

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

СІРЕНКО ВАЛЕРІЙ ЮРІЙОВИЧ

УДК 66.091.3:548.55, 544.122.3:548.55, 547.466, 549.454, 548.73, 544.015.4, 544.174.7

## ДИСЕРТАЦІЯ

ХІРАЛЬНІ ГІБРИДНІ ПЕРОВСЬКІТИ НА ОСНОВІ АМІНОКИСЛОТ ЯК  
ФУНКЦІОНАЛЬНІ ОРГАНІЧНО-НЕОРГАНІЧНІ МАТЕРІАЛИ

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

\_\_\_\_\_ (Сіренко В.Ю.)

Науковий керівник: Гуральський Ілля Олександрович, доктор хімічних наук,  
старший дослідник

Київ – 2024

## АНОТАЦІЯ

*Сіренко В.Ю.* Хіральні гібридні перовськіти на основі амінокислот як функціональні органічно-неорганічні матеріали. – 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 синтезу та дослідженню властивостей нових хіральних гібридних органічно-неорганічних перовськітів на основі  $\alpha$ -амінокислот – аланіну, проліну та гістидину. У роботі досліджено кристалічну будову отриманих сполук, їх термічну стійкість, оптичні та фотолюмінесцентні властивості. Крім того, на основі отриманих гібридних перовськітів створено прототип фотодетектору, який може детектувати світло в усьому видимому діапазоні.

У першому розділі представлений огляд літератури, що структурує загальну інформацію про гібридні органічно-неорганічні перовськіти, включаючи хіральні гібридні перовськіти. В ньому розглядаються різні структурні типи даних сполук, закономірності утворення гібридних перовськітів, а також їхні оптичні та електричні властивості. Особлива увага приділяється застосуванню цих матеріалів у фотодетекторах видимого світла та детекторах світла з еліптичною поляризацією. Також розглядаються методи синтезу хіральних гібридних перовськітів і властивості, які їм притаманні.

У другому розділі наведено методики синтезу хіральних гібридних перовськітів на основі  $\alpha$ -амінокислот, а також описано процес створення прототипу фотодетектора. Крім того, розглянуті прилади, які використовувалися для аналізу кристалічної структури та властивостей отриманих гібридних перовськітів, а також прилади, за допомогою яких проводилися вимірювання характеристик прототипу фотодетектора.

У третьому розділі дисертації описано синтез плюмбумгалогенідних гібридних перовскітів на основі (D та L)- $\alpha$ -аланіну. Крім того, досліджено термічну стабільність запропонованих перовскітів, фазові переходи, які їм притаманні, проведено аналіз оптичних спектрів та фотолюмінесценції за кімнатної температури, а також наведено аналіз їх кристалічних структур.

У четвертому розділі роботи описано синтез та проведено фізико-хімічні дослідження плюмбумбромідних гібридних перовскітів на основі L-проліну. Проведено аналіз поверхні Гіршфельда для встановлення типів міжмолекулярних взаємодій між катіонами L-проліну та неорганічними компонентами цих гібридних перовскітів. Застосовуючи порошкову рентгенівську дифракцію, було проведено кількісний фазовий аналіз цих матеріалів. Напівпровідникові характеристики даних гібридних перовскітів були вивчені за допомогою оптичної спектроскопії. Також було проведено аналіз хірооптичного відгуку цих сполук за допомогою спектроскопії кругового дихроїзму. Наприкінці розділу наведено аналіз фотолюмінесцентних властивостей даних гібридних перовскітів в широкому температурному діапазоні, що охоплює температури від кімнатної до рідкого азоту (77 K).

У п'ятому розділі описано синтез бромідного та йодидного перовскітів на основі L-гістидину, а також їх змішаногалогенідних аналогів. Продемонстровано лінійну залежність параметрів елементарної комірки від співвідношення галогенідів у досліджуваних гібридних перовскітах. Дані термогравіметричного аналізу були використані для оцінки термічної стійкості розглянутих гібридних перовскітів. Було також проведено аналіз оптичних спектрів поглинання цих сполук у видимому та ближньому ультрафіолетовому діапазоні. На основі отриманих даних були встановлені залежності положень максимумів на спектрах поглинання від співвідношення галогенідів у змішаногалогенідних перовскітах. Проаналізовано спектри фотолюмінесценції цих гібридних перовскітів за кімнатної температури, які демонструють поступове зміщення максимумів емісії в короткохвильову область при заміщенні йоду на бром.

У шостому розділі описано синтез серії станумгалогенідних гібридних перовськітів на основі L-гістидину з різними співвідношеннями бромю та йоду. Для даних гібридних перовськітів проведений аналіз поверхні Гіршфельда для вивчення міжмолекулярних взаємодій, в які вступають катіони L-гістидинію(+). За результатами монокристалного рентгеноструктурного аналізу були визначені об'єми елементарних комірок цієї серії гібридних перовськітів. Додатково, за допомогою методу порошкової рентгенівської дифракції було проведено аналіз фазової чистоти та індексацію порошкових дифрактограм цієї серії гібридних перовськітів, що дозволило встановити параметри їх комірок. На основі аналізу отриманих даних були встановлені залежність між об'ємами елементарних комірок та співвідношенням галогенів у сполуках, які були визначені як з монокристалних досліджень, так і за допомогою порошкової дифракції. Також був проведений аналіз електронних спектрів поглинання гібридних перовськітів та встановлено залежність між краєм поглинання і співвідношенням галогенідів у гібридному перовськіті. Також детально проаналізовано параметри прототипу фотодетектора на основі гібридного перовськіту  $(L\text{-HisH})_2\text{SnI}_4$ , який відзначається рекордно низькою шириною забороненої зони для класу 2D гібридних перовськітів. Для цього фотодетектора були вивчені його вольт-амперні характеристики, час відгуку, чутливість за різних довжин хвиль.

Ключові слова: гібридні органічно-неорганічні перовськіти, функціональні матеріали, кристалічна структура, хіральність, амінокислоти, структурні дослідження, рентгенодифракційний аналіз, фотолюмінесцентна спектроскопія, фазовий перехід, фотодетектор, фазовий аналіз, електронні спектри поглинання, спектри кругового дихроїзму, термогравіметричний аналіз.

## SUMMARY

Sirenko V.Y. Chiral hybrid perovskites based on amino acids as functional organic-inorganic materials - Qualification scientific work on the rights of manuscript.

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

The dissertation is devoted to the synthesis and study of the properties of new chiral hybrid organic-inorganic perovskites based on  $\alpha$ -amino acids - alanine, proline and histidine. The crystal structure of the obtained compounds, their thermal stability, optical and photoluminescent properties were investigated. In addition, on the basis of the obtained hybrid perovskites, a prototype photodetector was created that can detect light in the entire visible range.

**The first chapter** presents a literature review that structures the general information on hybrid organic-inorganic perovskites, including chiral hybrid perovskites. It discusses the different structural types of these compounds, the patterns of formation of hybrid perovskites, and their optical and electrical properties. Particular attention is paid to the use of these materials in visible light photodetectors and elliptical polarization light detectors. Methods for the synthesis of chiral hybrid perovskites and their inherent properties are also discussed.

In **the second section**, the methods of synthesizing chiral hybrid perovskites based on  $\alpha$ -amino acids are presented, and the process of creating a prototype photodetector is described. In addition, the devices used to analyze the crystal structure and properties of the obtained hybrid perovskites, as well as the devices used to measure the characteristics of the prototype photodetector, are discussed.

**The third chapter** of the thesis describes the synthesis of lead halide hybrid perovskites based on (D and L)- $\alpha$ -alanine. In addition, the thermal stability of the proposed perovskites,

their inherent phase transitions, optical spectra and photoluminescence at room temperature were studied, and their crystal structures were analyzed.

**The fourth chapter** describes the synthesis and physical and chemical studies of lead bromide hybrid perovskites based on L-proline. Hirshfeld surface analysis was performed to determine the types of intermolecular interactions between L-proline cations and inorganic components of these hybrid perovskites. The quantitative phase analysis of these materials was performed using powder X-ray diffraction. The semiconducting characteristics of these hybrid perovskites were studied by optical spectroscopy. The chiro-optical response of these compounds was also analyzed by means of circular dichroism spectroscopy. At the end of the chapter, we analyze the photoluminescent properties of these hybrid perovskites in a wide temperature range, covering temperatures from room temperature to liquid nitrogen (77 K).

**The fifth chapter** describes the synthesis of bromide and iodide perovskites based on L-histidine, as well as their mixed-halide analogs. A linear dependence between the unit cell parameters and the ratio of halides in the studied hybrid perovskites was demonstrated. The data of thermogravimetric analysis were used to evaluate the thermal stability of the hybrid perovskites under consideration. The optical absorption spectra of these compounds in the visible and near ultraviolet range were also analyzed. On the basis of the data obtained, the dependences between the positions of the maxima in the absorption spectra and the ratio of halides in mixed-halide perovskites were established. The photoluminescence spectra of these hybrid perovskites at room temperature were analyzed, which demonstrate a gradual shift of the emission maxima to the short-wave region when iodine is replaced by bromine.

**The sixth chapter** describes the synthesis of a series of stannous halide hybrid perovskites based on L-histidine with different ratios of bromine and iodine. For these hybrid perovskites, a Hirshfeld surface analysis was performed to study the intermolecular interactions involving L-histidinium(+) cations. Based on the results of single-crystal X-ray diffraction analysis, the unit cell volumes of this series of hybrid perovskites were determined. Additionally, using the powder X-ray diffraction method, we analyzed the

phase purity and indexed the powder diffractograms of this series of hybrid perovskites, which allowed us to determine the parameters of their cells. Based on the analysis of the obtained data, the dependence between the volumes of the unit cells and the ratio of halogens in the compounds determined both from single-crystal studies and by powder diffraction were established. The electronic absorption spectra of hybrid perovskites were also analyzed and the relationship between the absorption edge and the ratio of halides in hybrid perovskite was established. Based on the results of the analysis of electronic absorption spectra, the optical band gap for this series of hybrid perovskites was estimated. The parameters of a prototype photodetector based on hybrid perovskite (L-HisH)<sub>2</sub>SnI<sub>4</sub>, which is characterized by a record low band gap for the class of 2D hybrid perovskites, were also analyzed in detail. For this photodetector, its volt-ampere characteristics, response time, and sensitivity at different wavelengths were studied.

Keywords: hybrid organic-inorganic perovskites, functional materials, crystal structure, chirality, amino acids, structural studies, X-ray diffraction analysis, photoluminescence spectroscopy, phase transition, photodetector, phase analysis, electronic absorption spectra, circular dichroism spectra, thermogravimetric analysis.

## Список публікацій здобувача

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

1. **Sirenko, V. Y.** Structural diversity in proline-based lead bromide chiral perovskites / O. I. Kucheriv, I. O. Fritsky, E. Gumienna-Kontecka, I.-A. Dascălu, S. Shova, I. A. Gural'skiy // Dalton Transactions. – 2023. – Vol. 52. – P. 10545–10556. DOI: <https://doi.org/10.1039/D3DT02056H>. (Особистий внесок: планування експерименту, отримання та дослідження гібридних перовськітів, обробка та узагальнення інформації, написання манускрипту статті) (Q1)

2. **Sirenko, V. Y.** Chiral 2D organic–inorganic hybrid perovskites based on L-histidine / O. I. Kucheriv, E. Gumienna-Kontecka, S. Shova, I. A. Gural'skiy // Dalton Transactions. – 2022. – Vol. 51. – P. 16536–16544. DOI: <https://doi.org/10.1039/D2DT03025J>. (Особистий внесок: планування експерименту, отримання та дослідження гібридних перовськітів, обробка та узагальнення інформації, написання манускрипту статті) (Q1)

3. **Sirenko V. Y.** Chiral organic–inorganic lead halide perovskites based on  $\alpha$ -alanine / O. I. Kucheriv, D. D. Naumova, I. V. Fesych, R. P. Linnik, I.-A. Dascălu, S. Shova, I. O. Fritsky, I. A. Gural'skiy // New Journal of Chemistry. – 2021. – Vol. 45. – P. 12606 – 12612. DOI <https://doi.org/10.1039/D1NJ01089A>. (Особистий внесок: планування експерименту, отримання та дослідження гібридних перовськітів, обробка та узагальнення інформації, написання манускрипту статті) (Q1)

### Патенти України на винахід

1. Гуральський І.О., **Сіренко В.Ю.**, Фрицький І.О. Плюмбумгалогенідний 2D-перовськіт на основі  $\alpha$ -аланіну // Патент України на винахід № 127221 від 14.06.2023. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1743417/> (Особистий внесок: отримання гібридних перовськітів, написання патенту)

## Тези доповідей на конференціях

1. **Сіренко В.Ю.** Хіральні гібридні перовськіти як перспективні функціональні матеріали / В.Ю. Сіренко, О.І. Кучерів, І.О. Фрицький, С. Шова, І.О. Гуральський // IX Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Об'єднані наукою: перспективи міждисциплінарних досліджень». – Київ, 2022. – С. 156

2. **Сіренко В.Ю.** Хіральні гібридні перовськіти на основі  $\alpha$ -аланіну / В.Ю. Сіренко, О.І. Кучерів, І.О. Фрицький, І.О. Гуральський // XXIII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 2022. – С. 100

3. **Сіренко В.Ю.** Хіральні гібридні перовськіти на основі  $\alpha$ -амінокислот як перспективні функціональні матеріали / В.Ю. Сіренко, О.І. Кучерів, С. Шова, І.О. Фрицький, І.О. Гуральський // XV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2023» (ХКЧ'23). – Харків, 2023. – С. 46

4. **Сіренко В.Ю.** Протоновані  $\alpha$ -амінокислоти як будівельні блоки перспективних перовськітних функціональних матеріалів / В.Ю. Сіренко, О.І. Кучерів, С. Шова, І.О. Фрицький, І.О. Гуральський // Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвяченій 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Київ, 2023. – С. 43 – 44

5. **Сіренко В.Ю.** Хіральні гібридні перовськіти на основі  $\alpha$ -амінокислот як нові перспективні функціональні матеріали / В.Ю. Сіренко, О.І. Кучерів, І.О. Фрицький, Гуральський І.О. // XIX Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2023» присвячена 150-річчю Наукового товариства імені Шевченка. – Львів, 2023. – С. 29

6. **Сіренко В.Ю.** Катіони протонуваних  $\alpha$ -амінокислот як будівельні блоки перовськітних функціональних матеріалів / В.Ю. Сіренко, О.І. Кучерів, С. Шова, І.О. Фрицький, І.О. Гуральський // XXIV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 2023. – С. 143

7. **Сіренко В.Ю.** Протоновані  $\alpha$ -амінокислоти як будівельні блоки хіральних гібридних перовськітів / В.Ю. Сіренко, О.І. Кучерів, С. Шова, І.О. Фрицький, І.О. Гуральський // XIV Всеукраїнська конференція молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії. – Харків, 2023. – С. 56

8. **Сіренко В.Ю.** Напівпровідникові 2D гібридні перовськіти як перспективні матеріали для широкосмугової фотодетекції / В.Ю. Сіренко, О.І. Кучерів, С. Шова, І.О. Гуральський // XXV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 2024. – С. 182

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....	14
ВСТУП .....	15
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	21
1.1. Гібридні органічно-неорганічні перовськіти .....	21
1.2. Двовимірні та квазі-2D гібридні перовськіти .....	25
1.3. Структурні типи 2D гібридних перовськітів .....	28
1.4. Заборонена зона та оптичні властивості 2D-ОНГП .....	32
1.5. Хіральні гібридні органічно-неорганічні перовськіти.....	33
1.6. Кристалічна структура хіральних гібридних перовськітів .....	35
1.7. Хіральність індукована органічними катіонами .....	36
1.8. Методи синтезу та вирощування монокристалів хіральних гібридних перовськітів .....	37
1.8.1 Синтез ОНГП із водних розчинів .....	38
1.8.2 Метод повільного випаровування розчинника.....	39
1.8.3 Метод перекристалізації .....	40
1.8.4 Метод кристалізації з використанням парів антирозчинника .....	42
1.9. Оптичні та електричні властивості хіральних ОНГП.....	43
1.9.1 Круговий дихроїзм .....	43
1.10. Фотодетектори на основі гібридних перовськітів.....	47
1.11. Детектори поляризованого по колу світла .....	49
1.12. Висновки до огляду літератури.....	50
1.13. Постановка задачі дослідження .....	51
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	54
2.1. Синтез хіральних гібридних перовськітів на основі $\alpha$ -амінокислот .....	54
2.2. Методи досліджень гібридних перовськітів .....	58
РОЗДІЛ 3. ПЛЮМБУМГАЛОГЕНІДНІ ГІБРИДНІ ПЕРОВСЬКІТИ НА ОСНОВІ (D ТА L)-АЛАНІНУ.....	62
3.1. Кристалічні структури плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів на основі (D та L)- $\alpha$ -аланіну .....	62

3.2. Фазові переходи тверде тіло - рідина в плюмбумгалогенідних гібридних перовськітах на основі (D та L)-аланіну.....	66
3.3. Термічний аналіз плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів на основі (D та L)- $\alpha$ -аланіну .....	67
3.4. Електронні спектри плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів на основі (D та L)- $\alpha$ -аланіну .....	69
3.5. Фотолюмінесценція плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів на основі (D та L)- $\alpha$ -аланіну .....	71
3.6. Висновки до Розділу 3.....	72
<b>РОЗДІЛ 4. ПЛЮМБУМБРОМІДНІ ГІБРИДНІ ПЕРОВСЬКІТИ НА ОСНОВІ L-ПРОЛІНУ .....</b>	<b>74</b>
4.1. Кристалічні структури плюмбумбромідних гібридних перовськітів на основі L-проліну .....	74
4.1.1 Кристалічна структура гібридного перовськіту $\text{Pro-PbBr}_3$ .....	74
4.1.2 Кристалічна структура гібридного перовськіту <b>Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub></b> .....	82
4.1.3 Аналіз поверхні Гіршфельда .....	89
4.2. Фазовий аналіз перовськітів на основі L-проліну .....	94
4.3. Електронні спектри перовськітів на основі L-проліну .....	95
4.4. Спектри кругового дихроїзму гібридного перовськіту <b>Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub></b> .....	98
4.5. Фотолюмінесценція гібридних перовськітів на основі L-проліну .....	100
4.6. Висновки до Розділу 4.....	101
<b>РОЗДІЛ 5. ПЛЮМБУМГАЛОГЕНІДНІ ГІБРИДНІ ПЕРОВСЬКІТИ НА ОСНОВІ L-ГІСТИДИНУ .....</b>	<b>103</b>
5.1. Кристалічні структури перовськітів на основі L-гістидину.....	103
5.2. Уточнення параметрів комірок перовськітів на основі L-гістидину за методом Рітвельда .....	110
5.3. Термогравіметричний аналіз перовськітів на основі L-гістидину .....	112
5.4. Електронні спектри плюмбумбромідних гібридних перовськітів на основі L-гістидину.....	113
5.5. Фотолюмінесценція гібридних перовськітів на основі L-гістидину.....	114
5.6. Висновки до Розділу 5.....	116

РОЗДІЛ 6. РОЗДІЛ 6. СТАНУМГАЛОГЕНІДНІ ГІБРИДНІ ПЕРОВСЬКІТИ НА ОСНОВІ L-ГІСТИДИНУ .....	119
6.1. Кристалічні структури станумгалогенідних перовськітів на основі L-гістидину .....	119
6.2. Супрамолекулярна структура станумгалогенідних гібридних перовськітів на основі L-гістидину .....	133
6.3. Фазовий аналіз станумгалогенідних гібридних перовськітів на основі L- гістидину.....	136
6.4. Електронні спектри станумгалогенідних гібридних перовськітів на основі L- гістидину.....	136
6.5. Прототип широкосмугового фотодетектору на основі гібридного перовськіту (L-HisH) <sub>2</sub> SnI <sub>4</sub> .....	137
6.6. Висновки до Розділу 6.....	142
ВИСНОВКИ .....	143
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	146
ДОДАТКИ .....	163

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ОНГП – гібридні органічно-неорганічні перовськіти;

2D-ОНГП – двовимірні гібридні органічно-неорганічні перовськіти;

3D-ОНГП – тривимірні гібридні органічно-неорганічні перовськіти;

ХОНГП – хіральні гібридні органічно-неорганічні перовськіти;

$\Sigma$ ,  $\sigma$ ,  $\Delta_d$  – параметри октаедричного спотворення;

ВББ – вторинний будівельний блок;

МКЯ – мультиквантові ями;

ВдВ – Сили Ван дер Ваальса;

$r_{vdW}$  – радіус Ван-дер-Ваальса;

$E_b$  – енергія зв'язування екситону;

БА<sup>+</sup> - бутиламоній;

1D – одновимірний;

0D – нульвимірний;

МБА – метилбензиламоній;

ДСК – диференційна скануюча калориметрія;

ТГА – термогравіметричний аналіз;

ФЛ – флуоресценція;

ІТО – електропровідне скло indium tin oxide (оксид індію-олова);

$d_e$  – відстань від центру атома, що знаходиться зовні поверхні Гіршфельда, до найближчої точки на цій поверхні;

$d_i$  – відстань від центру атома, що знаходиться всередині поверхні Гіршфельда, до найближчої точки на цій поверхні;

КД – круговий дихроїзм;

ЗКЕ – зовнішня квантова ефективність;

$t$  – коефіцієнт толерантності Гольдшмідта

## **ВСТУП**

### **Актуальність теми**

В останні роки значні наукові зусилля спрямовані на розробку гібридних перовськітів, котрі, як показали дослідження, можуть ефективно використовуватися в різноманітних низьковартісних оптоелектронних пристроях. Особливо перспективними є металгалогенідні гібридні перовськіти для використання в якості активних шарів в сонячних елементах. На сьогодні ефективність сонячних елементів на основі металгалогенідних перовськітів наближається до ефективності аналогічних кремнієвих елементів і становить близько 25%. Що цікаво, перелік властивостей гібридних перовськітів значно розширюється, коли вони кристалізуються в нецентросиметричних просторових групах. Таким чином, для гібридних перовськітів на основі хіральних катіонів стають характерними явище кругового дихроїзму, нелінійно-оптичний відгук, а також з'являються сегнето-, піро- та п'єзоелектричні властивості. Тим не менш, незважаючи на унікальні властивості хіральних перовськітів, дана область досліджень знаходиться лише на початку свого розвитку. Одне з ключових завдань на сьогодні – синтез нових хіральних перовськітів виходячи з простих і легкодоступних речовин, серед яких особливу увагу привертають хіральні  $\alpha$ -амінокислоти.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана в рамках проєктів наукових досліджень хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка (теми №0124U001306 (2024-2026 рр.) та №0124U001485 (2024-2026 рр.)), та проєкту EURIZON № 3005.

### **Мета і завдання дослідження**

Метою даної роботи була розробка та дослідження властивостей нових хіральних плюмбумгалогенідних та станумгалогенідних гібридних перовськітів на основі  $\alpha$ -амінокислот, а також інтеграція їх до активних шарів оптоелектронних

конструкцій. Для досягнення поставленої мети необхідним було вирішення наступних задач:

- Провести відбір хіральних  $\alpha$ -амінокислот, які можуть використовуватися для синтезу нових хіральних гібридних перовськітів.
  - Встановити за допомогою монокристалального рентгеноструктурного аналізу кристалічні структури отриманих хіральних гібридних перовськітів, провести їх фазовий аналіз.
  - Дослідити фазові переходи в отриманих перовськітах за допомогою диференційної скануючої калориметрії та порошкової рентгенівської дифракції. Дослідити термічну стійкість нових гібридних перовськітів за допомогою термогравіметричного аналізу.
  - Визначити величину оптичної забороненої зони нових хіральних гібридних перовськітів за допомогою електронної спектроскопії. Дослідити фотолюмінесцентні властивості нових хіральних гібридних перовськітів.
  - Отримати прототип фотодетектора з активним шаром на основі нових перовськітів.
- Об'єкт дослідження:* (1) хіральні плюмбумгалогенідні гібридні перовськіти на основі аланіну, гістидину та проліну; (2) хіральні станумгалогенідні гібридні перовськіти на основі L-гістидину; (3) прототип фотодетектору в якому використовується гібридний перовськіт  $(L\text{-HisH})_2\text{SnI}_4$  в якості активного шару.

*Предмет дослідження:* (1) кристалічні структури, фазовий склад, фазові переходи, оптичні властивості плюмбумгалогенідних та станумгалогенідних гібридних перовськітів на основі хіральних  $\alpha$ -амінокислот – аланіну, проліну та гістидину; (2) дослідження характеристик прототипу фотодетектору на основі  $(L\text{-HisH})_2\text{SnI}_4$ .

### **Методи дослідження**

Для досліджень використовувались наступні методи: монокристалльний рентгеноструктурний аналіз, порошкова рентгенівська дифракція, диференційна скануюча калориметрія, термогравіметричний аналіз, елементний аналіз, електронна,

інфрачервона та фотолюмінісцентна спектроскопія, дослідження вольт-амперних характеристик фотодетектора.

### **Наукова новизна отриманих результатів**

1. Вперше отримано та досліджено властивості хіральных гібридних плюмбумгалогенідних перовськітів на основі хіральных  $\alpha$ -амінокислот – аланіну, проліну та гістидину.

2. Показано можливість використання  $\alpha$ -амінокислот для синтезу нових хіральных гібридних перовськітів з перспективними функціональними властивостями.

3. Показано, що отримані гібридні органічно-неорганічні перовськіти на основі аланіну характеризуються унікальним структурним мотивом неорганічного каркасу, який раніше ніколи не зустрічався серед гібридних перовськітів. Крім того, використання хіральної амінокислоти проліну дозволяє отримати гібридні перовськіти, що характеризуються рідкісними структурними мотивами неорганічних каркасів. Дані результати демонструють значний потенціал амінокислот для збагачення структурної хімії гібридних перовськітів.

4. Було виявлено, що гібридні перовськіти на основі аланіну зазнають оборотного плавлення за унікально низьких температур.

5. Було встановлено, що гібридні перовськіти на основі аланіну, а також гібридні перовськіти на основі проліну, – широкозонні напівпровідники, значення ширини забороненої зони яких зменшується при заміні бромів на йод. Для гібридних перовськітів на основі  $\alpha$ -аланіну вперше було досліджено вплив рекристалізації і часткового розкладання на їх спектри оптичного поглинання. Було показано, що для йодидних і бромідних перовськітів на основі аланіну після плавлення початок поглинання зсувається батохромно і спостерігається зменшення значення ширини забороненої зони перовськітів.

6. Вперше вивчено люмінесцентні властивості бромідних і йодидних перовськітів на основі  $\alpha$ -аланіну. Було показано, що бромідний перовскіт

характеризується випромінюванням в широкому діапазоні довжин хвиль, водночас для йодидного перовськіту спостерігається вузькосмугова емісія.

7. Вперше продемонстровано, що  $\alpha$ -амінокислоти можуть використовуватися для отримання низьковимірних гібридних перовськітів з унікально низкими значеннями ширини забороненої зони, що ставить їх на один рівень з «класичними» метиламонієвими тривимірними гібридними перовськітами.

