039/c5sc04845a>.
- (173) Kahmann, S.; Nazarenko, O.; Shao, S.; Hordiichuk, O.; Kepenekian, M.; Even, J.; Kovalenko, M. V.; Blake, G. R.; Loi, M. A. Negative Thermal Quenching in FASnI₃ Perovskite Single Crystals and Thin Films. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (8), 2512–2519.
<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c01166>.
- (174) Zhang, H.; Xiong, R. Three-Dimensional Narrow-Bandgap Perovskite Semiconductor Ferroelectric Methylphosphonium Tin Triiodide for Potential Photovoltaic Application. *Chem. Commun.* **2023**, *59* (7), 920–923.
<https://doi.org/10.1039/D2CC06408A>.
- (175) Zhang, H.; Chen, X.; Zhang, Z.; Song, X.; Zhang, T.; Pan, Q.; Zhang, Y.; Xiong, R. Methylphosphonium Tin Bromide: A 3D Perovskite Molecular Ferroelectric Semiconductor. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (47), 1–8.
<https://doi.org/10.1002/adma.202005213>.
- (176) Tauc, J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Ge and Si. *Mater. Res. Bull.* **1968**, *3* (1), 37–46. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8).
- (177) Prasanna, R.; Gold-Parker, A.; Leijtens, T.; Conings, B.; Babayigit, A.; Boyen, H. G.; Toney, M. F.; McGehee, M. D. Band Gap Tuning via Lattice Contraction and Octahedral Tilting in Perovskite Materials for Photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (32), 11117–11124.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b04981>.
- (178) Kim, J.; Lee, S. C.; Lee, S. H.; Hong, K. H. Importance of Orbital Interactions in Determining Electronic Band Structures of Organo-Lead

- Iodide. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (9), 4627–4634.
<https://doi.org/10.1021/jp5126365>.
- (179) Wang, L.; Ou, T.; Wang, K.; Xiao, G.; Gao, C.; Zou, B. Pressure-Induced Structural Evolution, Optical and Electronic Transitions of Nontoxic Organometal Halide Perovskite-Based Methylammonium Tin Chloride. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *111* (23), 1–6. <https://doi.org/10.1063/1.5004186>.
- (180) Tao, S.; Schmidt, I.; Brocks, G.; Jiang, J.; Tranca, I.; Meerholz, K.; Olthof, S. Absolute Energy Level Positions in Tin- and Lead-Based Halide Perovskites. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10468-7>.
- (181) Ferrara, C.; Patrini, M.; Pisanu, A.; Quadrelli, P.; Milanese, C.; Tealdi, C.; Malavasi, L. Wide Band-Gap Tuning in Sn-Based Hybrid Perovskites through Cation Replacement: The FA_{1-x}MA_xSnBr₃ Mixed System. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (19), 9391–9395. <https://doi.org/10.1039/c7ta01668a>.
- (182) Mączka, M.; Ptak, M.; Gągor, A.; Stefańska, D.; Zaręba, J. K.; Sieradzki, A. Methylhydrazinium Lead Bromide: Noncentrosymmetric Three-Dimensional Perovskite with Exceptionally Large Framework Distortion and Green Photoluminescence. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (4), 1667–1673.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b05273>.
- (183) Kubicki, D. J.; Prochowicz, D.; Salager, E.; Rakhmatullin, A.; Grey, C. P.; Emsley, L.; Stranks, S. D. Local Structure and Dynamics in Methylammonium, Formamidinium, and Cesium Tin(II) Mixed-Halide Perovskites from ¹¹⁹Sn Solid-State NMR. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (17), 7813–7826. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c00647>.
- (184) Semenikhin, O. A.; Kucheriv, O. I.; Sacarescu, L.; Shova, S.; Gural'skiy, I. A. Quantum Dots Assembled from an Aziridinium Based Hybrid Perovskite Displaying Tunable Luminescence. *Chem. Commun.* **2023**, *59* (24), 3566–3569. <https://doi.org/10.1039/d2cc06791a>.
- (185) Woodward, P. M. Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1997**, *53* (1), 32–43.