8. Вперше продемонстровано, що гібридні перовськіти на основі  $\alpha$ -амінокислот можуть використовуватись для розробки ефективних широкосмугових фотодетекторів, здатних працювати в УФ, видимому та ближньому ІЧ діапазонах.

### **Практичне значення отриманих результатів**

В роботі описані нові хіральні гібридні перовськіти, які можуть бути використані в області нелінійної оптики, детекторів світлового випромінювання, сонячних елементів, світловипромінювальних пристроїв. Розроблений підхід до використання амінокислот для синтезу гібридних перовськітів є підґрунтям для універсального синтезу ряду нових хіральних матеріалів.

### **Особистий внесок здобувача**

Основний обсяг експериментальних досліджень, аналіз, інтерпретація, систематизація, узагальнення та оформлення одержаних результатів виконані здобувачем особисто. Постановка задачі, планування шляхів синтезу та обговорення отриманих результатів проведені спільно з науковим керівником д.х.н., ст. досл. Гуральським І.О. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Рентгеноструктурні дослідження монокристалів та розв'язок структур проводились спільно з Др. Шовою С. (Інститут макромолекулярної хімії імені Петру Поні, м. Яси) та д.х.н., ст. досл. Гуральським І.О. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Дослідження перовськітів за допомогою спектроскопії кругового дихроїзму проведено спільно з Др. Кучерів О.І. (Київський національний університет

імені Тараса Шевченка) та проф. др.-хаб. Е. Гуменною-Контецькою (Вроцлавський університет). Дослідження перовскітів за допомогою електронної спектроскопії та інтерпретацію спектральних даних проведено спільно з чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф. Фрицьким І.О. Робота з вивчення фотолюмінесцентних властивостей аланінових перовскітів проведена спільно з Линником Р.П. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Термогравіметричний аналіз аланінових перовскітів проведено спільно з к.х.н., доц. Фесичем І.В. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Аналіз кристалічних структур гібридних перовскітів виконано спільно з к.х.н. Наумовою Д.Д. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Робота з дослідження перовскітів методом порошкової рентгенівської дифракції проведена у співробітництві з Даскалу І.-А. (Інститут макромолекулярної хімії імені Петру Поні, м. Яси).

### **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» (м. Київ, 2022), ХХІІІ Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (м. Київ, 2022), ХV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2023» (ХКЧ'23) (м. Харків, 2023), Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвяченій 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського. – (м. Київ, 2023), ХІХ Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2023» присвячена 150-річчю Наукового товариства імені Шевченка (м. Львів, 2023), ХХІV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (м. Київ, 2023), ХІV Всеукраїнська конференція молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії (м. Харків, 2023), ХХV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (м. Київ, 2024)

## **Публікації**

За темою дисертації опубліковано 3 статті, що входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science (Q1), 1 патент України на винахід та 8 тез доповідей на конференціях.

## **Структура та обсяг дисертації**

Дисертація складається з анотації, переліку умовних скорочень та позначень, вступу, огляду літератури (розділ 1), обговорення отриманих результатів (розділ 2, 3, 4, 5 та 6), висновків, списку використаних джерел (193 посилань) та двох додатків. Загальний обсяг дисертації становить 175 сторінок, основний зміст представлений на 132 сторінках. Робота містить 52 рисунки та 23 таблиці.

## РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

### *1.1. Гібридні органічно-неорганічні перовськіти*

Сучасні дослідження в області матеріалознавства зосереджені на широкому сімействі матеріалів на основі гібридних органічно-неорганічних перовськітів (ОНГП), які, за результатами досліджень, можуть ефективно використовуватися в різноманітних низьковартісних оптоелектронних та фотонних пристроях.<sup>1-3</sup> На сьогоднішній день, серед усього сімейства гібридних перовськітів особливу увагу привертають металгалогенідні гібридні перовськіти. Їм властиві такі корисні з практичної точки зору властивості, як високий коефіцієнт поглинання світла, регульована ширина забороненої зони, велика довжина дифузії носіїв заряду, тощо.<sup>4-6</sup> Саме завдяки цим властивостям галогенідні перовськіти мають великий потенціал для різних технологічних застосувань.

Плюмбумгалогенідні гібридні перовськіти визнаються надзвичайно перспективними матеріалами для застосування в області фотовольтаїки через мінімальну вартість їх виготовлення та високу ефективність в сонячних комірках.<sup>7</sup> Протягом останнього десятиліття ефективність сонячних елементів на основі гібридних перовськітів досягла позначки у 26,1%, перевершивши таким чином ефективність сонячних елементів на основі монокристалічного кремнію.<sup>5,6</sup> На сьогоднішній день інтенсивні дослідження в області гібридних перовськітів здійснюються з метою створення нових матеріалів для сонячних елементів, світлодіодів,<sup>8</sup> фотодетекторів, транзисторів, тощо.<sup>9</sup>

Найбільш відомим прикладом сполуки зі структурою перовськіту є природний мінерал титанату кальцію, 3D-перовськіт загального складу  $\text{CaTiO}_3$ . Традиційно так склалося, що сполуки з кристалічною структурою, подібною до кристалічної структури титанату кальцію, також відносять до перовськітів.

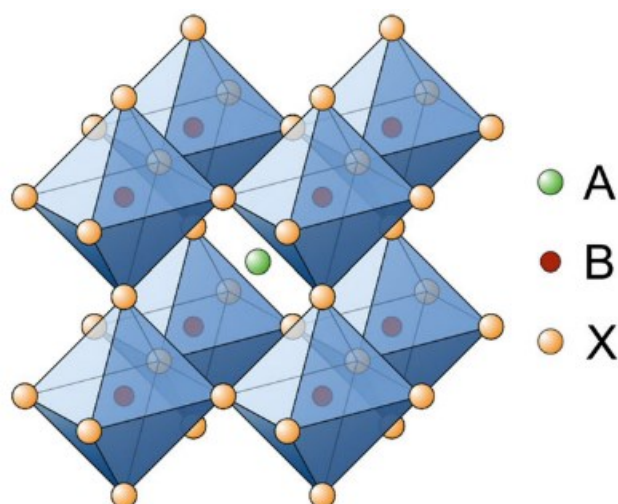


Рис. 1.1. Фрагмент кристалічної структури металгалогенідного 3D-перовськіту загальної формули  $A^+B^{2+}X_3^-$ , де  $A^+$  – однозарядний катіон,  $B^{2+}$  – двозарядний катіон металу, а  $X^-$  – однозарядний аніон.

На Рис. 1.1. наведено фрагмент кристалічної структури металгалогенідного 3D-перовськіту загальної формули  $A^+B^{2+}X_3^-$ , де  $A^+$  – однозарядний катіон,  $B^{2+}$  – як правило катіон металу (зазвичай,  $Pb^{2+}$  або  $Sn^{2+}$ ),  $X$  – аніон ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ).<sup>10-12</sup> Перовськіти, в яких позицію  $A^+$  займає органічний катіон (наприклад, метиламоній  $CH_3NH_3^+$  ( $MA^+$ ), формадиній  $CH(NH_2)_2^+$  ( $FA^+$ ), азиридиній  $(CH_2)_2NH^+$  ( $A_3P^+$ ),  $CH_3NH_2NH_2^+$  метилгідразиній ( $MG^+$ ), метилфосфоній  $CH_3PH_3^+$  ( $M\Phi^+$ ), фторметиламоній  $FCH_2NH_3^+$  ( $FMA^+$ )) відносяться до відносно нового класу речовин, так званих 3D гібридних перовськітів, які були вперше відкриті Вебером в 1978 році.<sup>13,14</sup>

Як показано на Рис. 1.1, кристалічна структура 3D гібридних металгалогенідних перовськітів побудована з металгалогенідних октаедрів  $BX_6$ . Дані октаедри сполучаються між собою через термінальні атоми галогенів «X», що розташовані у їх вершинах, утворюючи тривимірний координаційний полімер. В кубооктаедричних порожнинах гібридних перовськітів розміщуються невеликі за об'ємом органічні катіони  $A^+$ . Роль катіонів  $A^+$  в структурі перовськіту полягає в компенсації негативного заряду неорганічного каркасу. Ефективний йонний радіус і форма

органічного катіону визначають те, чи він буде вільно обертатися, або займатиме певне фіксоване положення всередині кубооктаедричної порожнини перовськіту. Спосіб розміщення та динаміка органічного катіону всередині кубооктаедричної порожнини перовськіту помітно впливають на форму та властивості неорганічного каркасу. Наприклад, незважаючи на те, що основний внесок до валентної зони і зони провідності гібридного перовськіту належить неорганічному каркасу, органічні катіони, завдяки утворенню водневих зв'язків та різноманітних слабких контактів, здатні спричинити викривлення неорганічного каркасу гібридного перовськіту. Це викривлення має виражений вплив на оптичні та електричні властивості гібридного перовськіту.

Ще однією беззаперечною перевагою органічно-неорганічних гібридних перовськітів (ОНГП) є те, що вони можуть одночасно поєднувати властивості як органічної, так і неорганічної структурної компоненти. Це зумовлює виникнення нових унікальних властивостей, які не притаманні кожній окремо взятій компоненті. Органічна компонента, що складається з органічних катіонів, може впливати на поглинання та фотолюмінесценцію перовськіту. Вона регулює ширину забороненої зони, що є критичним для налаштування оптичних властивостей. Органічні катіони також забезпечують високу діелектричну проникність, що знижує рекомбінацію носіїв заряду. Крім того, наявність органічної компоненти сприяє підвищенню механічної гнучкості та оброблюваності матеріалу. Неорганічна компонента, яка є основою для перовськітної структури, забезпечує широке поглинання світла та ефективну генерацію носіїв заряду. Вона впливає на довжину хвилі випромінювання та ефективність світловипромінювання. Неорганічна компонента також сприяє високій рухливості електронів і дірок, що важливо для ефективного переносу заряду. Крім того, неорганічна компонента зазвичай забезпечує термічну та хімічну стабільність матеріалу. Таке поєднання властивостей значно покращує функціональні характеристики гібридних перовськітів і відкриває нові області для їх застосування.

<sup>15</sup> Незважаючи на всі переваги 3D-ОНГП, вони все ж не позбавлені деяких суттєвих

недоліків. Серед них варто відзначити: 1) невелику кількість органічних катіонів, які можуть бути використані для створення нових 3D-ОНГП з унікальними оптичними, електричними, термічними, механічними тощо властивостями; 2) низьку стійкість 3D-ОНГП до впливу несприятливих факторів, таких як УФ-випромінення, вологість і висока температура.

Придатність катіону  $A^+$  для створення 3D-ОНГП, обмежена переважно геометричними факторами, що знайшли відображення в емпіричному факторі толерантності Гольдшмідта ( $t$ ),  $t = (r_A + r_X) / [\sqrt{2}(r_B + r_X)]$ , де  $r_A$ ,  $r_B$ , та  $r_X$  – це ефективні радіуси йонів  $A^+$ ,  $B^{2+}$  та  $X^-$ , відповідно. Згідно з підходом, запропонованим Гольдшмідтом, структура перовськіту описується як сукупність жорстких сфер, розміри яких задаються ефективними йонними радіусами  $r_A$ ,  $r_B$ , та  $r_X$ . Гольдшмідт постулював, що йонна структура перовськіту є стабільною, коли кількість катіон-аніонних контактів є максимальною, а вільний об'єм всередині структури є мінімальним.<sup>16</sup> Емпірично було підтверджено, що значення  $t$ , яке знаходиться між 0,8 та 1,0, вказує на те, що буде утворюватися перовськіт з «класичною» 3D структурою. Значення  $t$ -фактору більше 1 або менше 0,8 вказує на формування різноманітних низьковимірних метал-галогенідних структур, що будуть характеризуватись різними характером сполучення октаєдрів  $BX_6$  між собою. Варто зазначити, що використання органічного катіону, ефективний йонний радіус якого відповідає значенню  $t$ -фактору, що знаходиться в межах 0,8 та 1,0 не завжди дозволяє отримати гібридний перовськіт який характеризуватиметься «класичною» 3D-структурою. Іншими словами, відповідність об'єму органічного катіону до об'єму кубооктаєдричної порожнини перовськіту є необхідною, але недостатньою умовою для утворення 3D-ОНГП.

У той час, як збільшення розміру органічного катіону перешкоджає утворенню «класичної» перовськітної 3D-структури, використання органічних катіонів з довгим вуглеводневим ланцюгом дозволяє отримати лише низьковимірні 2D гібридні перовськіти, які характеризуватимуться шаруватою структурою. Для шаруватих 2D-

ОНГП значення  $t$ -фактору перевищує 1. Найчастіше в ролі катіонів, які придатні для створення 2D-ОНГП, виступають молекули амінів, що протоновані за аміногрупою або аміногрупами (наприклад  $\text{FEA}^+$ ,  $\text{AA}^+$ ,  $\text{БДА}^{2+}$ ). Першу серію 2D метал-органічних гібридів, було отримано в науковій групі Девіда Міці в 1990 році.

Використання більш «об'ємних» катіонів, наприклад, позитивно заряджених вторинних, третинних або четвертинних амінів, дозволяє отримати низьковимірні 1D- та 0D-аналоги, що вирізняються наявністю нескінченних 1D-ланцюжків, або 0D-кластерів, побудованих з металгалогенідних октаедрів  $\text{BX}_6$ . В даних низьковимірних аналогах катіони органічних молекул заповнюють вільний простір у структурі і компенсують негативний заряд неорганічної решітки.

### *1.2. Двовимірні та квазі-2D гібридні перовськіти*

Останнім часом дослідники все більше звертають увагу на 2D і квазі-2D ОНГП. Порівняно з 3D гібридними перовськітами, в структурі даного класу перовськітів наявні гідрофобні шари, утворені об'ємними органічними катіонами. Ці шари створюють стеричний бар'єр для проникнення води та інших полярних розчинників до перовськітних неорганічних шарів. Саме тому ці перовськіти відзначаються підвищеною стабільністю до негативних впливів навколишнього середовища, що дозволяє створювати на їхній основі більш довговічні сонячні елементи, світлодіоди та інші оптоелектронні пристрої.<sup>17</sup> Ефективність 2D матеріалів для створення сонячних комірок була неодноразово продемонстрована на прикладі чорного фосфору,<sup>18–20</sup> дихалькогенідів перехідних металів<sup>21–24</sup> та графену.<sup>25–27</sup> Однак, варто наголосити, що 2D-ОНГП, не є найкращим вибором в якості адсорбційних шарів в сонячних елементах через притаманне їм велике значення ширини забороненої зони і ускладнений транспорт носіїв зарядів, зумовлений їх 2D електронною структурою. Починаючи з першої публікації про створення сонячних комірок, в яких використовувалися 2D-ОНГП в якості світлопоглинаючого шару з ефективністю 4,73%<sup>28</sup>, заявлена ефективність сучасних сонячних комірок на основі 2D-ОНГП вже

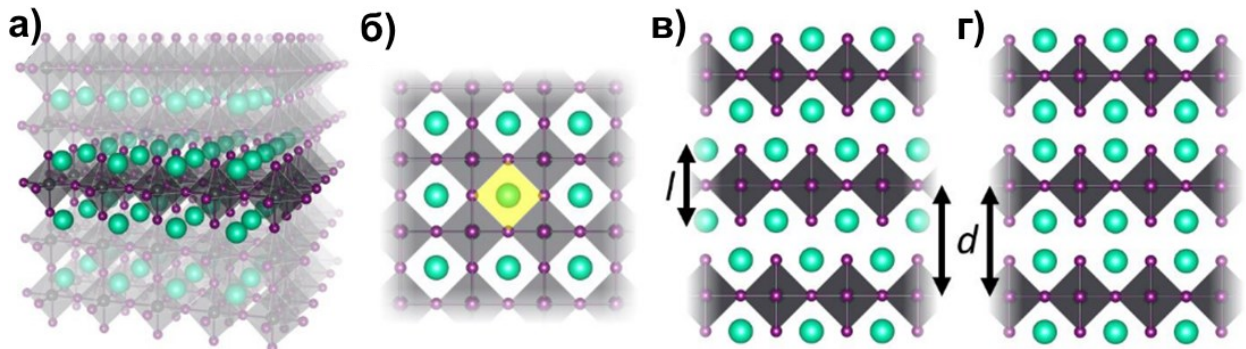


Рис. 1.2. а) Кубічний 3D металгалогенідний гібридний перовськіт загальної формули  $ABX_3$ , де катіони  $A^+$  та  $B^{2+}$  відображені сферами зеленого та сірого кольору, відповідно, а аніони  $X^-$  відображені сферами фіолетового кольору; б) Фрагмент одного із неорганічних шарів 2D-ОНГП. в) Фаза Раддлесдена-Поппера; г) Фаза Діона-Якобсона.<sup>29</sup>

перевищила позначку у 22%.<sup>30</sup> Проте це менше, ніж у сонячних комірках на основі 3D-ОНГП, рекордний показник ефективності яких становить 26,7%.<sup>31</sup> Замість безпосереднього застосування 2D-ОНГП в якості активних шарів у сонячних елементах, набагато більш перспективним виявилось використання 2D-ОНГП для покращення поверхневих властивостей кристалічних зерен та тонких плівок 3D-ОНГП (часто відомих як 3D/2D перовськіти змішаної розмірності або квазі-2D-ОНГП), що дозволяє значно підвищити стабільність та ефективність сонячних комірок.<sup>32</sup> Крім використання у сонячних елементах, 2D-ОНГП відкривають перед дослідниками можливість встановлення фундаментальних зв'язків між структурою та властивостями в 2D матеріалах.

Утворення 2D- та квазі-2D-ОНГП можна представити як процес "розтинання" відповідної структури 3D перовськіту через кожний  $n$ -й шар металгалогенідних октаєдрів вздовж кристалографічної площин  $\langle 001 \rangle$  (Рис. 1.2а). У випадку коли  $n = 1$  відбувається утворення 2D-ОНГП загальної формули  $A'_mBX_4$  ( $m = 1$  – однозарядний органічний катіон та  $m = 2$  – двозарядний органічний катіон), а при  $1 < n \leq 5$  утворюється квазі-2D-ОНГП загальної формули  $A'_m A_{n-1} B_n X_{3n+1}$  (де  $A'$  - об'ємний

органічний катіон та А – невеликий за розміром катіон, наприклад, метиламоній чи формаїдиній).

В результаті такого «розтинання» відбувається виокремлення негативно заряджених шарів, що складаються з металгалогенідних октаедрів, які з'єднані між собою вершинами (Рис. 1.2б). В площині  $xy$  дані металгалогенідні шари мають нескінченну протяжність, а вздовж кристалографічної осі  $z$  мають товщину в  $n$  шарів загального складу  $(A)_{n-1}B_nX_{3n+1}$ . Індекс  $n$  в загальній формулі вказує на товщину металгалогенідного шару, яку можна регулювати, підбираючи склад та концентрацію реагентів, що використовуються для синтезу (Рис. 1.3). Між цими негативно зарядженими аніонними шарами розташовані позитивно заряджені шари органічних катіонів. Органічні катіони виконують важливу функцію компенсації негативного заряду неорганічних шарів і поєднують сусідні неорганічні 2D-шари, забезпечуючи цілісність кристалічної структури утвореного 2D-ОНГП. Зі збільшенням значень  $n$ , відмінності в термодинамічній стабільності 2D-ОНГП стають менш помітними, що ускладнює отримання фази перовськіту. Серед 2D-ОНГП виділяють фази Раддлсдена-Поппера (Рис. 1.2в), в яких кожен неорганічний шар зміщений один відносно одного на половину параметру кристалічної ґратки та фази Діона-Якобсона (Рис. 1.2г), в яких відсутній зсув між неорганічними шарами хоча б в одному кристалографічному напрямку.<sup>33</sup>

Крім того, для отримання 2D-ОНГП з кращими фотоелектричними характеристиками перевагу надають органічним катіонам з мінімально розгалуженими аліфатичними ланцюгами. Велика кількість органічних катіонів, що можуть бути використані для створення 2D-ОНГП,<sup>34</sup> та можливість налаштування товщини неорганічного шару відкривають унікальні шляхи для контролю оптичних та фізико-хімічних властивостей даних матеріалів. Це також впливає на екситон-фононну взаємодію<sup>35</sup> та розщеплення Рашби<sup>36</sup>, що визначають оптичні та електронні властивості даних сполук. Через це 2D-ОНГП мають великий потенціал для використання в якості люмінофорів, в спінтроніці та фотодетекторах.<sup>37</sup>

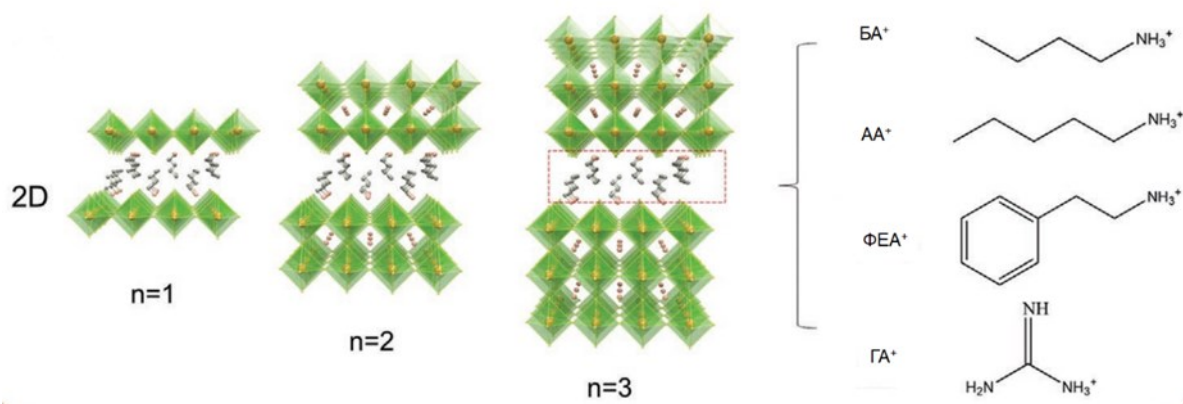


Рис. 1.3. 2D гібридні перовськіти на основі «великих» органічних катіонів (бутиламоній (БА<sup>+</sup>), фенілетиламоній (ФЕА<sup>+</sup>), аміламоній (АА<sup>+</sup>), гуанідиній (ГА<sup>+</sup>)).<sup>38</sup>

Для отримання 2D-ОНГП найбільш часто використовуються органічні катіони *n*-бутиламоній (БА<sup>+</sup>)<sup>39</sup> і фенілетиламоній (ФЕА<sup>+</sup>)<sup>39</sup>, що мають довгі вуглеводневі ланцюги (Рис. 1.3).<sup>40</sup> Велика довжина вуглеводневих ланцюгів даних органічних катіонів унеможливує їхнє повне розташування в кубооктаедричних порожнинах 2D-ОНГП. Це призводить до формування "ізолюючого" органічного шару. Слід зазначити, що незважаючи на значну довжину вуглеводневого ланцюга, органічні катіони мають невелику площу поперечного перерізу, що дозволяє їм розміститись всередині «порожнин» неорганічного шару 2D-ОНГП, утворених за рахунок щільного пакування 4 катіонів В<sup>2+</sup> та 8 аніонів Х<sup>-</sup>. В більшості випадків, природа органічного катіону, тобто його розмір, форма і типи взаємодій, в які він може вступати (наприклад, водневі, Ван-дер-Ваальсові взаємодії або π-π стекінг), визначає стабільність кристалічних структур 2D-ОНГП.<sup>41-43</sup>

### 1.3. Структурні типи 2D гібридних перовськітів

Експериментально встановлено, що в неорганічних шарах 2D-ОНГП присутні всі три види сполучення металгалогенідних октаедрів, що включають об'єднання через вершини, ребра та грані.<sup>40</sup> (Рис. 1.4) Здатність органічного катіону стабілізувати 2D структуру ОНГП залежить від декількох факторів:<sup>40</sup>

1) Наявність позитивного заряду та кількість і тип замісників  $-\text{NH}_3^+$  групи впливають на взаємодію катіону з неорганічним шаром. Таким чином, в ряду  $\text{RNH}_3^+ > \text{R}_2\text{NH}_2^+ > \text{R}_3\text{NH}^+ > \text{R}_4\text{N}^+$  спостерігається зменшення здатності органічного катіону до утворення 2D-ОНГП;

2) здатність катіону утворювати водневі зв'язки;

3) конформаційної гнучкості. Зменшення здатності до утворення 2D-ОНГП спостерігається в ряду: гнучкі аліфатичні та ароматичні вуглеводні  $>$  гнучкі ароматичні вуглеводні з протонованою аміногрупою;

4) здатність катіону заповнювати вільний простір у кристалічній структурі. Зменшення здатності до утворення 2D-ОНГП спостерігається в ряду: лінійні катіони  $>$  розгалужені катіони. Існує багато органічних катіонів, які відповідають цим критеріям і можуть стабілізувати "класичні" 2D-ОНГП типу  $\langle 100 \rangle$ , в яких металгалогенідні октаедри сполучаються лише вершинами. У деяких випадках, особливо через стеричні утруднення, спричинені певними органічними катіонами, стандартне з'єднання через вершини металгалогенідних октаедрів у 2D-ОНГП може стати неможливим. У таких випадках спостерігається стабілізація неорганічних шарів, в яких металгалогенідні октаедри сполучаються між собою ребрами або гранями. Важливо зазначити, що сполучення металгалогенідних октаедрів ребрами або гранями в 2D-ОНГП повинно обов'язково поєднуватись із їхнім сполученням через вершини. Це зумовлено тим, що заповнення простору у двох вимірах є значно ускладненим для металгалогенідних октаедрів, що сполучаються ребрами, і практично неможливе у випадку сполучення металгалогенідних октаедрів гранями. Наприклад, у сполуці  $(\text{mpz})_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$  (де  $\text{mpz} = \text{N-метилпіперазин}$ ), плюмбумбромідні октаедри сполучаються гранями, формуючи повторювані димерні будівельні блоки (виділені на Рис. 1.4 кольором). Далі ці димерні будівельні блоки сполучаються між собою вершинами, утворюючи 2D неорганічні шари.

### Способи сполучення металгалогенідних октаедрів в 2D ОНП

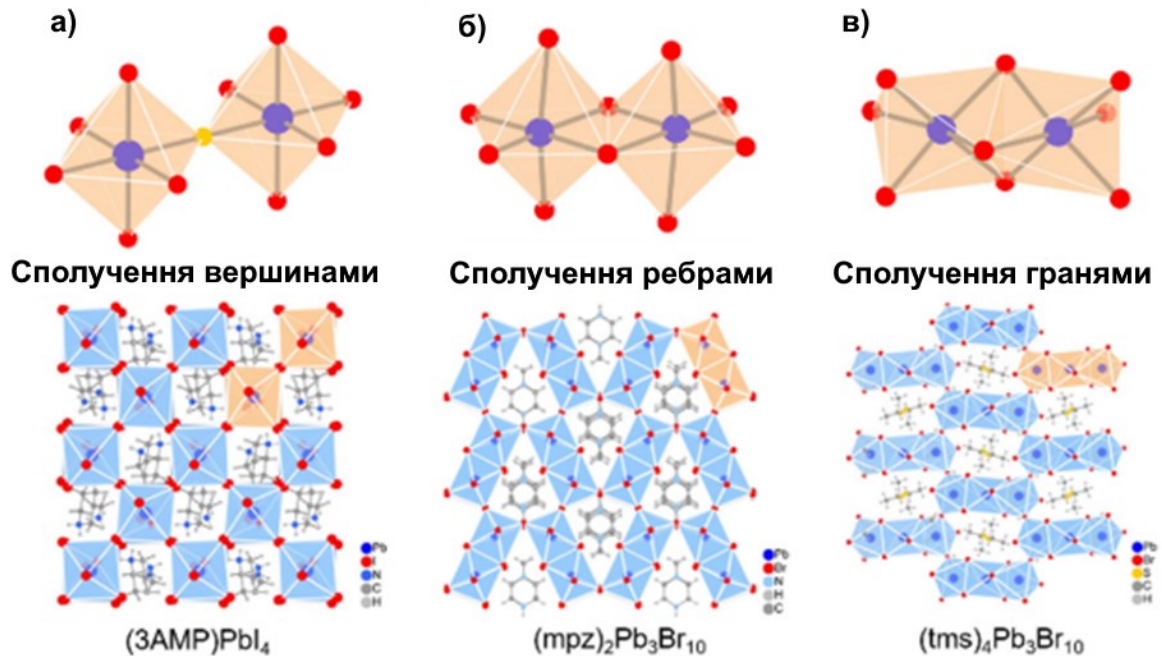


Рис. 1.4. Три типи сполучення металгалогенідних октаедрів в 2D-ОНП: сполучення (а) вершинами; (б) ребрами та (в) гранями.<sup>40</sup>

Спосіб сполучення металгалогенідних октаедрів між собою визначає ступінь перекриття орбіталей між металом і галогеном, що значною мірою впливає на значення ширини забороненої зони сполуки. Загалом, загальна тенденція, яка була встановлена експериментально і підтверджена теоретично, полягає в зростанні ширини забороненої зони в ряду «сполучення металгалогенідних октаедрів вершинами» < «сполучення металгалогенідних октаедрів ребрами» < «сполучення металгалогенідних октаедрів гранями». Така послідовність є очікуваною, адже в особливій перовськітній «інвертованій» зонній структурі сполучення металгалогенідних октаедрів вершинами забезпечує найміцніший зв'язок між металом та галогеном, що, в свою чергу, призводить до «дестабілізації» вільної  $ns^2$  пари, виштовхуючи її на вершину валентної зони.

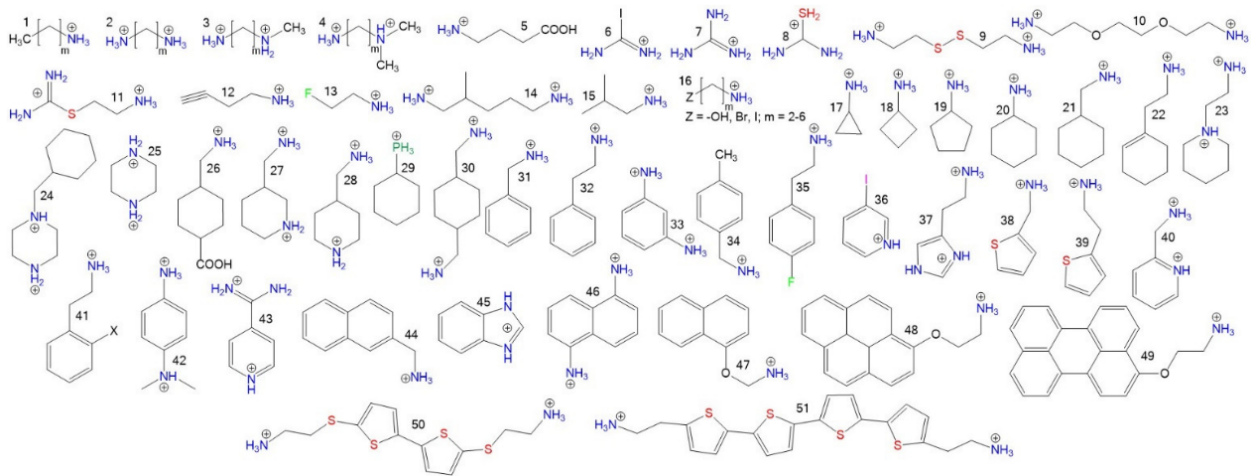


Рис. 1.5. Різноманітні органічні катіони, що використовуються для отримання 2D-ОНГП типу  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  та  $\langle 111 \rangle$ .<sup>40</sup>

Оскільки  $\sigma$ -зв'язок послаблюється при сполученні металгалогенідних октаедрів через ребра або грані, вільна пара стабілізується, глибоко локалізуючись в межах валентної зони, тоді як дно зони провідності підвищується в енергетичному відношенні, що призводить до збільшення значення ширини забороненої зони. Структурне різноманіття, що притаманне 2D-ОНГП, може бути потенційно використане для подальшого гнучкого налаштування оптичних властивостей гібридних перовськітів. Отже, «класичні» 2D галогенідні перовськіти побудовані з металгалогенідних октаедрів, сполучених між собою виключно вершинами, і їх можна поділити на три структурні типи:  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  та  $\langle 111 \rangle$ , що отримуються за рахунок «розтинання» вихідної структури 3D-перовськіту вздовж кристалографічного напрямку  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  та  $\langle 111 \rangle$ , відповідно. Загальна формула 2D-ОНГП типів  $\langle 100 \rangle$  та  $\langle 110 \rangle$  має вигляд  $A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$  та  $A'A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ , відповідно (де  $A'$  = двозарядний або однозарядний катіон,  $A$  = однозарядний катіон,  $B = Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  тощо,  $X = Cl^-$ ,  $Br^-$  та  $I^-$ ), тоді як для 2D-ОНГП типу  $\langle 111 \rangle$  загальна формула має вигляд  $A'_{n+1}B_nX_{3n+3}$  ( $n > 1$ ). З усіх трьох типів, 2D-ОНГП типу  $\langle 100 \rangle$  значно домінують у дереві класифікації і є найпоширенішим класом серед шаруватих 2D-ОНГП. Крім стрімкого зростання кількості отриманих «класичних» 2D перовськітів, значного прогресу було досягнуто в розробці 2D-ОНГП типу  $\langle 110 \rangle$  та

$\langle 111 \rangle$  (Рис. 1.5), особливістю яких є випромінювання білого світла, що може знайти застосування для створення світлодіодів на їх основі.

#### 1.4. Заборонена зона та оптичні властивості 2D-ОНГП

У кристалічній структурі 2D-ОНГП органічні катіони утворюють діелектричні шари, які обмежують рух носіїв заряду всередині неорганічних шарів перовськіту. Ці органічні шари також виступають як діелектричні регулятори, визначаючи електростатичну силу, що діє на пару електрон-дірка всередині неорганічних шарів ОНГП.<sup>44</sup> Шарувата структура 2D-ОНГП, в якій спостерігається чергування неорганічних та органічних шарів, зумовлює формування множинних квантових ям (МКЯ).<sup>45</sup> Значна відмінність у діелектричній проникності між органічними та неорганічними шарами зумовлює високі значення енергії зв'язку пари електрон-дірка ( $E_b$ ) у шаруватих 2D-ОНГП.<sup>46</sup> Методом терагерцової спектроскопії було підтверджено, що в 2D-ОНГП транспорт заряду відбувається переважно вздовж неорганічних шарів.<sup>47</sup> Що цікаво, МКЯ в 2D-ОНГП можуть стабілізувати екситони навіть при кімнатній температурі. Утворення МКЯ в 2D-ОНГП відкриває безліч можливостей для оптоелектричних застосувань даних матеріалів за кімнатної температури.

Квантовий розмірний ефект в 2D-ОНГП безпосередньо впливає на їх ширину забороненої зони ( $E_g$ ). Величина  $E_g$  2D-ОНГП залежить від ширини ями,<sup>48</sup> а повна енергія  $E_g$  визначається базовою 3D структурою і додатковими енергіями квантування електрона і дірки.<sup>49</sup> Розмір і електронегативність йонів галогенів і металів також можуть впливати на значення  $E_g$ , яка зростає зі зменшенням їхнього розміру. Pb має нижчу електронегативність за Полінгом порівняно зі Sn, тому електронні стани Pb розташовані вище в зонній структурі.<sup>50</sup> Гнучкість у налаштуванні ширини забороненої зони, а також відповідний вибір складу 3D/2D-вимірних ОНГП, можуть розширити область застосування цих матеріалів в оптоелектроніці. Екситони суттєво впливають на перенесення заряду в напівпровідниках.<sup>51</sup> 2D-ОНГП

характеризуються великою  $E_b$ , що становить кілька сотень меВ, що вказує на те, що енергія взаємодії між електронами і дірками є більшою в 2D-ОНГП порівняно з 3D-ОНГП. Значення  $E_b$  для квазі-3D ОНГП (тобто, випадок, коли 3D-ОНГП змішані з 2D-ОНГП) та 3D-ОНГП майже однакові.<sup>52</sup>

Наявність екситонів в 2D-ОНГП може значно підвищити випромінювальну рекомбінацію, що зумовлює підвищення квантового виходу фотолюмінесценції у світлодіодних пристроях на основі ОНГП. Це робить їх перспективними кандидатами для розробки високоефективних світлодіодів. Крім того, екситонний характер 2D-ОНГП відкриває можливості для налаштування екситон-фононних<sup>53</sup> та екситон-екситонних взаємодій,<sup>54</sup> а також формування самолокалізованих екситонів, рекомбінація яких призводить до випромінювання в широкому спектральному діапазоні (випромінювання білого світла).

### *1.5. Хіральні гібридні органічно-неорганічні перовськіти*

Хіральність – одне з фундаментальних явищ, що існує в природі і широко застосовується в багатьох галузях, таких як асиметричний каталіз, оптоелектронні пристрої, біомедицина, інформаційні комунікації тощо. Різноманітність структур та складу металгалогенідів відкриває можливість створення хіральних сполук та розвитку нового класу хіральних матеріалів з унікальними властивостями, які відрізняються від інших традиційних матеріалів. Ці хіральні матеріали мають великий науковий інтерес в різних галузях - від біології<sup>54,55</sup> до оптоелектроніки.<sup>56,57</sup> Введення хіральних органічних катіонів до структури ОНГП дозволяє отримати матеріали, які кристалізуються у хіральних нецентросиметричних просторових групах, істотно розширюючи їхню мультифункціональність. Хіральні ОНГП (ХОНГП) також відзначаються рядом цікавих властивостей, пов'язаних з порушенням просторової парності їх структури, таких як круговий дихроїзм (КД)<sup>58,59</sup>, поляризована по колу люмінесценція (ПКЛ)<sup>60,61</sup>, нелінійно-оптичний (НЛО) відгук<sup>60</sup>,

ефект хірально-індукованої спінової селективності (ХІСС)<sup>61</sup>, хірально-спінтронні властивості<sup>62</sup> та сегнетоелектричність.<sup>63–65</sup>

Дослідження ХОНГП є досить новим напрямком. Вперше синтез ХОНГП був проведений науковою групою Біллінга. В цих роботах вперше був описаний синтез ХОНГП та проведено детальне вивчення їх кристалічних структур.<sup>65,66</sup> Однак дослідження оптоелектричних характеристик даних ХОНГП не проводилось.

ХОНГП привертають увагу науковців через їхні різноманітні потенційні застосування. У 2017 році Ан та співавтори вперше дослідили хірооптичний відгук тонких плівок плюмбумгалогенідних хіральних ОНГП, використовуючи спектроскопію кругового дихроїзму. Ця робота продемонструвала значний потенціал цих матеріалів для застосування в галузях хіральної оптоелектроніки та спінтроніки.<sup>67</sup> Разом з вивченням тонких плівок ХОНГП, з'явилися наукові роботи, в яких були досліджені мікро-/наноструктури, створені на основі цих матеріалів, та досліджено їх вплив на ефективність оптоелектронних пристроїв.<sup>67,68</sup> Також на основі металгалогенідних ХОНГП були створені фотолюмінесцентні мікропластинки, що випромінювали світло з високим ступенем кругової поляризації, а також фотодетектори.<sup>69</sup>

В іншій роботі було встановлено, що фотоелектричні характеристики хіральних плюмбумйодидних ОНГП змінюються відповідно до хіральності органічних катіонів.<sup>70</sup> Також систематично були досліджені спін-залежні характеристики транспорту зарядів у тонких плівках ХОНГП.<sup>71</sup>

Для одновимірних (1D) хіральних галогенідних перовськітів проводились дослідження перемикання їх фотоелектричних та фероелектричних характеристик.<sup>72</sup> Недавно було досліджено структурне індукування хіральності в 2D-ОНГП та його вплив на спін-орбітальну взаємодію Рашби-Дрессельгауза.<sup>73</sup>

1.6. Кристалічна структура хіральних гібридних перовськітів

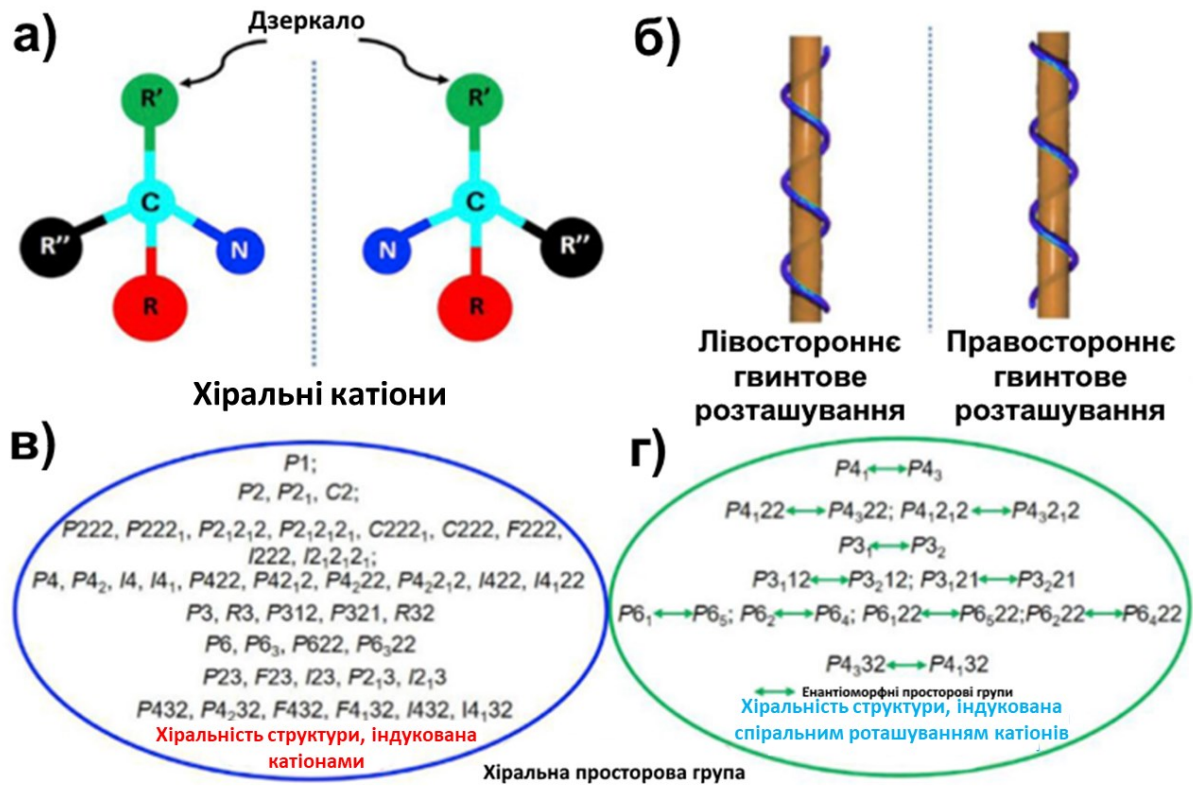


Рис. 1.6. Класифікації хіральних просторових груп, що притаманні ХГОНП. (а) Схематичне зображення хіральних органічних катіонів, що використовуються для синтезу ХОНП, де R, R' і R'' позначають різні елементи або групи. (б) Хіральна просторова група, індукована структурною одиницею. (в) Хіральні просторові групи, індуковані хіральними органічними катіонами. (г) Хіральність структури, індукована спіральним розміщенням органічних катіонів.<sup>74</sup>

Маючи справу з хіральними кристалічними структурами, дуже важливо розрізняти три різні типи хіроптично активних об'єктів: (1) хіральні компоненти кристалу<sup>74</sup>, (2) хіральна кристалічна структура<sup>74,75</sup>, та ахіральна просторова група нецентросиметричної кристалічної структури.<sup>76,77</sup> Взагалі кажучи, існує дві стратегії отримання ХОНП: одна базується на індукуванні хіральності в ОНП за допомогою хіральних органічних катіонів (Рис. 1.6а), а інша

включає формування хіральної структури в ОНГП через спіральне розміщення органічних катіонів у структурі перовськіту (Рис. 1.6б).

З усіх 230 просторових груп, хіральні речовини можуть кристалізуватися в 65 просторових групах Зонке.<sup>78</sup> 43 типи неенантіоморфних просторових груп можуть бути отримані в результаті стратегії, що включає індукування хіральності за допомогою хіральних катіонів, як показано на Рис. 1.6в. Цікаво, що 22 типи хіральних просторових груп є енантіоморфними і базуються на гвинтовому розташуванні органічних катіонів, як показано на Рис. 1.6д. Хіроптичні властивості також можна спостерігати у кристалічних структурах, що належать до чотирьох типів ахіральних точкових груп ( $m$ ,  $mm2$ ,  $-4$  і  $-42m$ ).<sup>79</sup>

### 1.7. Хіральність індукована органічними катіонами

Галогенідні ХОНГП можна безпосередньо синтезувати за допомогою хіральних органічних катіонів, які також дозволяють отримувати ОНГП різних типів. На сьогоднішній день існує обмежена кількість публікацій про використання хіральних органічних катіонів для отримання ХОНГП. Вперше хіральні плюмбумбромідні ОНГП були отримані з використанням хіального (S або R)- $\beta$ -фенетиламонію в якості органічного катіону.<sup>65,66</sup> Дані гібридні перовськіти кристалізувалися в хіральній просторовій групі  $P2_12_12_1$  (№ 19).<sup>65</sup> Після цього були синтезовані і досліджені кристалічні структури споріднених енантіомерних плюмбумгалогенідних ХОНГП, які мали практично ті ж самі параметри комірки.<sup>66</sup>

До хіральних органічних катіонів, які найчастіше використовуються для синтезу ХОНГП, належать метилбензиламоній (МБА<sup>+</sup>), циклогексилетиламоній (ЦГА<sup>+</sup>), та протонований цистамін ( $^+H_3N(CH_2)_2S-S(CH_2)_2NH_3^+$ ) (Рис. 1.7). Згодом для синтезу хіральних ОНГП почали використовувати довголанцюгові або поліциклічні ароматичні аміни.<sup>80,81</sup>

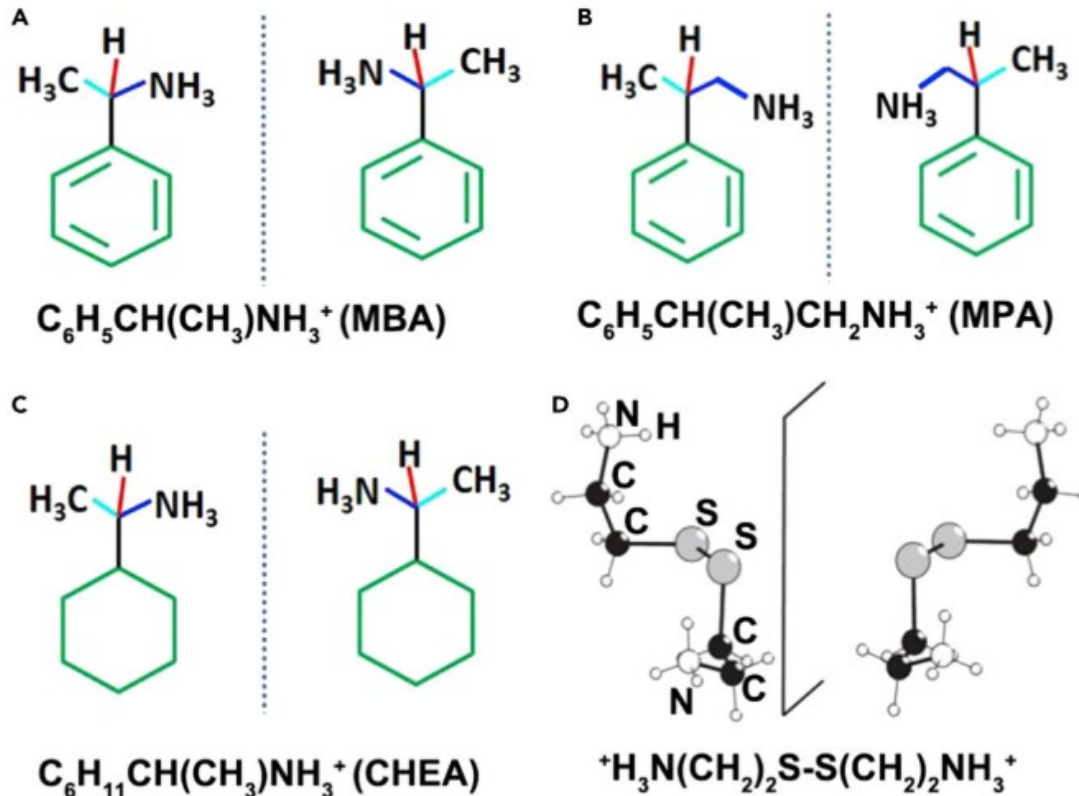


Рис. 1.7. Хіральні органічні катіони, які використовуються для синтезу галогенідних ХОНГП.<sup>74</sup>

Крім того, було описано синтез і кристалічні структури безсвинцевих хіральних гібридних матеріалів на основі кадмію (Cd),<sup>82</sup> кобальту (Co),<sup>83</sup> міді (Cu),<sup>83,84</sup> вісмуту (Bi),<sup>85,86</sup> і олова (Sn)<sup>87,88</sup>. Однак оптоелектронні властивості, пов'язані з хіральністю, не були досліджені. Оскільки за допомогою стратегії, що передбачає індукування хіральності органічними хіральними катіонами, можна легко одержати хіральні галоїдні перовськіти, вивчення оптоелектричних властивостей цих матеріалів є важливим напрямком досліджень.

### 1.8. Методи синтезу та вирощування монокристалів хіральних гібридних перовськітів

Як вже зазначалося, хіральність у галогенідних ОНГП індукується за допомогою різних методів. Для отримання монокристалів галогенідних перовськітів було розроблено багато синтетичних методів. Великі кристали ОНГП зазвичай

вирощуються з концентрованих розчинів галогенідів металів та органічних амінів у галогеноводневій кислоті (HX) з додаванням гіпофосфітної кислоти  $\text{H}_3\text{PO}_2$  як відновника. При цьому для вирощування якісних кристалів ОНГП дуже важливо контролювати температуру розчину.<sup>89–92</sup> Низьковимірні перовськіти в бажаній функціональній формі отримують за рахунок безпосереднього нанесення крапель реакційного розчину на субстрати або використовуючи метод спін-коутингу.<sup>93–95</sup> Однак, на сьогодні було продемонстровано лише декілька методів синтезу хіральних галогенідних перовськітів та вирощування їх монокристалів. Тому цей напрямок потребує подальшого розвитку.

### 1.8.1 Синтез ОНГП із водних розчинів

Хоча всі запропоновані методи синтезу ОНГП вимагають нагрівання та використання розчинників, таких як диметилформамід (ДМФ), диметилсульфоксид (ДМСО) або розчини галогеноводневих кислот HX (де X = Cl, Br, I), нещодавно було запропоновано простий метод синтезу монокристалів 1D та 2D перовськітів з підкислених водних розчинів при кімнатній температурі.<sup>96</sup> Підбираючи різні умови реакції, можна отримувати монокристали галогенідного перовськіту різних розмірів з високим виходом і хорошою відтворюваністю синтезу (Рис. 1.8).

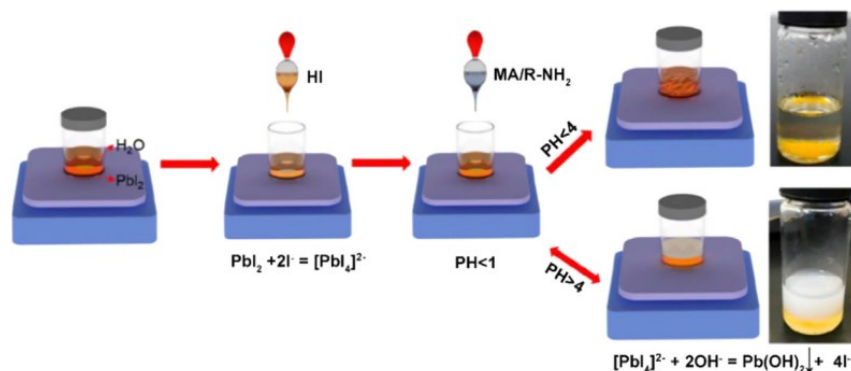


Рис. 1.8. Отримання монокристалів галогенідного перовськіту при кімнатній температурі за допомогою методу синтезу із підкислених водних розчинів.

Контроль рівня рН є ключовим для успішного проведення синтезу. При додаванні суміші метиламонію та хірального аміну (МА/R-NH<sub>3</sub>) до водного розчину при постійному перемішуванні, рівень рН поступово зростає. Утворення 1D і 2D монокристалів перовскітів спостерігається при рН розчину нижче 4. Коли рівень рН перевищує 4, утворюється молочно-білий осад Pb(OH)<sub>2</sub>.