- <https://doi.org/10.1107/S0108768196010713>.
- (186) Glazer, A. M. The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1972**, 28 (11), 3384–3392. <https://doi.org/10.1107/S0567740872007976>.
- (187) Ju, D.; Dang, Y.; Zhu, Z.; Liu, H.; Chueh, C.; Li, X.; Wang, L.; Hu, X.; Jen, A. K.-Y.; Tao, X. Tunable Band Gap and Long Carrier Recombination Lifetime of Stable Mixed $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$ Single Crystals. *Chem. Mater.* **2018**, 30 (5), 1556–1565. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04565>.
- (188) Pisanu, A.; Mahata, A.; Mosconi, E.; Patrini, M.; Quadrelli, P.; Milanese, C.; De Angelis, F.; Malavasi, L. Exploring the Limits of Three-Dimensional Perovskites: The Case of $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_3$. *ACS Energy Lett.* **2018**, 3 (6), 1353–1359. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00615>.
- (189) Semenikhin, O. A.; Shova, S.; Golenya, I. A.; Naumova, D. D.; Gural'skiy, I. A. Crystal Structure and Hirshfeld Surface Analysis of 2-Bromoethylammonium Bromide – a Possible Side Product upon Synthesis of Hybrid Perovskites. *Acta Cryst. E80* **2024**, 80 (7), 738–741. <https://doi.org/10.1107/S2056989024005619>.
- (190) Maćzka, M.; Ptak, M.; Gaĝor, A.; Zaręba, J. K.; Liang, X.; Balčiūnas, S.; Semenikhin, O. A.; Kucheriv, O. I.; Gural'skiy, I. A.; Shova, S.; Walsh, A.; Banys, J.; Šimėnas, M. Phase Transitions, Dielectric Response, and Nonlinear Optical Properties of Aziridinium Lead Halide Perovskites. *Chem. Mater.* **2023**, 35 (22), 9725–9738. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c02200>.
- (191) Mancini, A.; Quadrelli, P.; Milanese, C.; Patrini, M.; Guizzetti, G.; Malavasi, L. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ Hybrid Perovskite Solid Solution: Synthesis, Structure, and Optical Properties. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (18), 8893–8895. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01843>.
- (192) Park, S.; Seo, Y.-S.; Ahn, C. W.; Woo, W. S.; Kyhm, J.; Lee, S. A.; Kim, I. W.; Hwang, J. Temperature-Dependent Optical Properties of Hybrid Organic–Inorganic Perovskite Single Crystals ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and

- CH₃NH₃PbBr₃). *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2019**, *52* (33), 335302.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab20fa>.
- (193) Munir, M.; Tan, J.; Arbi, R.; Oliveira, P.; Leeb, E.; Salinas, Y.; Scharber, M. C.; Sariciftci, N. S.; Turak, A. Enhanced Stokes Shift and Phase Stability by Cosynthesizing Perovskite Nanoparticles (MAPbI₃/MAPbBr₃) in a Single Solution. *Adv. Photonics Res.* **2022**, *3* (11).
<https://doi.org/10.1002/adpr.202100372>.
- (194) Yamada, T.; Handa, T.; Yamada, Y.; Kanemitsu, Y. Light Emission from Halide Perovskite Semiconductors: Bulk Crystals, Thin Films, and Nanocrystals. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2021**, *54* (38), 383001.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac0e58>.
- (195) Zhang, Z. Y.; Wang, H. Y.; Zhang, Y. X.; Hao, Y. W.; Sun, C.; Zhang, Y.; Gao, B. R.; Chen, Q. D.; Sun, H. B. The Role of Trap-Assisted Recombination in Luminescent Properties of Organometal Halide CH₃NH₃PbBr₃ Perovskite Films and Quantum Dots. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (March), 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep27286>.
- (196) Brennan, M. C.; Herr, J. E.; Nguyen-Beck, T. S.; Zinna, J.; Draguta, S.; Rouvimov, S.; Parkhill, J.; Kuno, M. Origin of the Size-Dependent Stokes Shift in CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (35), 12201–12208. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05683>.
- (197) Brennan, M. C.; Zinna, J.; Kuno, M. Existence of a Size-Dependent Stokes Shift in CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2* (7), 1487–1488. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00383>.
- (198) Glinka, Y. D.; Cai, R.; Li, J.; He, T.; Sun, X. W. Observing Dynamic and Static Rashba Effects in a Thin Layer of 3D Hybrid Perovskite Nanocrystals Using Transient Absorption Spectroscopy. *AIP Adv.* **2020**, *10* (10), 105034. <https://doi.org/10.1063/5.0024871>.
- (199) Wolf, C.; Kim, J. S.; Lee, T. W. Structural and Thermal Disorder of Solution-Processed CH₃NH₃PbBr₃ Hybrid Perovskite Thin Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (12), 10344–10348.