### 1.8.2 Метод повільного випаровування розчинника

Метод повільного випаровування є незамінним для отримання монокристалів гібридних перовскітів, які є необхідними для монокристалічних рентгеноструктурних досліджень. Наприклад, монокристали сполуки ((R)- і (S)-MBA)<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>, для яких була вивчена здатність випромінювати світло з круговою поляризацією, були отримані методом повільного випаровування розчинника (Рис. 1.9).<sup>97</sup>

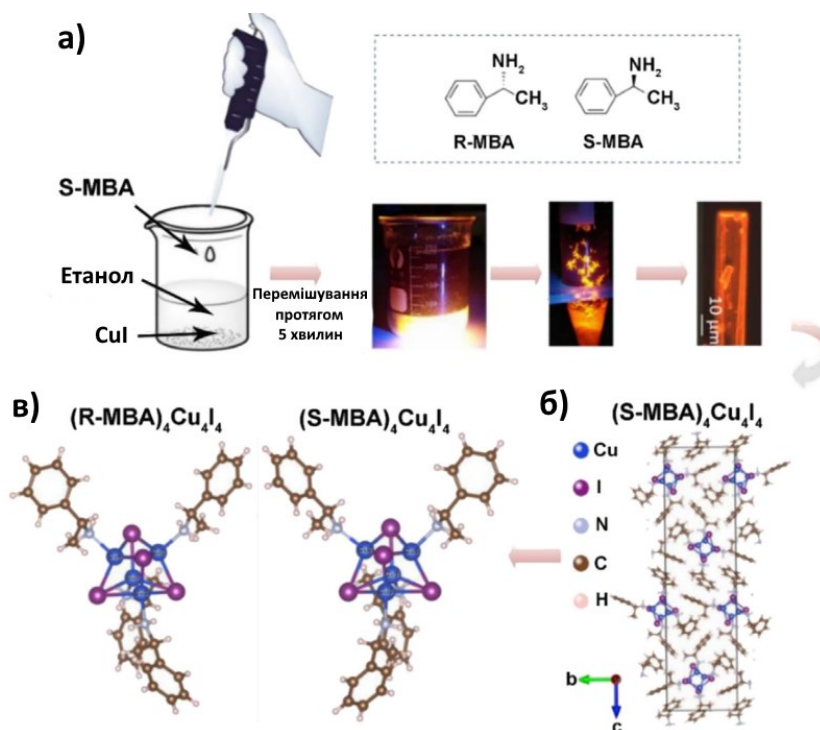


Рис. 1.9. Процес синтезу та фрагмент кристалічної структури сполуки (MBA)<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub> (а) Схема синтезу сполуки (S-MBA)<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub> у вигляді порошку та монокристалів. (б) Кристалічна структура сполуки (S-MBA)<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>. (в) Тетраядерна структура кластерів Cu-I в сполуках (S-MBA)<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub> і (R-MBA)<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>.<sup>98</sup>

Порошкові зразки даних ХОНГП були отримані реакцією між  $\text{CuI}$  та хіральною аміном R- або S-МБА в етанолі при кімнатній температурі. У той же час, монокристали  $(\text{R-МБА})_4\text{Cu}_4\text{I}_4$  і  $(\text{S-МБА})_4\text{Cu}_4\text{I}_4$  утворювались із розчину прекурсор, який залишили випаровуватись на ніч. Відповідно до результатів монокристалного рентгеноструктурного аналізу було встановлено, що  $(\text{R-МБА})_4\text{Cu}_4\text{I}_4$ , та  $(\text{S-МБА})_4\text{Cu}_4\text{I}_4$  кристалізуються в орторомбічних хіральних просторових групах  $P2_12_12_1$ . Кристалічні структури даних сполук наведені на Рис. 1.9б,в. Це демонструє простоту і надійність цього методу для отримання монокристалів перовськітів невеликих розмірів.

### 1.8.3 Метод перекристалізації

Метод перекристалізації є ефективним для вирощування якісних монокристалів галогенідних перовськітів. Великі монокристали хіральних гібридних перовськітів можна отримати, зануривши вибрану затравку в розчин кислоти. Залежно від різних фіксованих положень кристалів затравки, існують методи росту з розчину з нижнім та верхнім завантаженням.<sup>89-92</sup>

Наприклад, за допомогою методу зниження температури було систематично досліджено процес росту хіральних монокристалів плюмбумгалогенідних перовськітів на основі метилбензиламонію ( $\text{МБА}^+$ ).<sup>99</sup> Було проведено систематичне дослідження росту різних типів хіральних монокристалів плюмбумгалогенідних перовськітів на основі  $\text{МБА}^+$  за допомогою регулювання кількості реагентів та температури розчину.[64] Реакція між хіральним катіоном  $\text{МБА}^+$  та  $\text{PbO}$  відбувалась в розчині концентрованої галогеноводневої кислоти  $\text{HX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ), результатом якої було утворення продуктів, показаних на Рис. 1.10. У системах  $\text{МБА-Pb-Br}$  можна вирощувати монокристали гібридного перовськіту (R)- і (S)- $\text{МБАPbBr}_3$ , але на практиці вдається отримати лише монокристали (R, S)- $\text{МБА}_3\text{PbBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . У системах  $\text{МБА-Pb-I}$  можна отримати (R)- і (S)- $\text{МБАРbI}_3$  та  $\text{МБА}_2\text{PbI}_4$ .

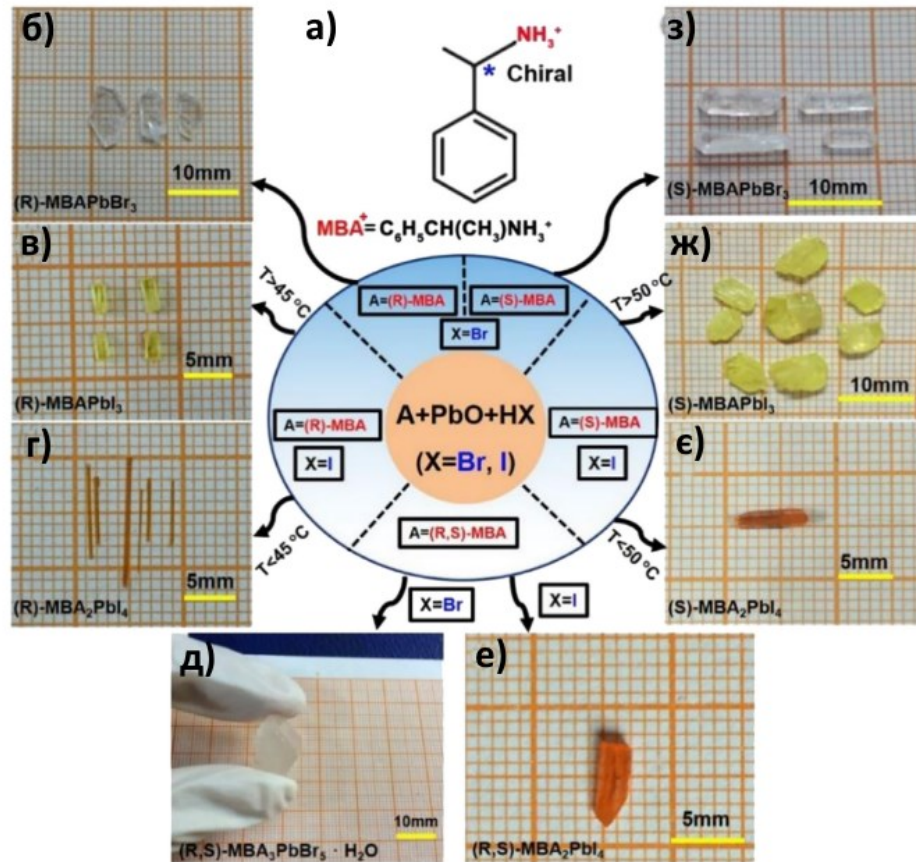


Рис. 1.10. Об'ємні монокристали гібридного перовськіту на основі  $MBA^+$  отримані методом зниження температури розчину (а) Хіральний катіон  $MBA^+$  ( $C_6H_5CH(CH_3)NH_3^+$ ); (б і з) Монокристали (R)- $MBAPbBr_3$  (б) і (S)- $MBAPbBr_3$  (з); (в і ж) (R)- $MBAPbI_3$  (в) і (S)- $MBAPbI_3$  (ж) монокристали, вирощені при температурах, що перевищують  $45^\circ C$  та  $50^\circ C$ ; (г і е) (R)- $MBA_2PbI_4$  (D) і (S)- $MBA_2PbI_4$  (e) монокристали, вирощені при температурі, нижчій за  $45^\circ C$  та  $50^\circ C$ . (д і е) Монокристали (R, S)- $MBA_3PbBr_5 \cdot H_2O$  (д) і (R, S)- $MBA_2PbI_4$  (e).<sup>99</sup>

Зокрема, жовті монокристали (R)- і (S)- $MBAPbI_3$  можуть утворюватися в розчині HI при температурах вище  $45^\circ C$  і  $50^\circ C$  відповідно. Голчасті монокристали (R)- і (S)- $MBA_2PbI_4$  утворюються при температурах нижче  $45^\circ C$  та  $50^\circ C$ . Однією з переваг цього методу є можливість легкого контролю та спостереження за процесом росту монокристалів, що дозволяє отримувати високоякісні монокристали хіральных ОНПІ великих розмірів.

### 1.8.4 Метод кристалізації з використанням парів антирозчинника

Метод кристалізації з використанням парів антирозчинника застосовується для отримання монокристалів сполуки, яка добре розчиняється в одному розчиннику, але погано розчиняється в іншому. Застосування методу з використанням парів антирозчинника дозволило отримати монокристали  $MAPbX_3$  міліметрового розміру.<sup>100–102</sup> У методі, що використовує пари антирозчинника, вихідні розчинники, такі як ДМФ і ДМСО, зазвичай реагують з галогенідами свинцю або галогенідами олова(II), утворюючи проміжні продукти.<sup>103–105</sup> Так, для  $MAPbI_3$ , розчиненого в ДМФ або ДМСО, спостерігається утворення адуктних фаз, таких як  $MAPbI_3 \cdot DMF$  або  $MA_2Pb_3I_8 \cdot 2DMSO$ .

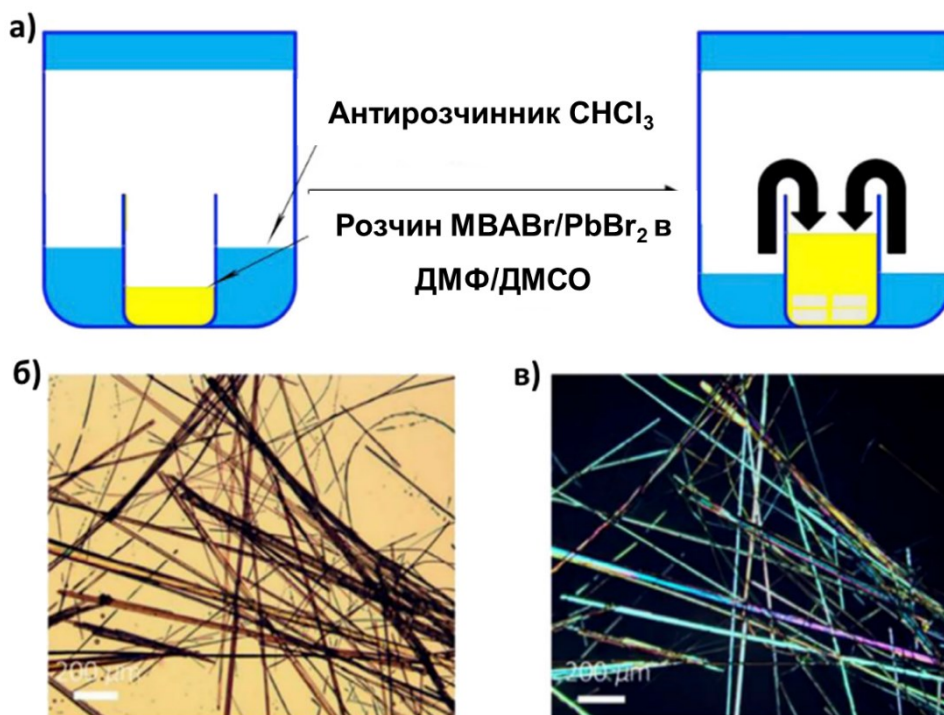


Рис. 1.11. Метод отримання монокристалів  $(R\text{-MBA})_{1.5}PbBr_{3.5}(DMSO)_{0.5}$  та  $(S\text{-MBA})_{1.5}PbBr_{3.5}(DMSO)_{0.5}$  з використанням парів антирозчинника. (а) Принципова схема методу кристалізації з використанням антирозчинника з парової фази; (б) Мікроскопічне зображення хіральных кристалів перовськіту, вирощених із суміші ДМФ + ДМСО; (в) Відповідне зображення хіральных кристалів під перехресним поляризаційним мікроскопом.<sup>106</sup>

Наприклад, за допомогою цього методу було проведено синтез монокристалів хіральних гібридних перовськітів загального складу  $(R\text{-MBA})_{1.5}\text{PbBr}_{3.5}(\text{DMSO})_{0.5}$  і  $(S\text{-MBA})_{1.5}\text{PbBr}_{3.5}(\text{DMSO})_{0.5}$  з використанням хлороформу в якості антирозчинника та суміші розчинників ДМФА/ДМСО, в яких були розчинені вихідні реагенти.<sup>106</sup> Пари антирозчинника  $\text{CHCl}_3$  повільно дифундували у розчин прекурсорів  $\text{PbBr}_2$ ,  $(R\text{-MBA})\text{Br}$  і  $(S\text{-MBA})\text{Br}$ , що зумовлювало утворення голкоподібних монокристалів хіральних перовськітів  $(R\text{-MBA})_{1.5}\text{PbBr}_{3.5}(\text{DMSO})_{0.5}$  та  $(S\text{-MBA})_{1.5}\text{PbBr}_{3.5}(\text{DMSO})_{0.5}$  (Рис. 1.11).

### 1.9. Оптичні та електричні властивості хіральних ОНГП

Дослідження прикладних характеристик ХОНГП, таких як круговий дихроїзм (КД)<sup>107</sup>, циркулярно поляризована люмінесценція<sup>108</sup>, сегнетоелектричні властивості<sup>109</sup>, об'ємний фотоелектричний ефект<sup>110</sup> та детектування світла з круговою поляризацією<sup>111</sup>, є досить рідкісними. Ці особливі властивості не лише сприяють глибшому розумінню властивостей хіральних галогенідних ОНГП, але й розширюють можливості їхнього застосування в оптоелектроніці.

Унікальна кристалічна та зонна структура ХОНГП відкривають можливість для спостереження особливих макроскопічних властивостей цих матеріалів. Екситони зі спіновою поляризацією мають значний анізотропний відгук на світлове випромінювання із круговою поляризацією; спін-поляризовані заряди зумовлюють спін-селективний переніс заряду в хіральних гібридних перовськітів, а саме ефект індукованої хіральністю спінової селективності (ІХСС)<sup>112</sup>.

#### 1.9.1 Круговий дихроїзм

Спектри кругового дихроїзму (КД) можна отримати для зразків перовськітів у вигляді порошкових дисперсій у гранулах  $\text{KBr}$ , тонких плівок, гелів, рідких кристалів та монокристалів.<sup>113–118</sup>

Амплітуда сигналу КД для ОНГП визначається за наступною формулою:

$$CD \propto R = \text{Im}[\langle \psi_s | \hat{\mu} | \psi_j \rangle \langle \psi_s | \hat{m} | \psi_j \rangle] = \text{Im}[\mu_{sj} m_{js}], \quad (1.1)$$

де  $\psi_s$  і  $\psi_j$  - хвильові функції основного і збудженого станів, а  $\mu_{sj}$  та  $m_{js}$  - це електричні та магнітні перехідні дипольні моменти. Умовою для генерації КД є те, що  $R \neq 0$ , тобто  $\mu_{sj} \neq 0$ ,  $m_{js} \neq 0$ , і кут між ними паралельний або антипаралельний. ХОНГП, які кристалізуються в хіральных точкових групах і відповідають цим умовам, мають хірооптичний відгук.

Хірооптичні властивості хіральных матеріалів, як правило, досліджуються за допомогою спектроскопії КД, яка подібна до електронної спектроскопії у видимому та ультрафіолетовому діапазоні, за винятком того, що даний метод вимірює різницю поглинання ліво- та право поляризованого по колу світла на кожній довжині хвилі. По осі ординат на спектрі КД відображена еліптичність ( $\theta$ ), в одиницях мград, тоді як залежність між  $\theta$  та поглинанням ( $A$ ) задається співвідношенням:

$$\theta \text{ (мград)} = \Delta A \left( \frac{\ln 10}{4} \right) \left( \frac{180000}{\pi} \right), \quad (1.2)$$

де  $\Delta A = A_L - A_R$ , різниця між поглинанням ліво- та право циркулярного поляризованого світла.

Інтенсивність хірооптичного сигналу ( $\theta$ ) сильно залежить від товщини та орієнтації кристалічних площин зразку по відношенню до субстрату. Тому величину анізотропії поглинання зазвичай виражають через  $g$ -фактор, з метою виключення впливу зовнішніх параметрів, таких як товщина плівки, орієнтація кристалічної площини тощо.  $g$ -фактор позначається  $g_{CD}$  (який в деяких літературних джерелах також позначається як  $g_{abs}$ ) і задається формулою:

$$g_{CD} = \frac{A_L - A_R}{(A_L + A_R)/2}, \quad (1.3)$$

де  $A_L$  і  $A_R$  - відображають поглинання ліво- та право поляризованого по колу світла, а значення  $g_{CD}$  може змінюватись в межах від  $-2$  до  $2$ . Хоча вивчення ХОНГП розпочалось ще в 2003 році, вперше дослідження хіральных властивостей даних

матеріалів було проведене в 2017 році.<sup>67</sup> Було продемонстровано, що ХОНГП загального складу  $(R/S\text{-MBA})_2\text{PbI}_4$  характеризується відмінністю у поглинанні світла з лівою- та правою круговою поляризацією, що визначається хіральністю органічного катіону. Встановлено, що сигнали КД для гібридних перовськітів  $(R\text{-MBA})_2\text{PbI}_4$  і  $(S\text{-MBA})_2\text{PbI}_4$  є дзеркальним відображенням одне одного (Рис. 1.15). Поруч з екситонним піком при 501 нм для сполуки  $(R/S\text{-MBA})_2\text{PbI}_4$ , який спостерігається на електронних спектрах поглинання, спостерігається пік КД.

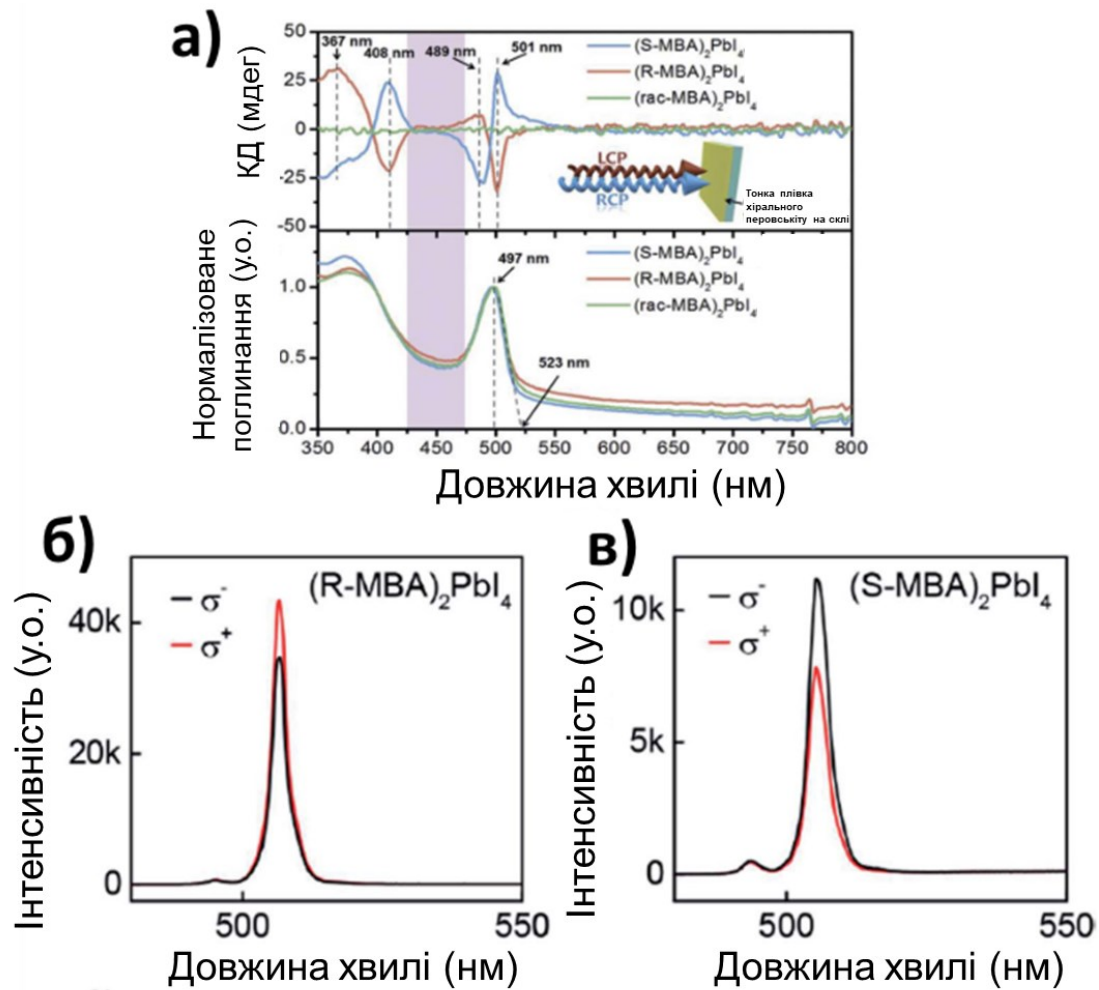


Рис. 1.12. (а) Спектри КД та поглинання тонких плівок, що містять 20 вагових % 2D-ОНГП  $(R\text{-MBA})_2\text{PbI}_4$  та  $(S\text{-MBA})_2\text{PbI}_4$ ; (б, в) фотолюмінесценція при опроміненні монохроматичним світлом з довжиною хвилі 473 нм при температурі 77 К для сполуки  $(R\text{-MBA})_2\text{PbI}_4$  (б) та сполуки  $(S\text{-MBA})_2\text{PbI}_4$  (в).<sup>67</sup>

Також на цьому спектрі можна виявити ще один пік КД, який перетинає нульову лінію і знаходиться на нижчих довжинах хвиль, ніж екситонний пік. Крім того, положення цього піку відрізняється від положення піку, що характерне для катіону R/S-MBA<sup>+</sup>, що свідчить про те, що пік КД зумовлений хірооптичним відгуком неорганічних металгалогенідних шарів і вказує на передачу хіральності від органічних катіонів до неорганічної решітки сполуки (R/S-MBA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>.

Важливо відзначити, що характеристики хірооптичного відгуку в ХОНГП можуть змінюватися в залежності від складу<sup>119</sup> та вимірності структури<sup>120</sup>. Замісник, розташований біля хірального центру, суттєво впливає на хірооптичні властивості гібридного перовськіту. Механізм впливу замісника на хіральність ХОНГП полягає не лише в формуванні асиметричних водневих зв'язків, але й в міжмолекулярних взаємодіях між хіральними органічними катіонами. Ці взаємодії визначають розміщення хіральних катіонів всередині органічного шару, що в свою чергу впливає на силу водневих зв'язків між неорганічним каркасом і хіральними катіонами, опосередковано впливаючи на силу хірооптичного відгуку ХОНГП.

Існує три механізми, за допомогою яких замісники біля хірального центру органічного катіону впливають на хіральність ХОНГП. Дослідження показали, що ХОНГП, до складу яких входять органічні катіони з ароматичним вуглеводневим фрагментом, характеризуватимуться сильнішим хірооптичним відгуком<sup>111</sup> порівняно з тими, до складу яких входять катіони з аліфатичним вуглеводневим фрагментом.

Чим більше замісників в ароматичному кільці органічного катіону, тим сильнішим є хірооптичний відгук ХОНГП. Це, ймовірно, пов'язано із силою  $\pi \cdots \pi$  контактів між ароматичними кільцями органічних катіонів. Ці контакти сприяють більш ефективному індукуванню хіральності в неорганічному каркасі ХОНГП.<sup>121</sup> По-друге, місцезнаходження хірального центру в  $\alpha$ - або  $\beta$ -положенні по відношенню до позитивно зарядженої аміногрупи також впливає на хірооптичний відгук ХОНГП. Хіральний центр в  $\alpha$ -положенні зумовлює більш ефективне індукування хіральності, ніж той, що розташований в  $\beta$ -положенні по відношенню до позитивно зарядженої

аміногрупи. Це пов'язано з формуванням асиметричних водневих зв'язків. Асиметрія водневого зв'язку між хіральним органічним катіоном, в якому хіральний центр розташований в  $\alpha$ -положенні по відношенню до аміногрупи, та неорганічним каркасом зазвичай є більш вираженою.

Замісники у ароматичних кільцях органічних катіонів також впливатимуть на силу хірооптичного відгуку ХОНГП. Присутність функціональних груп у бензольному кільці може зумовлювати виникнення інших електростатичних сил, які впливатимуть на розташування органічних катіонів в органічному шарі і змінюватимуть величину хірооптичного відгуку ХОНГП.<sup>119</sup> Окрім хіральних органічних катіонів, хімічний склад неорганічного каркасу не лише впливає на ширину забороненої зони ХОНГП, але також визначає силу хірооптичного відгуку в даних матеріалах. Це може бути пов'язано зі стеричними ефектами та силою водневого зв'язку між галогенідними аніонами та хіральними органічними катіонами. Крім того, структура ХОНГП суттєво впливає на спектри КД. При зміні вимірності структури ХОНГП від 2D до 1D, а потім до 0D, хірооптичний відгук зростає. Для 2D-ХОНГП загального складу  $(R/S\text{-MBA})_2\text{PbI}_4$  та його аналогу на основі Br значення  $g_{\text{CD}}$  сягають лише 0,005<sup>67</sup> та 0,006<sup>122</sup>, відповідно. Однак, при переході до низькорозмірних ХОНГП значення  $g_{\text{CD}}$  зростає. Наприклад, для 1D-ХОНГП загального складу  $(R\text{-MBA})\text{PbI}_3$  та  $(R/S\text{-NEA})\text{PbI}_3$  значення  $g_{\text{CD}}$  становить 0,02<sup>111</sup> і 0,04<sup>121</sup>, відповідно. При подальшому зменшенні вимірності гібридного перовськіту від 1D до 0D значення  $g_{\text{CD}}$  зростає ще більше. Наприклад, для 0D-ХОНГП значення  $g_{\text{CD}}$  досягає 0,1.<sup>123</sup> Нещодавно для хіральної надструктури на основі 3D перовськіту вдалося досягти значення  $g_{\text{CD}}$  у 0,49.<sup>124</sup>

#### *1.10. Фотодетектори на основі гібридних перовськітів*

Порівняно з 3D-ОНГП, які привернули значну увагу для створення фотодетекторів наступного покоління,<sup>125–127</sup> використання 2D-ОНГП для цієї мети все ще перебуває на початковому етапі. Контроль орієнтації кристалітів, фазового складу

та анізотропних транспортних властивостей у мікрокристалічних плівках 2D-ОНГП ускладнює створення фотодетекторів на їх основі. Цього можна уникнути, використовуючи монокристали 2D-ОНГП. Однак вирощування високоякісних монокристалів 2D-ОНГП з великою площею та контрольованою формою залишається проблематичним. Прогрес у сфері фотодетекторів на основі 2D-ОНГП в значній мірі залежить від розвитку методів вирощування якісних монокристалів.<sup>128</sup> Дослідження підтвердили, що метод вирощування монокристалів 2D-ОНГП, який базується на контролі поверхневого натягу, є найбільш ефективним для отримання кристалів високої якості. Наприклад, було розроблено техніку вирощування монокристалічних мембран квазі-2D-ОНГП, яка передбачає контроль росту кристалу за рахунок поверхневого натягу; швидкість росту кристалу на межі поділу вода/повітря перевищує швидкість росту в об'ємі розчину.<sup>129</sup> На основі отриманих монокристалів перовськіту  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  ( $n = 1$ ) було виготовлено прототип фотодетектора, який характеризувався меншим темновим струмом ( $10^{-13}$  А), вищим коефіцієнтом увімкнення/вимкнення ( $\sim 10^4$ ) і меншим часом відгуку порівняно з фотодетекторами на основі ОНГП з більшим числом неорганічних шарів  $n$ .

Нещодавно вдалося успішно поєднати метод зворотної температурної кристалізації з контролем поверхневого натягу для досягнення переважного утворення монокристалів 2D-ОНГП на межі розділу розчин/повітря.<sup>130</sup> За допомогою цього методу вдалось отримати високоякісні монокристали 2D-ОНГП загального складу  $\text{PEA}_2\text{PbI}_4$  розміром 36 мм. Фотодетектори на основі різних граней кристалів даного перовськіту, зокрема  $\langle 001 \rangle$  та  $\langle 010 \rangle$ , виявляють суттєво відмінні характеристики. Фотодетектори, в яких для фотодетекції використовуються кристалічні площини  $\langle 010 \rangle$  перовськіту, демонструють істотно менший фотовідгук порівняно з фотодетекторами, що використовують кристалічні площини  $\langle 001 \rangle$ . Фотодетектор, що використовує для фотодетекції кристалічну площину  $\langle 001 \rangle$  перовськіту відзначається чутливістю  $139,6 \text{ А Вт}^{-1}$  має чутливість  $1,89 \cdot 10^{15}$  Джонс і час відгуку 21 мс при увімкненні та 37 мс при припиненні світлового опромінення.

Ефективність їхнього фотодетектору на основі монокристалів 2D-ОНГП загального складу  $\text{PbA}_2\text{PbI}_4$  поки що є рекордною серед усіх перовськітних фотодетекторів з планарною архітектурою.

### 1.11. Детектори поляризованого по колу світла

Традиційні детектори вимагають лінійних поляризаторів і чвертьхвильових пластинок для розпізнавання світла з круговою поляризацією. Мініатюризація та інтегрування цих елементів не є легкою задачею, і поміж того вони призводять до втрати сигналу під час детекції. В результаті виникає задача створення фотодетекторів на основі хіральных напівпровідникових матеріалів, здатних детектувати світло з круговою поляризацією. В останні роки набувають популярності та швидко розвиваються фотодетектори на основі ХОНГП.<sup>111</sup>

Основні параметри для оцінки ефективності ФДСКП схожі на ті, що використовуються для оцінки фотодетекторів неполяризованого світла. Серед них можна виділити фоточутливість ( $R$ ), час відгуку, питому фоточутливість ( $D^*$ ), час відгуку та інші. Однак основна відмінність ФДСКП від традиційних фотодетекторів полягає в їх різному фотовідгуку при опроміненні правополяризованим та лівополяризованим світлом, що дозволяє розрізняти поляризацію світла.

$g$ -фактор фоточутливості до світла з круговою поляризацією виражається через  $g_{res}$ :

$$g_{res} = \frac{2(R_L - R_R)}{R_L + R_R}, (1.4)$$

де  $R_L$  і  $R_R$  - фоточутливість детектора при опроміненні правополяризованим та лівополяризованим світлом, тоді як діапазон  $g_{res}$  становить від  $-2$  до  $2$ . Відповідно до принципу детектування світла, ФДСКП на основі ХОНГП поділяються на три основні категорії: фотопровідники, фотодіоди та фототранзистори.

### *1.12. Висновки до огляду літератури*

1. Гібридні органічно-неорганічні перовськіти (ГОНП) привертають значну увагу завдяки своїй гнучкій структурі, що може змінюватися від нульвимірної до тривимірної, а також завдяки привабливим властивостям, які включають високий коефіцієнт поглинання світла, напівпровідність, високий квантовий вихід люмінесценції та інші. Завдяки цьому гібридні перовськіти є надзвичайно перспективними матеріалами для застосувань у сонячних елементах, світлодіодах, фотодетекторах тощо. Наразі основна увага приділяється вивченню їхньої структури, оптичних та електронних властивостей, а також вдосконаленню методів синтезу, що дозволяють покращувати їхні характеристики.

2. Хіральні перовськіти привертають значну увагу завдяки своїм унікальним властивостям, таким як круговий дихроїзм та фотолюмінесценція поляризованого по колу світла. Використання хіральних катіонів, таких як  $\alpha$ -амінокислоти, дозволяє створювати нові матеріали з поліпшеними оптичними та електронними характеристиками, відкриваючи нові можливості для оптоелектроніки. Незважаючи на існуючі дослідження, кількість хіральних перовскітів на основі  $\alpha$ -амінокислот є недостатньою для повного розуміння їх оптичних, електричних та хіральних властивостей. Відсутні систематичні дослідження, що встановлюють взаємозв'язок між їх кристалічною будовою та фізико-хімічними властивостями. Структурна хімія гібридних перовскітів на основі  $\alpha$ -амінокислот залишається недостатньо вивченою. Тому одним із ключових завдань сьогодні є синтез нових хіральних гібридних перовскітів на основі  $\alpha$ -амінокислот, дослідження їх властивостей та розробка оптоелектронних пристроїв на їх основі.

3. Дослідження показують, що використання хіральних органічних катіонів, таких як хіральні аміни або амінокислоти, є ефективним підходом для створення нових хіральних гібридних перовскітів. Однак методи їхнього синтезу потребують подальшого вдосконалення для отримання матеріалів з цільовими оптоелектричними

характеристиками. Поточні дослідження демонструють попередні успіхи, що вказує на значний потенціал для подальших робіт у цій галузі. Існуючі методи синтезу хіральних перовськітів потребують додаткової розробки для розширення можливостей масштабного виробництва та практичного застосування

4. Гібридні перовськіти мають унікальні оптичні властивості, такі як круговий дихроїзм, фотолюмінесценція поляризованого по колу світла та нелінійно-оптичний відгук. Ці властивості роблять їх перспективними для різних оптоелектронних застосувань. Вивчення оптичних властивостей хіральних перовськітів наразі перебуває на початковому етапі. Необхідні подальші дослідження для глибшого розуміння впливу різних параметрів на ці властивості, що дозволить оптимізувати матеріали для конкретних застосувань.

5. Металгалогенідні гібридні перовськіти, завдяки своїм оптичним властивостям, мають потенціал для застосування в оптоелектронних пристроях, зокрема у фотодетекторах, що працюють у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах. Їхні характеристики можна налаштовувати шляхом зміни складу та структури матеріалу. Незважаючи на багатообіцяючі початкові результати, дослідження з розробки прототипів оптоелектронних пристроїв, у яких використовуються перовськіти на основі  $\alpha$ -амінокислот, наразі відсутні.

### *1.13. Постановка задачі дослідження*

На основі аналізу літературних даних було зроблено висновок, що вивчення металгалогенідних хіральних гібридних перовськітів на основі  $\alpha$ -амінокислот є одним із перспективних напрямків досліджень фізичної та неорганічної хімії, а також матеріалознавства.

Незважаючи на наявність попередніх досліджень у цій галузі, кількість хіральних перовськітів на основі  $\alpha$ -амінокислот є недостатньою для розуміння їх оптичних, електричних та властивостей пов'язаних з хіральністю, а також взаємозв'язку між будовою і фізико-хімічними характеристиками. Також залишається

невизначеним їх потенціал для різних оптоелектричних застосувань. Структурна хімія гібридних перовськітів на основі  $\alpha$ -амінокислот є недостатньо вивченою, а загальні методи синтезу цих сполук залишаються недостатньо розробленими.

**Таким чином, в даній роботі було важливо розв'язати наступні наукові задачі:**

1. Провести відбір хіральных  $\alpha$ -амінокислот, які потенційно можуть використовуватися як катіони для отримання нових гібридних перовськітів.
2. Вивчити можливість використання відібраних хіральных  $\alpha$ -амінокислот для отримання нових хіральных металгалогенідних гібридних перовськітів. Розробити методики синтезу монокристалів та порошкових зразків нових хіральных гібридних перовськітів на основі даних  $\alpha$ -амінокислот. Дослідити вплив концентрації вихідних реагентів на структурну вимірність та властивості гібридних перовськітів.
3. Визначити кристалічну структуру нових гібридних перовськітів. Дослідити фазовий склад отриманих перовськітів за допомогою порошкової рентгенівської дифракції та методу уточнення Рітвельда. Оцінити відносний вклад різних взаємодій між неорганічною та органічною компонентами за допомогою аналізу поверхні Гіршвельда та «діаграм відбитків пальців».
4. Дослідити можливість застосування стратегії змішування галогенів на аніонній позиції для прецезійного керування оптичними властивостями цих матеріалів. З'ясувати, чи можливе змішування галогенів у всьому діапазоні складів, чи є певні області, де утворюється суміш різних фаз. Дослідити вплив змішування галогенів на структуру гібридних перовськітів.
5. Вивчити наявність фазових переходів у даних сполуках та встановити їх природу. Дослідити вплив фазових переходів на структуру та оптичні властивості гібридних перовськітів.
6. Провести дослідження оптичних та напівпровідникових властивостей гібридних перовськітів, включаючи вивчення їх електронних спектрів, встановлення ширини забороненої зони, дослідження фотолюмінесценції у діапазоні від кімнатної

температури до температури рідкого азоту. Встановити кореляції між структурними параметрами та оптичними властивостями.

7. Встановити кореляції між типом амінокислоти, катіоном металу та співвідношенням галогенідів у перовськіті, а також їх оптичними, термічними характеристиками та наявністю фазових переходів. Визначити вплив галогенів на аніонній позиції та катіону металу на позиції В перовськіту на оптичні властивості, зокрема на ширину забороненої зони та характеристики фотолюмінесценції, термічну стійкість та характеристики фазових переходів.

8. Дослідити хірооптичний відгук гібридних перовськітів за допомогою спектроскопії кругового дихроїзму. Встановити, чи дозволяє використання  $\alpha$ -амінокислот отримати гібридні перовськіти з вираженим хірооптичним відгуком.

9. Провести порівняння структурних, оптичних, термічних та інших характеристик даних гібридних перовськітів з літературними даними.

10. Використати отримані перовськіти для створення прототипу оптоелектронного пристрою, детально охарактеризувати цей прототип та окреслити перспективи його використання.

Отже, аналіз літературних даних дозволив нам визначити мету та задачі досліджень, а також обрати відповідні шляхи та методи для їх вирішення.

## РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1. Синтез хіральных гібридних перовськітів на основі $\alpha$ -амінокислот

Кристали гібридних перовськітів на основі  $\alpha$ -амінокислот були отримані реакціями в розчині. Плюмбумгалогенідні гібридні перовськіти на основі  $\alpha$ -аланіну були отримані наступним чином.

Синтез гібридних перовськітів **(L-AlaH)PbBr<sub>3</sub>** та **(D-AlaH)PbBr<sub>3</sub>**. PbBr<sub>2</sub> (1 г, 2,72 ммоль) розчиняли в концентрованій HBr (1,47 мл) і додавали D-аланін або L-аланін (0,24 г, 2,72 моль) в концентрованій HBr (0,73 мл). Отримані розчини були поміщені в холодильник і витримувались при 10 °С протягом двох днів. Протягом цього часу спостерігалось утворення кристалів перовськітів білого кольору. Кристали були відфільтровані і висушені на повітрі. Вихід сполуки **(L-AlaH)PbBr<sub>3</sub>** становив 45,3 %. Вихід сполуки **(D-AlaH)PbBr<sub>3</sub>** становив 45,8 %. Елементний аналіз сполуки **(L-AlaH)PbBr<sub>3</sub>** (C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>Pb, (Mr = 555,04 г/моль) розраховано: С, 6,49; Н, 1,82; N, 2,52%; встановлено: С, 6,52; Н, 1,80; N, 2,49%. Елементний аналіз для **(D-AlaH)PbBr<sub>3</sub>** (C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>Pb, (Mr = 555,04 г/моль)).

Синтез гібридних перовськітів **(L-AlaH)PbI<sub>3</sub>** та **(D-AlaH)PbI<sub>3</sub>**. PbI<sub>2</sub> (1 г, 2,17 ммоль) розчиняли в концентрованій HI (57%, 3 мл) і додавали D-аланін або L-аланін (0,19 г, 2,17 моль) в концентрованій HI (57%, 0,61 мл). В результаті, отримані розчини витримувались при 10 °С протягом двох днів. Протягом цього часу спостерігалось утворення кристалів перовськітів помаранчевого кольору. Кристали були відфільтровані і висушені на повітрі. Вихід сполуки **(L-AlaH)PbI<sub>3</sub>** становив 56,4%. Вихід сполуки **(D-AlaH)PbI<sub>3</sub>** становив 56,7%. Елементний аналіз сполуки **(L-AlaH)PbI<sub>3</sub>** C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>I<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>Pb, (Mr = 696,01 г/моль) розраховано: С, 5,18; Н, 1,45; N, 2,01%; встановлено: С, 5,21; Н, 1,47; N, 1,97%. Елементний аналіз для **(D-AlaH)PbI<sub>3</sub>** C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>I<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>Pb, (Mr = 696,01 г/моль) розраховано: С, 5,18; Н, 1,45; N, 2,01%; встановлено: С, 5,23; Н, 1,47; N, 2,04%.

Синтез гібридного перовськіту **His-PbI<sub>4</sub>**. PbI<sub>2</sub> (0,5 г, 1,08 ммоль) розчиняли в концентрованій HI (57%) кислоті і додавали L-гістидин (0,34 г, 2,16 ммоль). Після змішування реагентів відразу утворювався кристалічний осад червоного кольору. Кристали перовськіту були відфільтровані і висушені на повітрі. Вихід перовськіту становив 78,3%. Елементний аналіз **His-PbI<sub>4</sub>** C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>I<sub>4</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Pb·H<sub>2</sub>O, (Mr = 1031,09 г/моль) розраховано: C, 13,98; H, 2,00; N, 8,15%; встановлено: C, 13,68; H, 1,95; N, 8,05%.

Синтез гібридного перовськіту **His-PbBrI<sub>3</sub>**. суміш PbI<sub>2</sub> (0,15 г, 0,33 ммоль) і PbBr<sub>2</sub> (0,04 г, 0,11 ммоль) розчиняли в суміші концентрованих кислот HI (57%) і HBr (48%) у об'ємному співвідношенні кислот 3,5 : 1, відповідно. До отриманої суміші об'ємом 180 мкл додавали наважку L-гістидину (0,135 г, 0,87 ммоль). Після додавання L-гістидину відразу утворювалися кристали перовськіту червоного кольору. Кристали перовськіту були відфільтровані і висушені на повітрі. Вихід перовськіту становив 72,4%. Елементний аналіз **His-PbBrI<sub>3</sub>** C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>BrI<sub>3</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Pb, (Mr = 980,15 г/моль) розраховано: C, 14,71; H, 2,06; N, 8,57%; встановлено: C, 14,59; H, 2,01; N, 8,46%.

Синтез кристалів гібридного перовськіту **His-PbBr<sub>0,4</sub>I<sub>3,6</sub>**. Кристали цієї сполуки були отримані як незначний побічний продукт під час синтезу сполуки **His-PbBrI<sub>3</sub>**.

Синтез гібридного перовськіту **His-PbBr<sub>2</sub>I<sub>2</sub>**. Суміш PbI<sub>2</sub> (0,1 г, 0,22 ммоль) і PbBr<sub>2</sub> (0,08 г, 0,22 ммоль) розчиняли в суміші концентрованих кислот HI (57%) та HBr (48%) у об'ємному співвідношенні кислот 1,16 : 1, відповідно. До отриманої суміші об'ємом 160 мкл додавали наважку L-гістидину (0,135 г, 0,87 ммоль). Після додавання L-гістидину спостерігалось миттєве утворення кристалів перовськіту помаранчевого кольору. Кристали гібридного перовськіту були відфільтровані і висушені на повітрі. Вихід перовськіту становив 68,9%. Елементний аналіз **His-PbBr<sub>2</sub>I<sub>2</sub>** C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>I<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Pb, (Mr = 933,15 г/моль) розраховано: C, 15,45; H, 2,16; N, 9,01%; встановлено: C, 15,38; H, 2,04; N, 8,92%.

Синтез гібридного перовськіту **His-PbBr<sub>3</sub>I**. Суміш PbI<sub>2</sub> (0,05 г, 0,11 ммоль) і PbBr<sub>2</sub> (0,14 г, 0,38 ммоль) розчиняли в суміші концентрованих кислот HI (57%) та HBr

(48%) у об'ємному співвідношенні кислот 1:3, відповідно. До отриманої суміші об'ємом 160 мкл додавали наважку L-гістидину (0,152 г, 0,98 ммоль). Після додавання L-гістидину відразу відбувалось утворення кристалів перовськіту жовтого кольору. Вихід перовськіту становив 65,4%. Елементний аналіз **His-PbBr<sub>3</sub>I**  $C_{12}H_{20}Br_3IN_6O_4Pb$ , (Mr = 886,15 г/моль) розраховано: С, 16,27; Н, 2,28; N, 9,48%; встановлено: С, 16,19; Н, 2,09; N, 9,38%.

Синтез гібридного перовськіту **His-PbBr<sub>4</sub>**.  $PbBr_2$  (0,5 г, 1,36 ммоль) розчиняли в концентрованій  $HBr$  (48%) кислоті, а потім додавали L-гістидин (0,42 г, 2,72 ммоль). Після змішування реагентів відразу утворювались кристали перовськіту блідо-жовтого кольору. Вихід перовськіту становив 61,2%. Елементний аналіз **His-PbBr<sub>4</sub>**  $C_{12}H_{20}Br_4N_6O_4Pb$ , (Mr = 839,15 г/моль) розраховано: С, 17,18; Н, 2,40; N, 10,02%; встановлено: С, 17,03; Н, 2,24; N, 9,89%.

Синтез гібридного перовськіту **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**. Суміш  $PbBr_2$  (0,130 г, 0,354 ммоль) і L-проліну (0,041 г, 0,356 ммоль) розчиняли в концентрованій  $HBr$  (48%, 0,15 мл). Отриманий розчин охолоджували до 4 °С. Через кілька годин спостерігалось утворення безбарвних кристалів у вигляді блоків. Згідно з фазовим аналізом, отриманий зразок складається з перовськіту **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** (98,46 мас. %) з домішкою фази **Pro-PbBr<sub>3</sub>** (1,54 мас. %). Вихід перовськіту становив 73%.

Синтез гібридного перовськіту **Pro-PbBr<sub>3</sub>**. Суміш  $PbBr_2$  (1,000 г, 2,72 ммоль) і L-проліну (0,157 г, 1,36 ммоль) розчиняли в концентрованій  $HBr$  (48%, 0,7 мл). Отриманий розчин охолоджували до 10 °С. Утворення безбарвних кристалів спостерігалось через кілька годин. Вихід перовськіту становив 76%.

#### Синтез станумгалогенідних гібридних перовськітів на основі L-гістидину

Синтез **SnO·xH<sub>2</sub>O**.  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  (0,2 г, 0,89 ммоль) розчиняли в 1,5 мл дистильованої води з додаванням декількох крапель соляної кислоти ( $HCl$ ) для запобігання гідролізу, і суміш перемішували до повного розчинення. Потім до цього розчину додавали 280 мкл  $NH_3 \cdot H_2O$  (35% м/м), що призводило до утворення білого осаду  $SnO \cdot xH_2O$ . Отриманий розчин центрифугували при 12000 об/хв протягом 2

хвилин, щоб відокремити  $\text{SnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  від маточного розчину. Осад, що утворився, промивали спочатку водою, а потім метанолом. Після кожного промивання розчин знову центрифугували при 12000 об/хв протягом 2 хвилин. Потім осад  $\text{SnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  сушили при  $30^\circ\text{C}$  протягом 5 хвилин.

Синтез гібридних перовськітів серії  $(\text{L-HisH})_2\text{SnBr}_x\text{I}_{4-x}$ .  $\text{SnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  переносили в агатову ступку, після чого додавали 0,3 г (1,93 ммоль) порошку L-гістидину. Обидва порошки ретельно змішували, розтираючи їх в агатовій ступці протягом 10 хвилин, і переносили в пробірку. Для синтезу **His-SnBr<sub>4</sub>**, **His-SnBr<sub>3,37</sub>**, **His-SnBr<sub>1,7</sub>**, **His-SnBr<sub>0,56</sub>**, **His-SnBr<sub>0,44</sub>** і **His-SnI<sub>4</sub>** використовували 700 мкл концентрованої HI (57% для **His-SnI<sub>4</sub>**), концентрованої HBr (48% для **His-SnBr<sub>4</sub>**) або їх суміші ( $V(\text{HI}) : V(\text{HBr}) = 1 : 4$  для **His-SnBr<sub>3,37</sub>**, 1,12 : 1 для **His-SnBr<sub>1,7</sub>**, 3,15 : 1 для **His-SnBr<sub>0,56</sub>**, 2,48 : 1 для **His-SnBr<sub>0,44</sub>**). Отримані розчини кислот поступово додавали по краплях до суміші  $\text{SnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  та L-гістидину до їх повного розчинення. У випадку **His-SnBr<sub>1,7</sub>**, **His-SnBr<sub>0,56</sub>**, **His-SnBr<sub>0,44</sub>** та **His-SnI<sub>4</sub>** розчини витримували при  $4^\circ\text{C}$  протягом 1 години, до повного осадження кристалів перовськітів, колір яких змінювався від червоного (**His-SnBr<sub>1,7</sub>**) до чорного (**His-SnI<sub>4</sub>**). У випадку **His-SnBr<sub>4</sub>** і **His-SnBr<sub>3,37</sub>** отримані розчини також витримували при  $4^\circ\text{C}$ , але протягом 5 днів. Впродовж цього часу відбувалось утворення помаранчевих кристалів перовськіту **His-SnBr<sub>3,37</sub>** або світло-жовтих кристалів перовськіту **His-SnBr<sub>4</sub>**.

Елементний аналіз та вихід продукту: **His-SnBr<sub>4</sub>**: Розрахунок для  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Br}_4\text{N}_6\text{O}_4\text{Sn}$  ( $M_r = 750,67$  г/моль): C, 19,20; H, 2,69; N, 11,20%. Знайдено: C, 19,01; H, 2,57; N, 10,95%. Вихід перовськіту становив 67,4%. **His-SnBr<sub>3,37</sub>**: Розрахунок для  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Br}_{3,37}\text{I}_{0,63}\text{N}_6\text{O}_4\text{Sn}$  ( $M_r = 780,16$  г/моль): C, 18,47; H, 2,58; N, 10,77%. Знайдено: C, 18,25; H, 2,37; N, 10,41%. Вихід перовськіту становив 71,2%. **His-SnBr<sub>1,7</sub>**: Розрахунок для  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Br}_{1,7}\text{I}_{2,3}\text{N}_6\text{O}_4\text{Sn}$  ( $M_r = 858,75$  г/моль): C, 16,78; H, 2,35; N, 9,79%. Знайдено: C, 16,42; H, 2,14; N, 9,47%. Вихід перовськіту становив 75,8%. **His-SnBr<sub>0,56</sub>**: Розрахунок для  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Br}_{0,56}\text{I}_{3,44}\text{N}_6\text{O}_4\text{Sn}$  ( $M_r = 912,55$  г/моль): C, 15,8; H, 2,21; N, 9,21%. Знайдено: C, 15,63; H, 2,03; N, 8,93%. Вихід перовськіту становив 78,3%. **His-SnBr<sub>0,44</sub>**:

Розрахунок для  $C_{12}H_{20}Br_{0,44}I_{3,56}N_6O_4Sn$  ( $M_r = 917,95$  г/моль): C, 15,70; H, 2,20; N, 9,61%. Знайдено: C, 15,57; H, 1,98; N, 8,87%. Вихід перовськіту становив 79,4%. **His-SnI<sub>4</sub>**: Розрахунок для  $C_{12}H_{21}I_4N_6O_{4,5}Sn$  ( $M_r = 947,64$  г/моль): C, 15,21; H, 2,23; N, 8,87%. Знайдено: C, 14,95; H, 2,05; N, 8,64%. Вихід перовськіту становив 83,2 %

## 2.2. Методи досліджень гібридних перовськітів

**Монокристална рентгенівська дифракція.** Дані інтенсивності для гібридних перовськітів були отримані на дифрактометрі Xcalibur, Eos з використанням Mo-K $\alpha$  випромінювання ( $\lambda = 0,71073$  Å), та на дифрактометрі XtaLAB Synergy, Dualflex, НуРіх з використанням Cu-K $\alpha$  випромінювання ( $\lambda = 1,54184$  Å). Визначення елементарної комірки та інтеграцію даних було проведено за допомогою програмного пакета CrysAlisPro від Oxford Diffraction. Кожна структура була вирішена за допомогою програми SHELXT<sup>131</sup> з використанням методу внутрішнього фазування, та уточнена за допомогою методу найменших квадратів, використовуючи програму SHELX<sup>131</sup>. Атоми водню були розміщені геометрично на ідеалізованих позиціях. Низькі значення параметрів Флека свідчать про гомохіральність досліджуваних сполук. Абсолютна конфігурація хірального катіона узгоджується з відомою абсолютною конфігурацією вихідного реагенту. Для візуалізації кристалічних структур було використано програмні пакети Diamond 3.2<sup>132</sup> та Olex2<sup>133</sup>. Основні кристалографічні параметри та умови проведення рентгеноструктурних експериментів наведено в таблицях, розміщених в Додатку А.

**Порошкова рентгенівська дифракція.** Порошкові дифрактограми полікристалічних зразків гібридних перовськітів були записані за кімнатної температури на дифрактометрі Benchtop Rigaku Miniflex 600 з використанням випромінювання Cu-K $\alpha$  (діапазон 5 – 50°, крок 0,01°), на порошковому дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 з використанням випромінювання Cu-K $\alpha$  (діапазон 5 – 50°, крок 0,05°) або на порошковому дифрактометрі Bruker D8 з використанням випромінювання Cu-K $\alpha$  (діапазон 4 – 50°, крок 0,01605°).

**Індексування порошкових дифрактограм.** Індексування порошкових дифрактограм проводили за допомогою N-TREOR09<sup>134</sup>, вбудованого в графічний інтерфейс EXPO2014<sup>135</sup>.

**Аналіз поверхні Гіршфельда.** Пакет CrystalExplorer 17.5<sup>136</sup> було використано для створення та відображення тривимірних поверхонь Гіршфельда<sup>137</sup>, а також двовимірних «графіків відбитків пальців»<sup>138</sup>. Оскільки на кристалічну упаковку значною мірою впливають Ван-дер-Ваальсові взаємодії, ці графіки є цінними для ідентифікації міжмолекулярних взаємодій в кристалічній решітці. 2D «діаграми відбитків пальців» відображалися в діапазоні 0,4 – 3,0 Å, включаючи взаємні контакти.

**Термогравіметричний аналіз (ТГА).** ТГА проводили за допомогою аналізатора Setsys TG-DTA 16 (Setaram Inc.). Зразок гібридного перовськіту поміщали в алюмінієвий тигель і нагрівали зі швидкістю 10 К/хв від 295 К до 625 К у потоці аргону для зразків **L-AlaPbI<sub>3</sub>**, **L-AlaPbBr<sub>3</sub>**, **D-AlaPbI<sub>3</sub>** та **D-AlaPbBr<sub>3</sub>** або у потоці азоту для зразків **His-PbI<sub>4</sub>**, **His-PbBrI<sub>3</sub>**, **His-PbBr<sub>2</sub>I<sub>2</sub>**, **His-PbBr<sub>3</sub>I** та **His-PbBr<sub>4</sub>**.