<https://doi.org/10.1021/acsami.6b15694>.

- (200) Gull, S.; Jamil, M. H.; Zhang, X.; Kwok, H.; Li, G. Stokes Shift in Inorganic Lead Halide Perovskites: Current Status and Perspective. *ChemistryOpen* **2022**, *11* (3). <https://doi.org/10.1002/open.202100285>.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у журналах, що входять до Scopus та Web of Science

1. **Petrosova H.R.** Aziridinium cation templating 3D lead halide hybrid perovskites / H. R. Petrosova, O. I. Kucheriv, S. Shova, I. A. Gural'skiy // Chem. Commun. – 2022. – Vol. 58. – P. 5745–5748. (*Особистий внесок: планування експерименту, отримання та дослідження азиридинієвих перовськітів з різними галогенами, обробка експериментальних даних*).
2. Kucheriv O.I. Lead-free 3D hybrid perovskites based on an aziridinium cation / Kucheriv O.I., Sirenko V.Y., **Petrosova H.R.**, Pavlenko V.A., Shova S., Gural'skiy I.A. // Inorg. Chem. Front. – 2023. – Vol. 10. – P. 6953-6963. (*Особистий внесок: планування експерименту, отримання та дослідження безсвинцевих азиридинієвих перовськітів з різними галогенами, проведення інструментальних досліджень*).
3. **Petrosova H.R.** Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of 2-iodoethylammonium iodide – a subproduct upon perovskite synthesis / Hanna R. Petrosova, Dina D. Naumova, Irina A. Golenya, Ildiko Buta and Il'ya A. Gural'skiy // Acta Crystallographica Section E. – 2024. – E80. – p. 1226–1229. (*Особистий внесок: планування експерименту, одержання кристалів 2-йодоетиламоній йодиду*).

Тези доповідей на конференціях

1. **Петросова Г.Р.** Тривимірні плюмбум-галогенідні гібридні перовськіти з азиридиновим катіоном / Петросова Г.Р., Кучерів О.І., Фрицький І.О., Шова С., Гуральський І.О. // IX Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Об'єднані

- наукою: перспективи міждисциплінарних досліджень». – Київ, 2022. – С. 147–148.
2. **Петросова Г.Р.** Кубічні гібридні перовськіти з азиридиновим катіоном як перспективні напівпровідникові матеріали / Петросова Г.Р., Кучерів О.І., Фрицький І.О., Шова С., Гуральський І.О. // XV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2023» (ХКЧ'23). – Харків, 2023. – С. 38–39.
 3. **Петросова Г.Р.** Плюмбум-галогенідні перовськіти з азиридиновим катіоном як перспективні функціональні матеріали / Петросова Г.Р., Кучерів О.І., Фрицький І.О., Шова С., Гуральський І.О. // XXIV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 2023. – С. 142.
 4. **Petrosova H.R.** Aziridinium cation templating 3D hybrid perovskites / Petrosova H.R., Kucheriv O.I., Sirenko V.Y., Semenikhin O.A., Shova S., Haleliuk D.A., Gural'skiy I.A. // Materials for Sustainable Development Conference (MATSUS23). – Torremolinos, Spain, 2023. – P. 338.
 5. **Петросова Г.Р.** Тонкі плівки на основі азиридиній плюмбум галогенідних перовськітів / Петросова Г.Р., Кучерів О.І., Сіренко В.Ю., Фрицький І.О., Олтхоф С., Гуральський І.О. // XXV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 2024. – С. 178.
 6. **Petrosova H.R.** Optical Band Gap Tuning in Mixed B-site and X-site Aziridinium Perovskites / Hanna Petrosova, Olesia Kucheriv, Dmytro Galeluk, Sergiu Shova, Il'ya Gural'skiy // 25th Symposium on Photonics And Optics SPO 2024. – Kyiv, 2024.
 7. **Петросова Г.Р.** Гібридні 3D перовськіти з азиридинієвим катіоном та напівпровідникові матеріали на їхній основі / Петросова Г.Р., Кучерів О.І., Сіренко В.Ю., Семеніхін О.А., Галелюк Д.А., Фрицький І.О., Шова С., Гуральський І.О. // XI Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Об'єднані

наукою: перспективи міждисциплінарних досліджень». – Київ, 2024. – С. 228 – 229.