**Диференційна скануюча калориметрія (ДСК).** ДСК вимірювання проводили за допомогою Linkam DSC 600. ДСК профілі для сполук **L-AlaPbI<sub>3</sub>** та **L-AlaPbBr<sub>3</sub>** було отримано зі швидкістю нагрівання/охолодження 20 К/хв. Перед кожним експериментом камеру кріостату продували сухим азотом протягом 5 хвилин.

**Елементний аналіз.** Елементні аналіз проводився методом спалювання за допомогою автоматичного елементного аналізатора Vario Micro Cube (Elemental) CHNOS.

**Спектроскопія кругового дихроїзму.** Спектри КД записували на спектрометрі Jasco J-1500 при кімнатній температурі в діапазоні 200 – 450 нм з кроком 0,2 нм. Порошок гібридного перовськіту **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** наносили обережним розтиранням на кварцовому субстраті.

**Електронна спектроскопія.** Електронні спектри записували на спектрофотометрі Varian Cary 50 UV-vis в діапазоні довжин хвиль 200 – 800 нм в режимі пропускання з

використанням порошків гібридних перовськітів, нанесених на кварцову підкладку, або на спектрометрі Shimadzu RF-6000 в діапазоні довжин хвиль 200 – 900 нм.

**Фотолюмінесценція.** Спектри ФЛ порошкових зразків реєстрували за допомогою флуоресцентного спектрометра Shimadzu RF-6000 або флуоресцентного спектрометра PerkinElmer LS 55. Контроль температури в температурнозалежних вимірюваннях здійснювали за допомогою кріостата Linkam DSC600.

**Отримання фотодетектора та дослідження його вольт-амперних характеристик.**

Для виготовлення фотодетектора скло ІТО розміром 1,1 см × 2,4 см ретельно механічно очищували з використанням детергенту, а потім додатково ультразвукували в дистильованій воді протягом 10 хв. Далі фрагмент скла поміщувався в сушильну шафу при температурі 30 °С на 20 хвилин. На наступному етапі виготовлення фотодетектора, на сухе ІТО скло накладали ізоляційну стрічку, залишаючи незакритою ділянку ІТО скла розміром 1,1 см × 0,25 см для подальшого травлення. Порошок цинку наносили на відкриту ділянку, повністю покриваючи її. Потім по краплях протягом 10 секунд додавали 0,1 мл суміші HCl/H<sub>2</sub>O (1:1 об./об.). Витравлювання проводили протягом 1 хвилини. Продукти реакції змивали дистильованою водою. Витравлене електропровідне скло сушили протягом 10 хвилин при температурі 30 °С. Після витравлювання на незакритій ділянці спостерігалось повне видалення провідного шару ІТО, що підтверджувалось відсутністю струму між двома електродами токопровідного скла. На третьому етапі виготовлення фотодетектору на витравлене електропровідне скло наклеювали клейку стрічку, залишаючи незакритою частину електропровідного шару по обидва боки від ізолюючого проміжку. Потім на попередньо підготовлене електропровідне скло був нанесений полікристалічний гібридний перовскіт загального складу (L-HisH)<sub>2</sub>SnI<sub>4</sub>. Отриманий фотодетектор прогрівали при 60 °С протягом 20 хвилин. Висушений фотодетектор використовували для подальших вимірювань. Джерелом світла слугувала ксенонова дугова лампа потужністю 150 Вт, а також світлодіод білого світла з потужністю 0,8 мВт/см<sup>2</sup>. Визначення характеристик фотоприймача

проводили за допомогою автоматизованої установки, яка включала в себе Keithley 2401 SourceMeter з використанням програмного забезпечення I–V з відкритим вихідним кодом, розробленого Майклом Д. Кельзенбергом<sup>139</sup>.

### РОЗДІЛ 3. ПЛЮМБУМГАЛОГЕНІДНІ ГІБРИДНІ ПЕРОВСЬКІТИ НА ОСНОВІ (D ТА L)-АЛАНІНУ

У даному розділі описано синтез та дослідження кристалічної структури, фазових переходів, спектроскопічні дослідження плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів на основі (D- або L)-аланіну загальної формули (D- або L-)AlaPbHal<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O<sup>140</sup>.

#### 3.1. Кристалічні структури плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів на основі (D та L)- $\alpha$ -аланіну

Кристалічні структури гібридних перовськітів **D-AlaPbBr<sub>3</sub>**, **L-AlaPbBr<sub>3</sub>**, **D-AlaPbI<sub>3</sub>** та **L-AlaPbI<sub>3</sub>** були встановлені при 298 K, використовуючи метод монокристалічної рентгенівської дифракції. Після уточнення кристалічної структури значення параметрів Флека для всіх чотирьох сполук були досить низькими. Це підтверджує той факт, що для отримання хіральных перовськітів дійсно використовувалися енантіомерні амінокислоти. Структурний аналіз показав, що дані сполуки є ізоструктурними. Вони кристалізуються в просторовій групі *C*<sub>2</sub> моноклінної сингонії з близькими значеннями параметрів елементарної комірки для бромідних та йодидних перовськітів. Тому, як приклад, далі ми будемо описувати лише кристалічну структуру сполуки **L-AlaPbBr<sub>3</sub>**. Фрагмент кристалічної структури для даної сполуки наведений на Рис. 3.1. Шість бромідів координуються до центрального йону Pb<sup>2+</sup>, утворюючи дещо викривлений плюмбумбромідний октаедр PbBr<sub>6</sub>. Довжини зв'язків Pb–Br всередині даного октаедра змінюються в діапазоні від 2,9713(19) до 3,0617(18) Å. Було встановлено, що значення кутів Pb–Br–Pb дещо відхиляються від ідеальних значень. Величина кута *транс*-Pb–Br–Pb вздовж осі *b* становить 172,62°, що дещо відрізняється від ідеального значення 180°. Величини кутів *цис*-Br–Pb–Br в плюмбумбромідному октаедрі знаходиться в межах 84,93(5)° і 98,60(5)°, в той час як величини кутів *транс*-Br–Pb–Br в плюмбумбромідному октаедрі знаходяться в межах 172,24(5)° і 176,13(7)°.

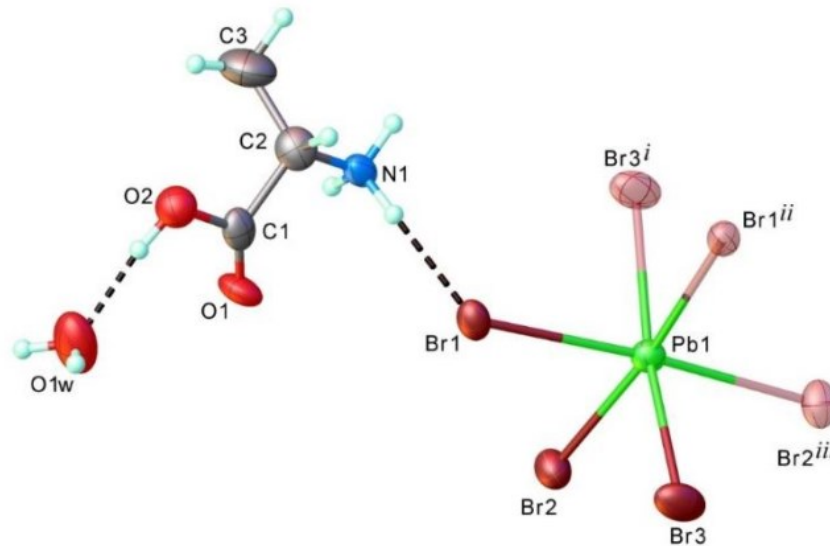


Рис. 3.1. Фрагмент кристалічної структури гібридного перовськіту **L-AlaPbBr<sub>3</sub>**, на якому показано нумерацію атомів. Параметри атомного зсуву показані з ймовірністю 50 %. Атоми, отримані за допомогою операцій симетрії, зображені напівпрозорими. Коди симетрії: i)  $x, y - 1, z$ ; ii)  $1 - x, y, 1 - z$ ; iii)  $1 - x, y, -z$ .

Параметр октаедричного спотворення  $\Sigma = \sum_{i=1}^{12} |\varphi_i - 90|$  (де  $\varphi_i$  – величини кутів *цис*-Hal-Pb-Hal навколо центрального атому металу металгалогенідного октаедру), який часто використовується для кількісної оцінки величини викривлення октаедрів,<sup>118</sup> для даної сполуки становить  $36,24^\circ$ . Два інші параметри спотворення  $\Delta = (1/6) \sum_{i=1}^6 (d_i - d_{\text{сеп}})^2 / d_{\text{сеп}}^2$  та  $\sigma^2 = \sum_{i=1}^{12} (\theta_i - 90)^2 / 11$  (де  $d_i$  відповідає довжинам шістьох зв'язків Pb-Hal,  $d_{\text{сеп}}$  – середнє арифметичне значення довжин шістьох зв'язків Pb-Hal,  $\theta_i$  – величини кутів *цис*-Hal-Pb-Hal навколо центрального атому металу металгалогенідного октаедру) також дають змогу кількісно оцінити викривлення металгалогенідних октаедрів по відношенню до ідеального, невикривленого октаедру. Розраховані значення  $\Delta$  та  $\sigma^2$  для плюмбумбромідних октаедрів даного гібридного перовськіту становлять  $3,23 \cdot 10^{-4}$  і  $15,48 (^\circ)^2$ , відповідно. Всі три значення  $\Sigma$ ,  $\Delta$  та  $\sigma^2$  знаходяться в межах очікуваних значень, характерних для плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів типу  $\langle 100 \rangle$ .<sup>73</sup> На Рис. 3.2 наведено зображення фрагменту кристалічної структури гібридного перовськіту **L-AlaPbBr<sub>3</sub>**.

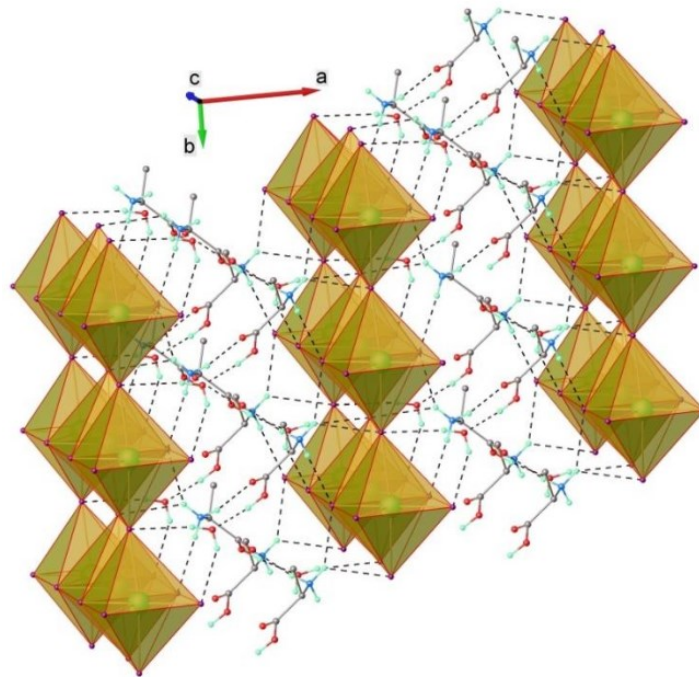


Рис. 3.2. Фрагмент кристалічної структури перовськіту **L-AlaPbBr<sub>3</sub>**.

Відповідно до монокристалного рентгеноструктурного аналізу кристалічна структура даного гібридного перовськіту складається з аніонних «неорганічних шарів» загальної формули  $[\text{PbBr}_{4/2}\text{Br}_{2/2}]_{\infty}^{-}$  ( $\text{Br}_{4/2}^{-}$  відповідає чотирьом екваторіальним атомам бромю, що беруть участь у сполученні плюмбумбромідних октаедрів ребрами,  $\text{Br}_{2/2}^{-}$  відповідає двом атомам бромю, що беруть участь у сполученні плюмбумбромідних октаедрів вершинами), та «органічних шарів», до складу яких входять катіони протонованої амінокислоти  $\text{L-AlaH}^{+}$  і ко-кристалізовані молекули води у співвідношенні 1:1:1. Всередині «неорганічного шару» сусідні плюмбумбромідні октаедри  $[\text{PbBr}_{4/2}\text{Br}_{2/2}]$  сполучаються між собою як ребрами, через екваторіальні атоми  $\text{Br}_{4/2}$  вздовж осі  $c$ , так і вершинами, через аксіальні атоми  $\text{Br}_{2/2}$  вздовж осі  $b$ . Таким чином, всі атоми бромю беруть участь у зв'язуванні сусідніх центрів. Відстань  $\text{Pb}^{2+}\cdots\text{Pb}^{2+}$  вздовж кристалографічного напрямку  $c$  може набувати значення 4,303(2) і 4,494(2) Å, що свідчить про невелике зміщення катіонів  $\text{Pb}^{2+}$  відносно геометричного центру плюмбумбромідних октаедрів вздовж даного кристалографічного напрямку. Водночас, відстань  $\text{Pb}^{2+}\cdots\text{Pb}^{2+}$  вздовж

кристалографічного напрямку  $b$  є сталою і становить 6,090(1) Å. Подальший аналіз кристалічної структури показав, що аніонні «неорганічні шари» перовськіту розділені катіонними «органічними шарами» (Рис. 3.2). Найкоротша відстань між атомами плумбуму двох сусідніх неорганічних шарів становить 11,3347(19) Å. Головну роль у взаємодії між неорганічними та органічними шарами, а також у взаємодії всередині органічних шарів відіграють водневі зв'язки N-H...Br, N-H...O, O-H...Br і O-H...O (Табл. 3.1). Як наслідок кристалічна структура даного перовськіту може бути представлена у вигляді тривимірної супрамолекулярної системи, як зображено на Рис. 3.2.

Табл. 3.1. Параметри водневих зв'язків в перовськіті **L-AlaPbBr<sub>3</sub>**

D-H...A	D-H, Å	H...A, Å	D...A, Å	∠DHA, °	Коди симетрії для А
N1-H...Br1	0,89	2,65	3,395(14)	142	<sup>1</sup> $+x, -1 + y, +z$
N1-H...Br3	0,89	2,98	3,564(13)	125	<sup>2</sup> $1 - x, -1 + y, 1 - z$
N1-H...O1	0,89	1,98	2,833(18)	159	<sup>3</sup> $3/2 - x, -1/2 + y, 1 - z$
N1-H...Br1	0,89	2,46	3,320(14)	163	
O1 <sub>w</sub> -H...Br2	0,86	2,60	3,384(15)	152	<sup>4</sup> $3/2 - x, 1/2 + y, 1 - z$
O1 <sub>w</sub> -H...Br3	0,87	2,63	3,475(14)	166	<sup>3</sup> $3/2 - x, -1/2 + y, 1 - z$
O2 <sub>B</sub> -H...O1 <sub>w</sub>	0,87	1,75	2,61(3)	171	
O2 <sub>A</sub> -H...O1 <sub>w</sub>	0,86	1,75	2,61(3)	174	

Двовимірні неорганічні шари даної серії гібридних перовськітів загальної формули  $[\text{PbHal}_{4/2}\text{Hal}_{2/2}]_{\infty}^{-}$  ніколи раніше не зустрічались серед гібридних перовськітів. Хоча відомі приклади гібридних перовськітів на основі вісмуту(III), в яких два октаедри  $\text{BiCl}_6$  з'єднуються між собою ребрами через екваторіальні атоми хлору і утворюють димерні будівельні блоки, які в подальшому об'єднуються між собою вершинами через аксіальні атоми хлору, утворюючи нескінченний одновимірний неорганічний ланцюг  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_7]_{\infty}^{-}$ .<sup>141</sup>

### 3.2. Фазові переходи тверде тіло - рідина в плюмбумгалогенідних гібридних перовськітах на основі (D та L)-аланіну

Встановлено, що всі чотири сполуки плавляться за унікально низьких температур з утворенням рідкої фази. Плавлення відбувається в діапазоні від 400 К для плюмбумйодидних перовськітів до 420 К для плюмбумбромідних гібридних перовськітів на основі  $\alpha$ -аланіну. Наприклад, для відомого з літератури гібридного перовськіту складу (1Me-ha)PbI<sub>4</sub> (1-Me-ha = 1-метил-1-гексиламоній) плавлення спостерігається при 443 К.<sup>142</sup> Для інших 2D плюмбумйодидних гібридних перовськітів плавлення відбувається в температурному діапазоні 473–533 °С,<sup>142</sup> що є значно вищим, ніж у плюмбумгалогенідних гібридних перовськітах на основі  $\alpha$ -аланіну. Метод ДСК використовувався для характеристики процесу плавлення в зразках порошків гібридних перовськітів **L-AlaPbBr<sub>3</sub>** та **L-AlaPbI<sub>3</sub>** (Рис. 3.3(а, б)). На кривій ДСК гібридного перовськіту **L-AlaPbI<sub>3</sub>**, ендотермічний пік, що характеризує процес плавлення, спостерігається при 400 К в режимі нагрівання ( $\Delta H = 8,1$  кДж моль<sup>-1</sup>;  $\Delta S = 20,3$  Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>).

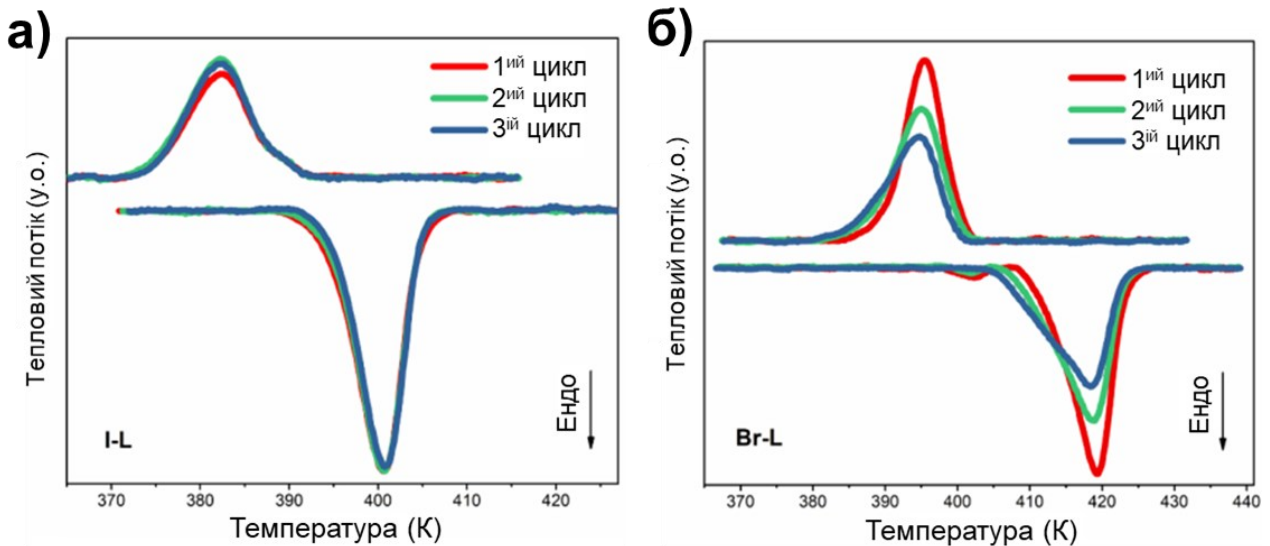


Рис. 3.3. Криві ДСК гібридних перовськітів **L-AlaPbI<sub>3</sub>** (а) та **L-AlaPbBr<sub>3</sub>** (б). Ендотермічний і екзотермічний піки на кривих ДСК відносяться до плавлення та кристалізації перовськіту, відповідно. Вимірювання були проведені при швидкості нагрівання/охолодження 20 К/хв.

В режимі охолодження екзотермічний пік спостерігається при 382 К ( $\Delta H = -5,1$  кДж моль<sup>-1</sup>;  $\Delta S = -13,2$  Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>), що відповідає фазовому переходу рідина – тверде тіло. Варто зазначити, що значення ентальпії і ентропії оборотного фазового переходу залишається сталим в наступних циклах плавлення/кристалізації. Таким чином, фазовий перехід в перовськіті **L-AlaPbI<sub>3</sub>** є відтворюваним. З іншого боку, для гібридного перовськіту **L-AlaPbBr<sub>3</sub>**, значення ентальпії та ентропії фазового переходу зменшуються в кожному наступному циклі плавлення/кристалізації поряд зі зменшенням температури фазового переходу на ~0,5 К у кожному наступному циклі (Рис. 3.3б). В режимі нагрівання, ендотермічний фазовий перехід тверде тіло – рідина для перовськіту **L-AlaPbBr<sub>3</sub>** спостерігається при 419 К ( $\Delta H = 7,1$  кДж моль<sup>-1</sup>;  $\Delta S = 17,0$  Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> в першому циклі;  $\Delta H = 6,5$  кДж моль<sup>-1</sup>;  $\Delta S = 15,5$  Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> в третьому циклі). В режимі охолодження, екзотермічний фазовий перехід рідина – тверде тіло спостерігається при 395 К ( $\Delta H = -5,8$  кДж моль<sup>-1</sup>;  $\Delta S = -14,7$  Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> в першому циклі;  $\Delta H = -4,1$  кДж моль<sup>-1</sup>;  $\Delta S = -10,3$  Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> в третьому циклі). Різниця в температурі плавлення для бромідних і йодидних перовськітів зумовлена зміною в силі водневого зв'язку між органічними та неорганічними шарами. Термічна стійкість йодидних перовськітів можливо зумовлена їх нижчою температурою плавлення. Це може відігравати суттєву роль, коли перовскіт знаходиться в розплавленому стані. Крім того, у рідкій фазі перовськіту гідробромідна кислота може легше випаровуватись порівняно з йодидною кислотою, і чим вища температура, тим швидше компоненти будуть випаровуватись з розплаву.

### 3.3. Термічний аналіз плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів на основі (D та L)- $\alpha$ -аланіну

Для дослідження термічної стабільності перовськітів **L-AlaPbBr<sub>3</sub>**, **D-AlaPbBr<sub>3</sub>**, **L-AlaPbI<sub>3</sub>** і **D-AlaPbBr<sub>3</sub>** (Рис. 3.4 (а, б)) нами було проведено термогравіметричний аналіз в інертній атмосфері (аргон).

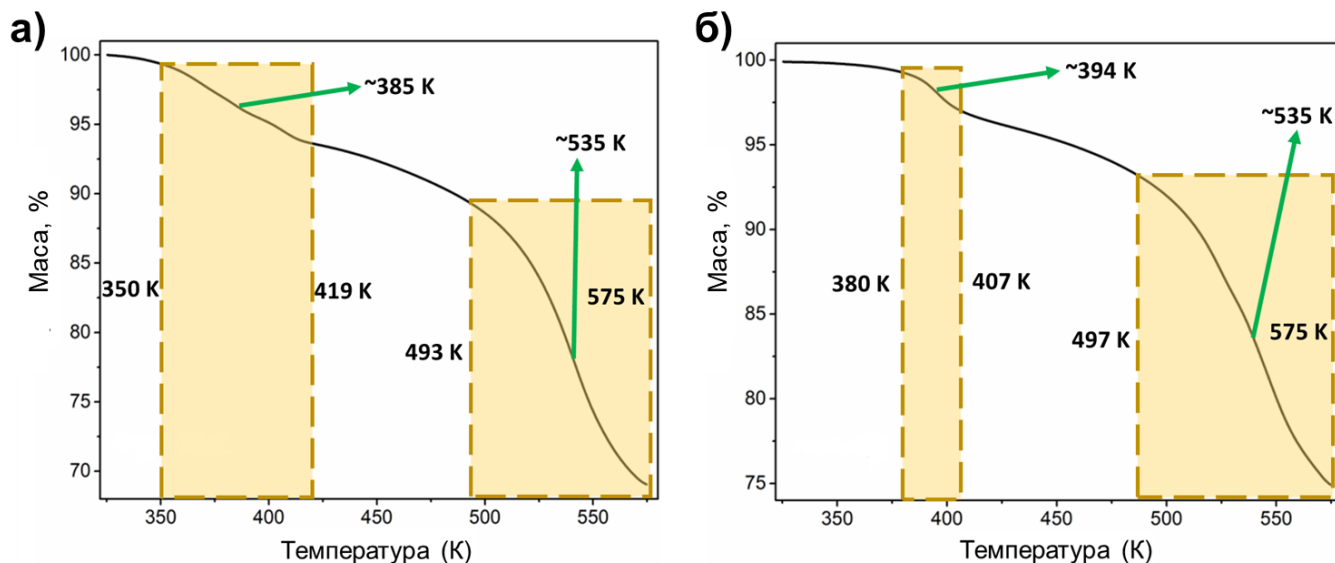


Рис. 3.4. Температурні залежності втрати маси досліджуваних гібридних перовскітів **L-AlaPbBr<sub>3</sub>** (а) and **L-AlaPbI<sub>3</sub>** (б).

Відповідно до термогравіметричних досліджень, всі чотири перовскіти зазнають двоетапної втрати маси з 340 К до 600 К. Середина першого етапу втрати маси знаходиться при 398 К для бромідного перовскіту і при 391 К для йодидного перовскіту. Втрата маси на даному етапі пов'язана з плавленням перовскіту, що супроводжується втратою ко-кристалізованих молекул води і відповідної галогеноводневої кислоти (HBr або HI). Другий етап втрати маси спостерігається при 540 К для бромідного перовскіту і при 548 К для йодидного перовскіту, що відповідає видаленню молекул  $\alpha$ -аланіну (температура плавлення і одночасної сублімації чистого  $\alpha$ -аланіну становить 531 К) зі структури перовскіту і його повним руйнуванням. Температури розкладу для всіх чотирьох сполук знаходяться в межах очікуваного діапазону для шаруватих органічно-неорганічних галогенідних перовскітів.<sup>143,144</sup>

Наскільки відомо, найнижча температура плавлення ( $\sim 100$  °C) спостерігається для гібридних перовскітів на основі заміщеного органічного катіону 1-алкіл-3-метилімідазолію.<sup>145</sup> Хоча, до цього були публікації щодо синтезу гібридних перовскітів на основі Ge, Sn і Pb, що зазнавали плавлення ( $\sim 170$ - $261$  °C) і при цьому

не розкладались.<sup>143,146–148</sup> Процес плавлення може ефективно застосовуватися для виготовлення тонких плівок перовськітів для застосування в галузі фотовольтаїки.<sup>142,148</sup> При цьому не потрібне використання розчинника для виготовлення тонких плівок, що робить можливим однокрокову енкапсуляцію фотовольтаїчного елемента.<sup>147</sup>

### 3.4. Електронні спектри плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів на основі (*D* та *L*)- $\alpha$ -аланіну

Як відомо, на оптичні властивості гібридного перовськіту сильно впливає тип галогену, що входить до його складу. На Рис. 3.5 наведено зображення кристалів гібридних перовськітів **L-AlaPbBr<sub>3</sub>** та **L-AlaPbI<sub>3</sub>**, які мають білий та помаранчевий колір відповідно. Це є типовим для двовимірних гібридних перовськітів з цими галогенами. Спектри оптичного поглинання мікрочасточкових зразків гібридних перовськітів, отримані за кімнатної температури, демонструють сильний вплив плавлення перовськітів на їхні спектральні характеристики (Рис. 3.5).

Край поглинання для гібридного перовськіту **L-AlaPbBr<sub>3</sub>** спостерігається при 415 нм, в той час як для гібридного перовськіту **L-AlaPbI<sub>3</sub>** край поглинання спостерігається при 517 нм. Що важливо, після плавлення і подальшої кристалізації перовськітів край поглинання зсувається в червону область і спостерігається при 421 нм для бромідного перовськіту і при 537 нм для йодидного перовськіту. Ширини заборонених зон гібридних перовськітів були знайдені з використанням методу Тауца (графіки Тауца наведені у вставці).<sup>149</sup> Відповідно до графіків Тауца, плюмбумгалогенідні гібридні перовськіти на основі аланіну є напівпровідниками з шириною забороненої зони 3,12 еВ для бромідного перовськіту і 2,48 еВ для йодидного перовськіту. Після першого циклу плавлення/кристалізації, ширини заборонених зон зміщуються батохромно і спостерігаються при 2,97 еВ (зміна на ~5% в порівнянні з вихідною сполукою) для бромідного перовськіту і при 2,33 еВ (зміна на ~6% в порівнянні з вихідною сполукою) для йодидного перовськіту.

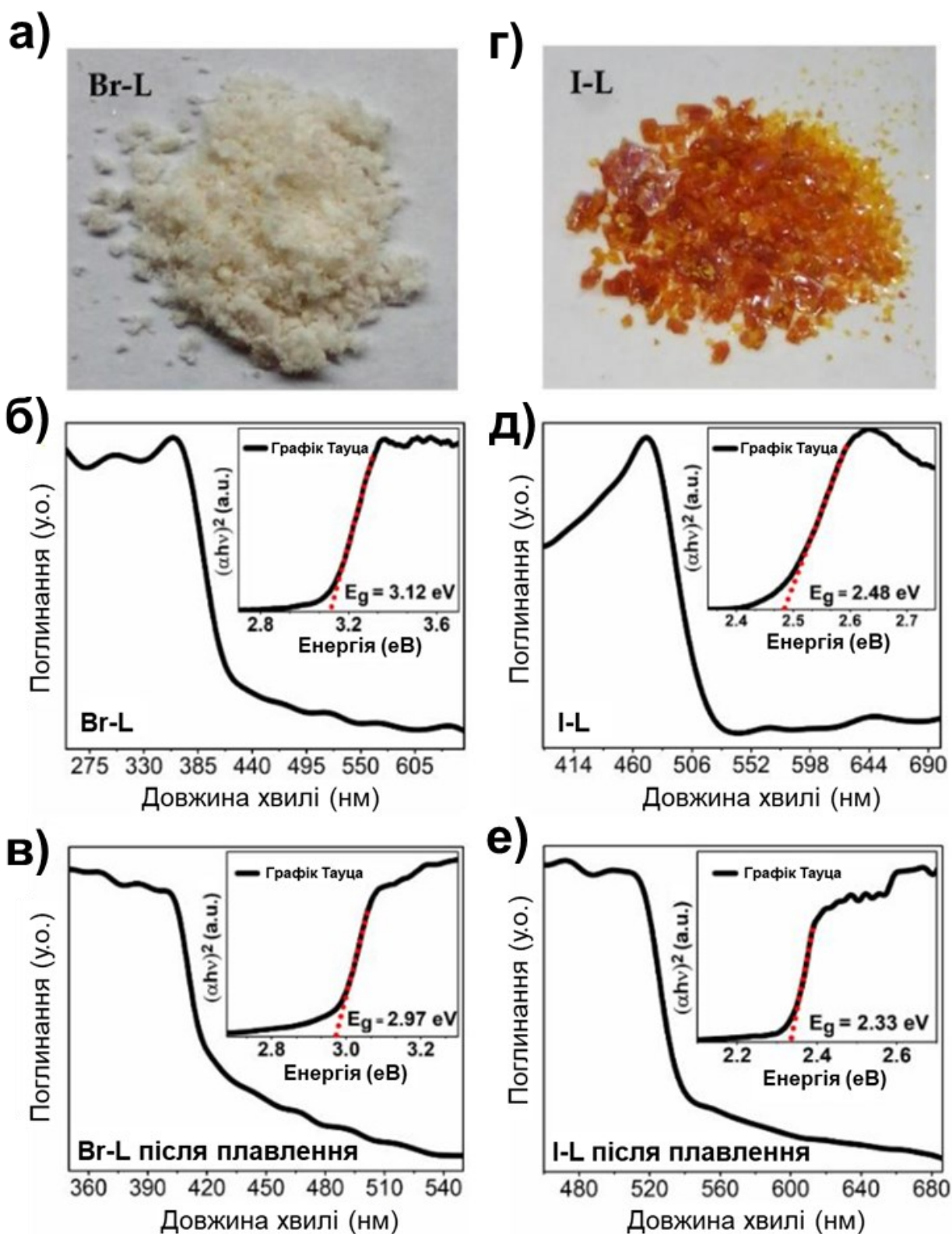


Рис. 3.5. Зображення кристалів перовськітів  $L\text{-AlaPbBr}_3$  (а),  $L\text{-AlaPbI}_3$  (г) і УФ-спектри з графіками Тауца для перовськітів  $L\text{-AlaPbBr}_3$  (б),  $L\text{-AlaPbBr}_3$  після плавлення (в),  $L\text{-AlaPbI}_3$  (д),  $L\text{-AlaPbI}_3$  після плавлення (е).

Такі зміни в ширині забороненої зони після плавлення потрібно розглядати з обережністю, оскільки часткове розкладання сполук може давати внесок до змін, що спостерігаються. Відповідно до експериментальних даних, оптичні властивості запропонованих перовськітів відповідають загальній тенденції впливу галогеніду на ширину забороненої зони. Для плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів на основі  $\alpha$ -аланіну спостерігається зсув краю поглинання в червону область при переході від броміду до йодиду.<sup>150</sup>

### 3.5. Фотолюмінесценція плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів на основі (D та L)- $\alpha$ -аланіну

Гібридні перовськіти широко відомі завдяки своїм фотолюмінісцентним властивостям. Спектри збудження та емісії для порошкових зразків перовськітів **L-AlaPbBr<sub>3</sub>** і **L-AlaPbI<sub>3</sub>** були записані за кімнатної температури (Рис. 3.6). Спектри емісії були записані при довжині хвилі збуджуючого випромінювання 250 нм для бромідного перовськіту і при довжині хвилі збуджуючого випромінювання 350 нм для йодидного перовськіту. Гібридні перовськіти широко відомі завдяки своїм фотолюмінісцентним властивостям.

Спектри збудження були записані при 527 нм для **L-AlaPbBr<sub>3</sub>** і при 528 нм для **L-AlaPbI<sub>3</sub>**. Для гібридного перовськіту **L-AlaPbBr<sub>3</sub>** широкосмугова емісія спостерігалася в діапазоні довжин хвиль від 380 нм до 640 нм, водночас для гібридного перовськіту **L-AlaPbI<sub>3</sub>** спостерігався вузький пік в діапазоні довжин хвиль від 480 нм до 640 нм (з максимумом при 528 нм). Спектри збудження були записані в спектральному діапазоні від 200 нм до 475 нм. На спектрах збудження не спостерігаються будь-яких характеристичних піків і їх інтенсивність поступово спадає при зростанні довжини хвилі збудження. Це добре узгоджується зі спектрами УФ: обидві сполуки інтенсивно поглинають в УФ діапазоні; ширина забороненої зони зсунута в червону область для сполуки **L-AlaPbI<sub>3</sub>** в порівнянні зі сполукою **L-AlaPbBr<sub>3</sub>**, що також проявляється в невеликому зсуві спектру збудження.

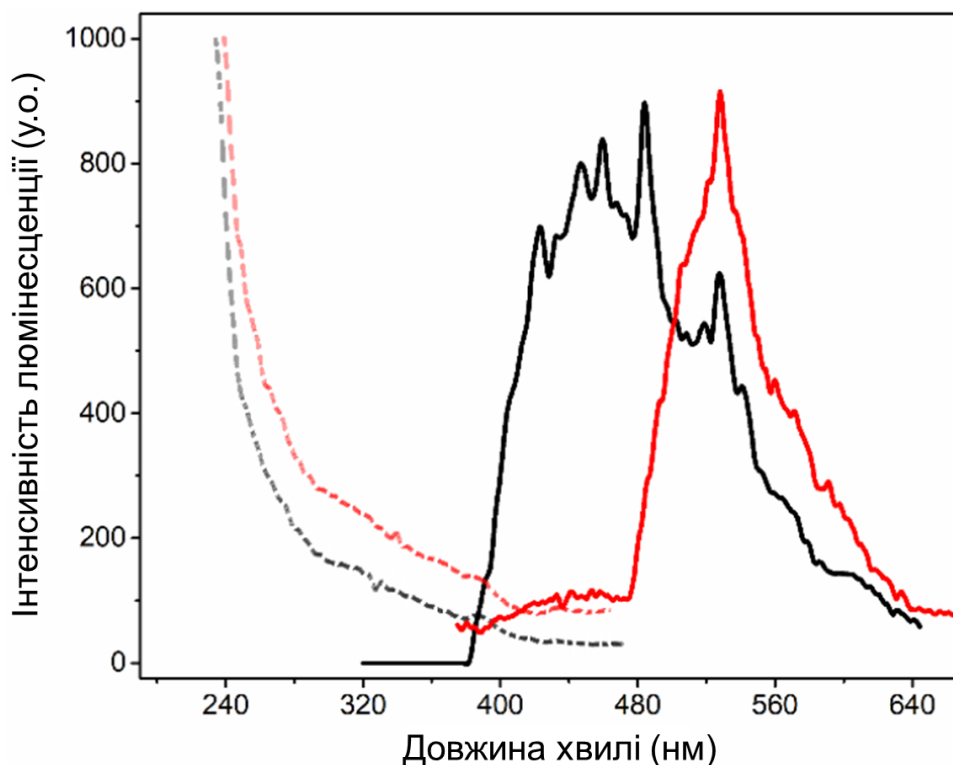


Рис. 3.6. (праворуч) Спектри фотолюмінесценції **L-AlaPbBr<sub>3</sub>** (чорна лінія) та **L-AlaPbI<sub>3</sub>** (червона лінія). (Ліворуч) Спектри збудження **L-AlaPbBr<sub>3</sub>** (чорна пунктирна лінія) та **L-AlaPbI<sub>3</sub>** (червона пунктирна лінія).

Дані експерименти підтверджують перспективність перовськітів на основі  $\alpha$ -аланіну як фотолюмінісцентних матеріалів.

### 3.6. Висновки до Розділу 3

Показано, що найпростіша хіральна амінокислота  $\alpha$ -аланін придатна для створення хіральних двовимірних (2D) шаруватих плумбумгалогенідних перовськітів. Використання  $\alpha$ -аланіну дозволяє отримати шаруваті гібридні перовськіти, що характеризуються незвичайним структурним мотивом аніонного неорганічного каркасу. Встановлено, що всі отримані гібридні перовськіти на основі  $\alpha$ -аланіну зазнають оборотного фазового переходу, що супроводжується плавленням/кристалізацією перовськітів за незвичайно низьких температур. Продемонстровано, що  $\alpha$ -аланін є придатним для створення широкозонних

напівпровідників. Встановлено, що плюмбумбромідні та плюмбумйодидні гібридні перовськіти на основі  $\alpha$ -аланіну є широкозонними напівпровідниками і мають ширини заборонених зон 3,12 eV і 2,48 eV, відповідно. Незважаючи на те, що плюмбумгалогенідні гібридні перовськіти на основі  $\alpha$ -аланіну мають дещо більшу ширину забороненої зони ніж «класичні» метиламонієві галогенідні перовськіти, хіральність даних сполук, разом з їх напівпровідниковими властивостями та фотолюмінесценцією за кімнатної температури робить їх перспективними матеріалами для застосування в області оптоелектроніки.

## РОЗДІЛ 4. ПЛЮМБУМБРОМІДНІ ГІБРИДНІ ПЕРОВСЬКІТИ НА ОСНОВІ L-ПРОЛІНУ

### 4.1. Кристалічні структури плюмбумбромідних гібридних перовськітів на основі L-проліну

Даний підрозділ присвячений дослідженню кристалічних структур плюмбумбромідних гібридних перовськітів на основі L-проліну.<sup>151</sup> Проведено їх детальний структурний аналіз. Встановлено залежність між концентрацією вихідних реагентів і типом перовськіту, що буде утворюватись. За допомогою аналізу поверхонь Гіршфельда встановлено відносний внесок водневих зв'язків та різноманітних слабких взаємодій до кристалічної структури гібридних перовськітів.

#### 4.1.1 Кристалічна структура гібридного перовськіту *Pro-PbBr<sub>3</sub>*

Відповідно до даних монокристалного рентгеноструктурного аналізу, сполука **Pro-PbBr<sub>3</sub>** кристалізується в нецентросиметричній хіральной просторовій групі *P2<sub>1</sub>* (№ 4) моноклінної сингонії. Ця сполука є ізоструктурною до нещодавно описаного гібридного перовськіту (D-/L-pro)PbI<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O.<sup>152</sup> Обрані кристалографічні дані і деталі уточнення для даної сполуки наведені в Табл. 4.1. До складу кристалографічно незалежної частини даної сполуки входить два катіони Pb<sup>2+</sup>, шість бромід-йонів, дві молекули протонованого L-проліну та дві молекули води (Рис. 4.1). Катіони Pb<sup>2+</sup> координуються шістьма бромід-йонами, утворюючи спотворене октаедричне оточення навколо центрального йону металу. Довжина зв'язку Pb–Br навколо центру Pb(1) коливається в діапазоні від 2,961(2) до 3,146(2) Å (Табл. 4.2). У той же час, навколо центру Pb(2) спостерігається дещо більший розкид довжин зв'язків Pb–Br. Найменша та найбільша довжина цих зв'язків навколо центру Pb(2) становить 2,9287(19) до 3,1507(19) Å, відповідно (Табл. 4.2). Довжини зв'язків Pb–Br в сполуці **Pro-PbBr<sub>3</sub>** є меншими, ніж довжини зв'язків Pb–I в сполуці (D-/L-ProH)PbI<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, які змінюються в діапазоні від 3,16 Å до 3,30 Å.<sup>152</sup>

Табл. 4.1. Вибрані кристалографічні дані для сполуки **Pro-PbBr<sub>3</sub>**

Температура / К	293 К	$\beta / ^\circ$	107,668(4)
Емпірична формула	$C_5H_{10}NO_2PbBr_3 \cdot H_2O$	Об'єм комірки / $\text{Å}^3$	1298,84(9)
<i>Mr</i>	581,08 г/моль	<i>Z</i>	4
Сингонія	моноклінна	$\rho_{\text{розрах}} / \text{Г см}^{-3}$	2,972
Просторова група	$P2_1$	GoF	0,936
<i>a</i> / $\text{Å}$	7,7757(3)	R [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0432,$ $wR_2 = 0,0490$
<i>b</i> / $\text{Å}$	15,3050(5)	R [усі дані]	$R_1 = 0,0770,$ $wR_2 = 0,0585$
<i>c</i> / $\text{Å}$	11,4543(5)		

Табл. 4.2. Вибрані довжини зв'язків в сполуці **Pro-PbBr<sub>3</sub>**

Pb1–Br4	2,9349(19)	Pb2–Br6	2,9288(19)
Pb1–Br2	2,961(2)	Pb2–Br5	2,940(2)
Pb1–Br1	2,999(2)	Pb2–Br3	3,038(2)
Pb1–Br5	3,023(2)	Pb2–Br2 <sup>2</sup>	3,064(2)
Pb1–Br6 <sup>1</sup>	3,1375(19)	Pb2–Br1 <sup>2</sup>	3,141(2)
Pb1–Br3	3,146(2)	Pb2–Br4	3,151(2)

<sup>1</sup>  $-1 + x, +y, +z;$  <sup>2</sup>  $1 + x, +y, +z$

Величини кутів *цис*-Br-Pb-Br навколо центру Pb(1) знаходяться в межах від 82,11(5) до 105,12(6)°. Водночас, величини даних кутів навколо центру Pb(2) змінюються в межах від 78,42(6) до 101,41(7)°. Величини кутів *цис*-Br-Pb-Br для обох центрів Pb(1) та Pb(2) значно відхиляються від ідеального значення 90° (Табл. 4.3). При цьому мінімальні та максимальні величини кутів *транс*-Br-Pb-Br навколо центру Pb(1) знаходяться в межах від 169,35(6) до 174,77(6)°, відповідно. Ці кути дещо

відхиляються від ідеального значення  $180^\circ$ . Схожий розкид кутів *транс*-Br–Pb–Br також спостерігається навколо центрів Pb(2), мінімальні та максимальні кути становлять  $170,97(6)$  до  $175,46(6)^\circ$ , відповідно. Розкид довжин зв'язків і кутів Pb–Br в сполуці **Pro-PbBr<sub>3</sub>** вказує на стереохімічну активність вільної пари електронів Pb(II).<sup>153</sup> Крім того, довжини зв'язків Pb–Br та величини кутів Br–Pb–Br в даній сполуці знаходяться в очікуваному діапазоні значень і є характерними для плюмбромідів з аналогічним типом неорганічної підґратки, наприклад, [PPh<sub>4</sub>][PbBr<sub>3</sub>],<sup>154</sup> (N-етилпіридиній)PbBr<sub>3</sub><sup>155</sup>. Значення параметру октаедричного спотворення  $\Sigma$  для Pb(1)Br<sub>6</sub> становить  $77,94^\circ$ , водночас для Pb(2)Br<sub>6</sub> дане значення становить  $82,27^\circ$ , що свідчить про високий ступінь викривлення обох типів октаедрів. Розраховані значення  $\Delta d$  також відрізняються для двох центрів Pb<sup>2+</sup> і становлять  $7.21 \times 10^{-4}$  та  $8.12 \times 10^{-4}$  для октаедрів Pb(1)Br<sub>6</sub> та Pb(2)Br<sub>6</sub>, відповідно. Значення  $\Delta d$  для **Pro-PbBr<sub>3</sub>** дещо більші, ніж для йодидного аналога (D-/L-pro)PbI<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, що становлять  $2,6 \times 10^{-4}$  та  $2,2 \times 10^{-4}$ , відповідно. На противагу цьому, розраховані значення  $\sigma^2$  для октаедрів Pb(1)Br<sub>6</sub> і Pb(2)Br<sub>6</sub> дуже близькі і становлять  $64,72$  ( $^\circ$ )<sup>2</sup> і  $65,74$  ( $^\circ$ )<sup>2</sup>, відповідно. Значення  $\Sigma$ ,  $\Delta d$  і  $\sigma^2$  для **Pro-PbBr<sub>3</sub>** знаходяться в межах очікуваного діапазону для низьковимірних гібридних перовськітів броміду свинцю (Табл. 4.4). Як було показано раніше, збільшення ступеню викривлення октаедра PbHal<sub>6</sub> (де Hal – галоген), яке можна виразити через параметри  $\Sigma$ ,  $\Delta d$  і  $\sigma^2$ , зумовлює виникнення широкосмугової фотолюмінесценції в гібридних перовськітах.<sup>156</sup> Дану залежність було виявлено експериментально шляхом оцінки структурних параметрів гібридних перовськітів, які характеризуються широкосмуговою та вузькосмуговою фотолюмінесценцією. На Рис. 4.1в наведено фрагмент кристалічної структури даного гібридного перовськіту. Вона складається з нескінченних одновимірних ланцюгів [PbBr<sub>3</sub>]<sup>–∞</sup>, які побудовані із плюмбумбромідних октаедрів, сполучених між собою гранями. Якщо дивитись вздовж кристалографічного напрямку *a*, то набори нескінченних аніонних ланцюжків [PbBr<sub>3</sub>]<sup>–∞</sup> розташовуються в хвилеподібному порядку вздовж кристалографічного напрямку *b*.

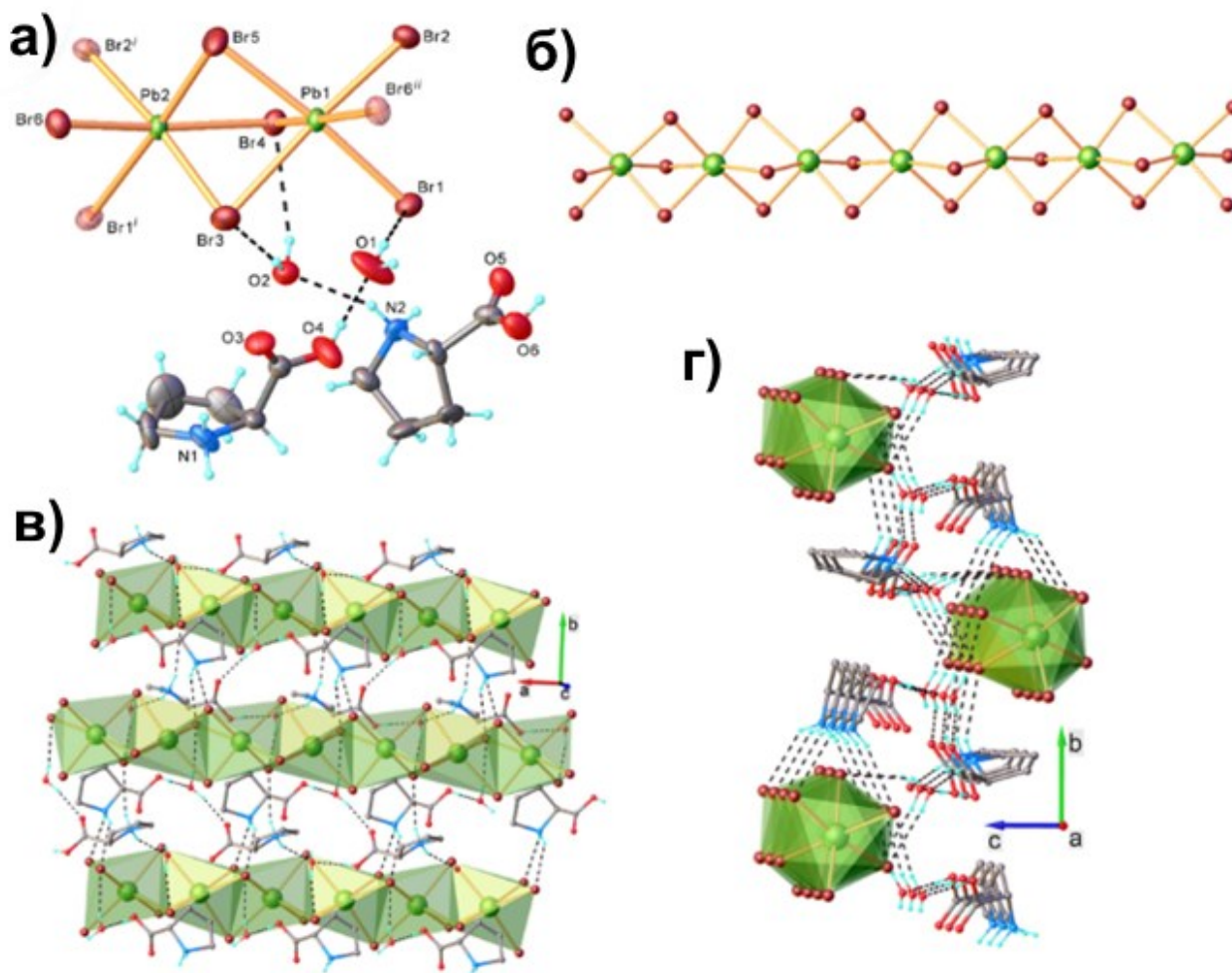


Рис. 4.1. (а) Фрагмент кристалічної структури гібридного перовськіту **Pro-PbBr<sub>3</sub>**, на якому показано нумерацію атомів. Параметри атомного зсуву показані з ймовірністю 50 %. (б) Фрагмент кристалічної структури гібридного перовськіту **Pro-PbBr<sub>3</sub>**, що демонструє нескінченні 1D неорганічні ланцюжки  $[\text{PbBr}_3]^-$ , що поширюються вздовж кристалографічного напрямку  $[001]$ . (в) Фрагмент кристалічної структури **Pro-PbBr<sub>3</sub>**, що демонструє його 2D супрамолекулярну структуру. (г) Схема водневих зв'язків, що показує основні водневі зв'язки між неорганічною та органічною частинами гібридного перовськіту **Pro-PbBr<sub>3</sub>**. Водневі зв'язки показані чорними пунктирними лініями. Коди симетрії: (i)  $1 + x, y, z$  та (ii)  $-1 + x, y, z$ .

Дані ланцюжки плюмбумгалогенідних октаедрів чергуються з хвилеподібними органічними шарами, до складу яких входять катіони протонованого проліну та ко-кристалізовані молекули води.

Табл. 4.3. Вибрані величини кутів в сполуці **Pro-PbBr<sub>3</sub>**

Br4–Pb1–Br2	89,49(6)	Br6–Pb2–Br2 <sup>2</sup>	84,68(5)
Br4–Pb1–Br1	91,54(6)	Br5–Pb2–Br2 <sup>2</sup>	101,41(7)
Br2–Pb1–Br1	82,33(6)	Br3–Pb2–Br2 <sup>2</sup>	170,97(6)
Br4–Pb1–Br5	85,50(6)	Br6–Pb2–Br1 <sup>2</sup>	85,67(6)
Br2–Pb1–Br5	101,93(7)	Br5–Pb2–Br1 <sup>2</sup>	175,46(6)
Br1–Pb1–Br5	174,77(6)	Br3–Pb2–Br1 <sup>2</sup>	93,02(6)
Br4–Pb1–Br6 <sup>1</sup>	171,83(6)	Br2 <sup>2</sup> –Pb2–Br1 <sup>2</sup>	78,41(6)
Br2–Pb1–Br6 <sup>1</sup>	82,88(5)	Br6–Pb2–Br4	172,76(6)
Br1–Pb1–Br6 <sup>1</sup>	84,56(5)	Br5–Pb2–Br4	83,15(5)
Br5–Pb1–Br6 <sup>1</sup>	98,90(6)	Br3–Pb2–Br4	80,43(5)
Br4–Pb1–Br3	82,11(5)	Br2 <sup>2</sup> –Pb2–Br4	98,30(5)
Br2–Pb1–Br3	169,35(6)	Br1 <sup>2</sup> –Pb2–Br4	101,37(6)
Br1–Pb1–Br3	91,33(6)	Pb1–Br2–Pb2 <sup>1</sup>	80,86(5)
Br5–Pb1–Br3	84,00(6)	Pb1–Br4–Pb2	78,87(5)
Br6 <sup>1</sup> –Pb1–Br3	105,12(6)	Pb2–Br6–Pb1 <sup>2</sup>	80,14(5)
Br6–Pb2–Br5	89,79(6)	Pb2–Br3–Pb1	77,45(5)
Br6–Pb2–Br3	97,64(6)	Pb1–Br1–Pb2 <sup>1</sup>	79,03(5)
Br5–Pb2–Br3	87,35(7)	Pb2–Br5–Pb1	80,89(6)
<sup>1</sup> –1 + x, +y, +z; <sup>2</sup> 1 + x, +y, +z			

Всередині одновимірних аніонних ланцюгів  $[\text{PbBr}_3]^-_\infty$  величини кутів Pb(1)-Br-Pb(2) змінюються в діапазоні від 77,446(59) до 80,893(64)°, тобто помітно відхиляються від ідеального значення 90°. Найближча відстань Pb...Pb вздовж кристалографічного напрямку *a* для бромідного гібридного перовськіту становить 3,9082(10) Å. Крім того, найближча відстань Br...Br між одновимірними ланцюжками  $[\text{PbBr}_3]^-_\infty$  вздовж кристалографічного напрямку *c* становить 4,0778(25) Å. У кристалічній структурі сполуки **Pro-PbBr<sub>3</sub>** наявні численні слабкі C–H...Br контакти. Вибрані довжини водневих зв'язків та C–H...Br контактів для даної сполуки наведено в Табл. 4.5 та Табл. 4.6.

Табл. 4.4. Значення  $\Sigma$ ,  $\Delta d$  і  $\sigma^2$  для вибраних 2D плюмбумбромідних перовськітів

	$\Sigma$ , °	$\Delta d$	$\sigma^2$ , (°) <sup>2</sup>
(API)PbBr <sub>4</sub> <sup>157</sup>	45,07	$2,6 \cdot 10^{-3}$	20,8
(R/S-2-MPD)PbBr <sub>3</sub> <sup>158</sup>	105,29	$4,5 \cdot 10^{-3}$	115,86
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SPbI <sub>3</sub> <sup>159</sup>	54,32	$5,5 \cdot 10^{-5}$	22,69
[C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> ][PbI <sub>3</sub> ] <sup>160</sup>	70,64	$1,2 \cdot 10^{-7}$	39,06
(tms) <sub>4</sub> Pb <sub>3</sub> Br <sub>10</sub> <sup>161</sup>	Pb(1)Br <sub>6</sub> = 64,51; Pb(2)Br <sub>6</sub> = 87,66	Pb(1)Br <sub>6</sub> = $1,4 \cdot 10^{-3}$ ; Pb(2)Br <sub>6</sub> = $3,9 \cdot 10^{-5}$	Pb(1)Br <sub>6</sub> = 45,37; Pb(2)Br <sub>6</sub> = 59,35

Всередині цього гібридного перовськіту катіони L-проліну структурно існують у вигляді двох типів, що позначаються як *kat1*, що містить атом N(1), і *kat2*, що містить атом N(2). Вторинна аміногрупа N(1) (*kat1*), вступає у взаємодію з двома бромідними йонами, утворюючи водневі зв'язки N–H···Br. Крім того, органічний катіон *kat1* цього гібридного перовськіту бере участь у багатьох слабких контактах C–H···Br. Відстані H···Br для слабких взаємодій C–H···Br між *kat1* та неорганічними одновимірними ланцюгами змінюються від 2,86 до 3,35 Å ( $r_{vdw}(\text{Br}) = 1,85$  Å та  $r_{vdw}(\text{H}) = 1,20$  Å) (Табл. 4.3). Для *kat2* вторинна аміногрупа N(2) вступає у взаємодію з атомом O(2) молекули води та з атомом Br(3) сусіднього неорганічного ланцюга, утворюючи водневі зв'язки N2–H2A···O2 та N2–H2B···Br3, відповідно. *Kat2* також приймає участь в безлічі слабких C–H···Br взаємодій. Відстані H···Br для слабких взаємодій C–H···Br в які вступає *kat2* змінюються в діапазоні від 3,04 до 3,28 Å (Табл. 4.6). Ко-кристалізовані молекули води відіграють важливу роль у взаємодії між неорганічною та органічною компонентною перовськіту **Pro-PbBr<sub>3</sub>** (Табл. 4.5, Рис. 4.2). Для **Pro-PbBr<sub>3</sub>** ко-кристалізовані молекули води, що містять O(1), беруть участь лише у трьох водневих зв'язках.

Табл. 4.5. Вибрані параметри водневих зв'язків в сполуці **Pro-PbBr<sub>3</sub>**

D–H…A	D–H, Å	H…A, Å	D…A, Å	∠DHA, °	Коди симетрії для A
N1–H1A…Br2	0,89	2,77	3,468(14)	136	$1 - x, -0,5 + y, 1 - z$
N1–H1B…Br1	0,89	2,81	3,600(14)	149	$1 - x, -0,5 + y, 1 - z$
N2–H2A…O2	0,89	2,16	2,97(2)	152	-
N2–H2B…Br3	0,89	2,82	3,591(12)	146	$1 - x, 0,5 + y, 1 - z$
O1–H1C…Br1	0,90	2,54	3,412(14)	164	-
O1–H1D…O5	0,85	1,97	2,808(19)	166	$-x, -0,5 + y, 1 - z$
O2–H2E…Br4	0,83	2,78	3,523(12)	149	-
O2–H2F…Br3	0,84	2,58	3,396(12)	166	-
O6–H6…O2	0,82	1,85	2,645(16)	162	$-1 + x, y, z$

Водневі зв'язки O1–H1D…O5 для **Pro-PbBr<sub>3</sub>** утворюються між молекулами ко-кристалізованої води та карбоксильними групами катіонів *kat2*. При цьому водневі зв'язки O1–H1C…Br1 утворюються між ко-кристалізованими молекулами води і бромід-йонами сусідніх неорганічних ланцюгів. Водневі зв'язки O4–H4…O1 для **Pro-PbBr<sub>3</sub>** спостерігаються між карбоксильними групами *kat1* і молекулами ко-кристалізованої води. При цьому молекули ко-кристалізованої води в **Pro-PbBr<sub>3</sub>**, що містять O(2), беруть участь в утворенні чотирьох водневих зв'язків. Водневі зв'язки O2–H2F…Br3 та O2–H2E…Br4 **Pro-PbBr<sub>3</sub>** утворюються між молекулами ко-кристалізованої води та бромід-йонами сусідніх неорганічних ланцюгів. Водневий зв'язок O6–H6…O2 у **Pro-PbBr<sub>3</sub>** утворюється між молекулами ко-кристалізованої води та карбоксильними групами катіону *kat2*, тоді як водневий зв'язок N2–H2A…O2 утворюється між молекулами ко-кристалізованої води та протонованої аміногрупою катіону *kat2*. Водневі зв'язки між органічною та неорганічною частинами цього гібридного перовськіту, а також водневі зв'язки всередині

органічної частини гібридного перовськіту та електростатична взаємодія між позитивно зарядженим катіоном L-проліну та негативно зарядженими аніонними ланцюгами  $[\text{PbBr}_3]^-_\infty$  зумовлює утворення двовимірної супрамолекулярної структури цього гібридного перовськіту.

Табл. 4.6. Вибрані параметри контактів C–H $\cdots$ Br у кристалічній структурі сполуки **Pro-PbBr<sub>3</sub>**

D–H $\cdots$ A	D–H, Å	H $\cdots$ A, Å	D $\cdots$ A, Å	$\angle\text{DHA}$ , °	Коди симетрії для A
<i>кат1</i>					
C4–H4B $\cdots$ Br4	0,97	3,28	3,863(17)	120	$2 - x, -0,5 + y, 1 - z$
C1–H1 $\cdots$ Br6	0,98	3,35	3,899(17)	117	$x, y, 1 + z$
C1–H1 $\cdots$ Br5	0,98	2,86	3,78(2)	158	$x, y, 1 + z$
C3–H3A $\cdots$ Br5	0,97	3,19	3,98(2)	140	$1 + x, y, 1 + z$
C4–H4A $\cdots$ Br5	0,97	3,30	4,031(16)	133	$1 + x, y, 1 + z$
C2–H2D $\cdots$ Br2	0,97	2,95	3,887(19)	162	$1 + x, y, 1 + z$
<i>кат2</i>					
C9–H9B $\cdots$ Br2	0,97	3,28	3,917(16)	126	$1 + x, y, 1 + z$
C8–H8B $\cdots$ Br2	0,97	3,05	3,85(2)	141	$1 + x, y, 1 + z$
C8–H8B $\cdots$ Br4	0,97	3,22	3,79(2)	119	$x, y, 1 + z$
C9–H9A $\cdots$ Br3	0,97	3,26	3,765(18)	114	$1 - x, 0,5 + y, 1 - z$
C7–H7A $\cdots$ Br6	0,97	3,12	4,09(2)	176	$1 - x, 0,5 + y, 1 - z$
C9–H9A $\cdots$ Br6	0,97	3,12	3,870(16)	135	$2 - x, 0,5 + y, 1 - z$
C8–H8A $\cdots$ Br5	0,97	3,15	4,10(2)	168	$1 - x, 0,5 + y, 1 - z$
C7–H7B $\cdots$ Br5	0,97	3,04	3,91(2)	150	$x, y, 1 + z$

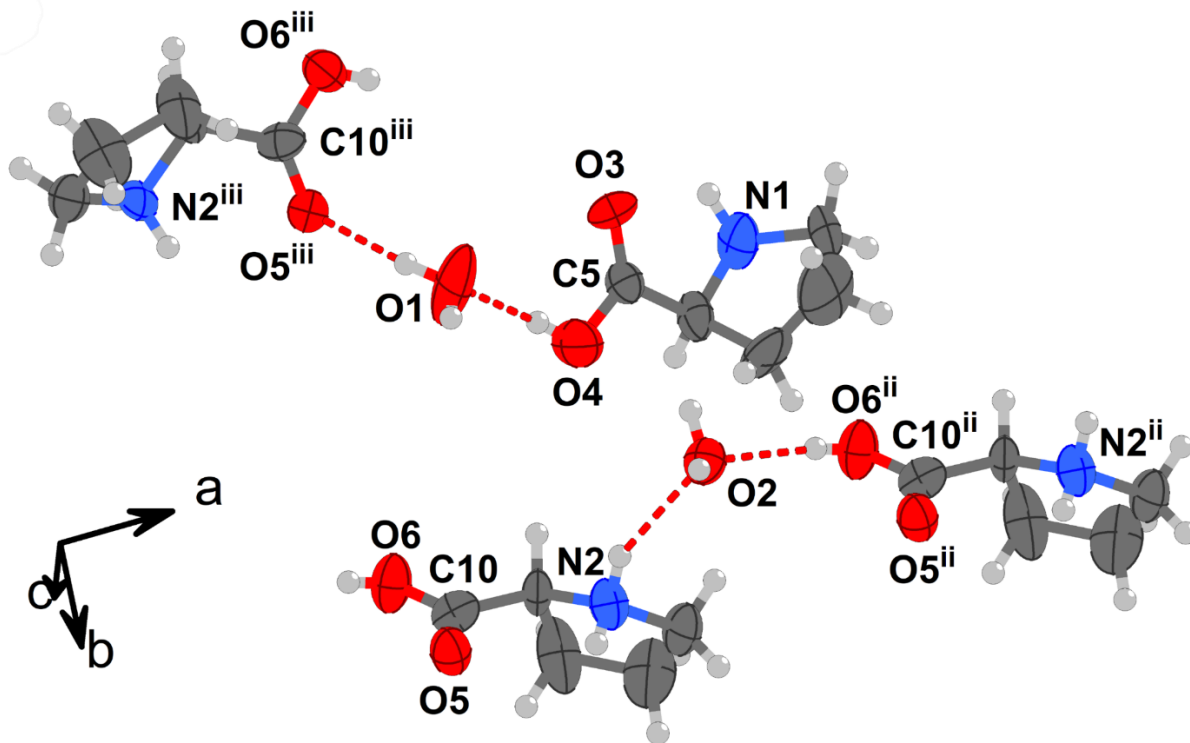


Рис. 4.2. Схема водневих зв'язків всередині органічного шару перовськіту **Pro-PbBr<sub>3</sub>**. Коди симетрії: (ii)  $1 + x, y, z$  та (iii)  $-x, -1/2 + y, 1 - z$ .

#### 4.1.2 Кристалічна структура гібридного перовськіту **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**

Відповідно до монокристалного рентгеноструктурного аналізу, гібридний перовскіт **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** кристалізується в хіральной, нецентросиметричній просторовій групі  $C_2$  моноклінної сингонії. Вибрані кристалографічні дані для даної сполуки наведені в Табл. 4.7. Незважаючи на використання однакових вихідних реагентів для синтезу сполук **Pro-PbBr<sub>3</sub>** та **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**, їхні кристалічні структури суттєво відрізняються (Рис. 4.1 та Рис. 4.3). Кристалічна структура **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** побудована з 2D неорганічних шарів, які чергуються з органічними шарами, що складаються з протонованого L-проліну в його катіонній формі та кокристалізованими молекулами води. В кристалографічно незалежній частині гібридного перовськіту **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** міститься два катіони  $Pb^{2+}$ , п'ять бромід-йонів, дві протоновані молекули L-проліну та дві молекули  $H_2O$ . Кожен катіон  $Pb^{2+}$  оточений шістьма бромід-йонами, утворюючи плюмбумбромідні октаедри  $[PbBr_6]$ .

Три октаедри  $[\text{PbBr}_6]$  об'єднуються гранями, утворюючи вторинні будівельні блоки (ВББ)  $[\text{Pb}_3\text{Br}_{10}]^{4-}$ . Для термінального октаедру в даному ВББ, що містить  $\text{Pb}(1)$ , довжини зв'язків  $\text{Pb}-\text{Br}$  змінюються в діапазоні від 2,9291(18) до 3,125(2) Å. Тоді як для плюмбумбромідного октаедру, що містить центр  $\text{Pb}(2)$ , спостерігається менш виражений розкид довжин зв'язків  $\text{Pb}-\text{Br}$ , які охоплюють діапазон від 3,008(2) до 3,040(2) Å (Табл. 4.8). Навколо центрів  $\text{Pb}(1)$  кути *цис*- $\text{Br}-\text{Pb}(1)-\text{Br}$  знаходяться в діапазоні від 78,55(5)° до 102,461(16)°, що відрізняються від ідеального значення 90° (Табл. 4.9). Подібний значення кутів *цис*- $\text{Br}-\text{Pb}(2)-\text{Br}$  також спостерігається і для центрів  $\text{Pb}(2)$ , що змінюються від 81,45(5)° до 102,72(7)°. Величини кутів *транс*- $\text{Br}-\text{Pb}(1)-\text{Br}$  знаходяться в діапазоні від 163,95(6)° до 174,43(4)° тобто відхиляються від ідеального значення 180°. Величина октаедричного спотворення  $\Sigma$  для октаедрів  $\text{Pb}(1)\text{Br}_6$  для сполуки **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** становить 81,99°, тоді як для октаедрів  $\text{Pb}(2)\text{Br}_6$  це значення більше і становить 94,70°. Значення  $\Delta d$  і  $\sigma^2$  для **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** помітно вищі, ніж у гібридного перовськіту **Pro-PbBr<sub>3</sub>**. Значення  $\Delta d$  для октаедрів  $\text{Pb}(1)\text{Br}_6$  сполуки **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** становить  $6,95 \times 10^{-4}$ , що дещо відрізняється від аналогічного значення для октаедрів  $\text{Pb}(2)\text{Br}_6$  гібридного перовськіту **Pro-PbBr<sub>3</sub>**. На відміну від **Pro-PbBr<sub>3</sub>**, різниця значень  $\sigma^2$  для октаедрів  $\text{Pb}(1)\text{Br}_6$  і  $\text{Pb}(2)\text{Br}_6$  в **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** більш виражена:  $\sigma^2$  становлять 61,13 і 78,94 (°)<sup>2</sup>, відповідно. Отже, октаедри  $\text{Pb}(2)\text{Br}_6$  в **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** характеризуються вищими значеннями  $\sigma^2$  порівняно з аналогічними значеннями, розрахованими для октаедрів  $\text{Pb}(2)\text{Br}_6$  в гібридному перовськіті **Pro-PbBr<sub>3</sub>**, тоді як  $\sigma^2$  для октаедрів  $\text{Pb}(1)\text{Br}_6$  є дещо нижчим у випадку сполуки **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**. Значення  $\Sigma$ ,  $\Delta d$  і  $\sigma^2$  **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** також знаходяться в очікуваних межах, характерних для інших двовимірних плюмбумбромідних гібридних перовськітів з подібним типом неорганічної підґратки, побудованої із ВББ  $[\text{Pb}_3\text{Br}_{10}]^{4-}$  (Табл. 4.4). Наступний аналіз кристалічної структури показав, що ВББ  $[\text{Pb}_3\text{Br}_{10}]^{4-}$  сполучаються між собою вершинами через екваторіальні атоми галогенів і утворюють двовимірні нескінченні аніонні площини, що нагадують соти (Рис. 4.36).

Табл. 4.7. Вибрані кристалографічні дані для сполуки **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**

Температура / К	293 К	$\beta / ^\circ$	92,508(3)
Емпірична формула	$C_{20}H_{40}N_4O_8Pb_3Br_{10} \cdot 4H_2O$	Об'єм комірки / $\text{Å}^3$	2405,96(13)
<i>Mr</i>	1957,29 г/моль	<i>Z</i>	2
Сингонія	моноклінна	$\rho_{\text{розрах}} / \text{Г см}^{-3}$	2,702
Просторова група	<i>C2</i>	GoF	0,997
<i>a</i> / $\text{Å}$	22,2582(5)	R [ $I \geq 2\sigma$ (I)]	$R_1 = 0,0427,$ $wR_2 = 0,0588$
<i>b</i> / $\text{Å}$	9,3625(3)	R [усі дані]	$R_1 = 0,0698,$ $wR_2 = 0,0675$
<i>c</i> / $\text{Å}$	11,5564(4)		

Ідентичний структурний тип неорганічної підґратки також спостерігається у таких сполуках як  $Cs_4Mg_3F_{10}$ ,<sup>162</sup>  $[tmra]_4Pb_3Br_{10}$  (tmra = триметилфеніламоній)<sup>163</sup>,  $(tms)_4Pb_3Br_{10}$  (tms = триметилсульфоній,  $(CH_3)_3S^+$ ),<sup>161</sup> тощо. Для ВББ  $[Pb_3Br_{10}]^{4-}$  величини кутів Pb(1)–Br–Pb(2) змінюються в межах від  $80,80(4)^\circ$  до  $83,35(5)^\circ$ . При цьому величина кута Pb(1)–Br(6)–Pb(1) між двома ВББ  $[Pb_3Br_{10}]^{4-}$ , що з'єднані між собою вершинами, становить  $164,38(8)^\circ$ . Неорганічні аніонні 2D шари в **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** розміщуються перпендикулярно до осі *c* (Рис. 4.3в, г) і чергуються з органічними шарами, до складу яких входять ко-кристалізовані молекули води і катіони L-проліну, що компенсують негативний заряд неорганічної підґратки і заповнюють вільний простір всередині структури. Як і у випадку сполуки **Pro-PbBr<sub>3</sub>**, в позитивно заряджених органічних шарах сполуки **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** катіони L-проліну структурно існують у вигляді двох типів: *kat1*, що містить атом N(1), і *kat2*, що містить атом N(2).

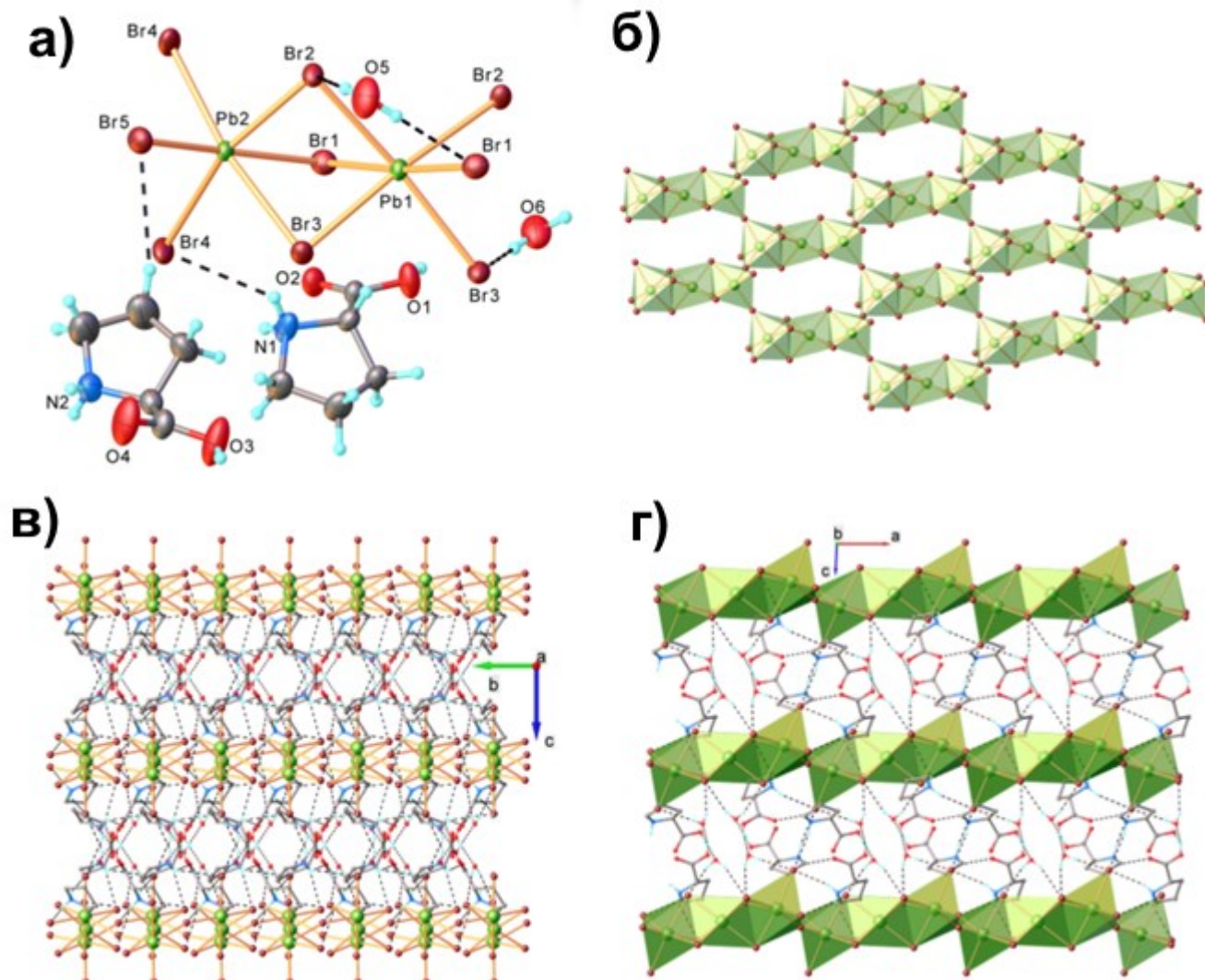


Рис. 4.3. (а) Фрагмент кристалічної структури гібридного перовськіту **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**, на якому показано нумерацію атомів. Параметри атомного зсуву показані з ймовірністю 50 %. (б) Зображення фрагменту 2D неорганічної підґратки **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**. (в) Фрагмент кристалічної структури **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**, вздовж кристалографічного напрямку *a* (в) та *b* (г). Водневі зв'язки відображені чорними пунктирними лініями.

Вторинна аміногрупа *kat1* утворює два водневих зв'язки N1–H1В··Br4 та N1–H1А··Br5 з атомом Br(4) неорганічного шару, що зв'язує два сусідні ВББ [Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>]<sup>4-</sup> та з атомом Br(5), який структурно зв'язаний лише з атомом Pb(2), відповідно. Водночас *kat1* вступає в ряд слабких взаємодій С–Н··Br з відстанями Н··Br, що знаходяться в діапазоні від 3,09 до 3,12 Å (Табл. 4.10).

Табл. 4.8. Вибрані довжини зв'язків в сполуці **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**

Pb2–Br2	2,9311(16)	Pb1–Br2 <sup>2</sup>	3,0451(17)
Pb2–Br1	3,0957(14)	Pb1–Br2	3,0451(17)
Pb2–Br3	3,1178(17)	Pb1–Br1	3,0206(14)
Pb2–Br4	2,9713(18)	Pb1–Br1 <sup>2</sup>	3,0207(14)
Pb2–Br4 <sup>1</sup>	3,1268(19)	Pb1–Br3 <sup>2</sup>	3,0091(18)
Pb2–Br5	2,9671(15)	Pb1–Br3	3,0091(18)
<sup>1</sup> 1,5 – x, –0,5 + y, 1 – z; <sup>2</sup> 1 – x, y, 1 – z; <sup>3</sup> 1,5 – x, 0,5 + y, 1 – z			

У випадку *кат2*, вторинна аміногрупа вступає у взаємодію з атомом O(2) карбоксильної групи молекули L-проліну та з атомом Br(5) сусіднього двовимірного неорганічного шару [Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>]<sub>∞</sub><sup>4-</sup>, утворюючи водневі зв'язки N2–H2A…O2 та N2–H2A…Br5 (Табл. 4.10).

Табл. 4.9. Вибрані величини кутів в сполуці **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**

Br2–Pb2–Br1	82,34(5)	Br1–Pb1–Br2	81,74(5)
Br2–Pb2–Br3	83,38(4)	Br1 <sup>2</sup> –Pb1–Br2	95,35(5)
Br2–Pb2–Br4	87,93(6)	Br1 <sup>2</sup> –Pb1–Br2 <sup>2</sup>	81,74(5)
Br2–Pb2–Br4 <sup>1</sup>	163,99(5)	Br1–Pb1–Br1 <sup>2</sup>	175,39(9)
Br2–Pb2–Br5	93,28(6)	Br3–Pb1–Br2 <sup>2</sup>	172,72(6)
Br1–Pb2–Br3	78,53(5)	Br3 <sup>2</sup> –Pb1–Br2	172,72(6)
Br1–Pb2–Br4 <sup>1</sup>	84,30(5)	Br3 <sup>2</sup> –Pb1–Br2 <sup>2</sup>	83,35(4)
Br3–Pb2–Br4 <sup>1</sup>	85,36(6)	Br3–Pb1–Br2	83,35(4)
Br4–Pb2–Br1	97,06(5)	Br3 <sup>2</sup> –Pb1–Br1 <sup>2</sup>	81,41(5)
Br4–Pb2–Br3	170,70(5)	Br3–Pb1–Br1	81,41(5)
Br4–Pb2–Br4 <sup>1</sup>	102,462(15)	Br3–Pb1–Br1 <sup>2</sup>	101,88(6)
Br5–Pb2–Br1	174,47(4)	Br3 <sup>2</sup> –Pb1–Br1	101,88(6)
Br5–Pb2–Br3	97,68(6)	Br3 <sup>2</sup> –Pb1–Br3	90,91(7)
Br5–Pb2–Br4 <sup>1</sup>	99,48(5)	Pb2–Br2–Pb1	83,32(4)
Br5–Pb2–Br4	86,10(6)	Pb1–Br1–Pb2	81,02(4)
Br2 <sup>2</sup> –Pb1–Br2	102,71(7)	Pb1–Br3–Pb2	80,84(4)
Br1–Pb1–Br2 <sup>2</sup>	95,35(5)	Pb2–Br4–Pb2 <sup>3</sup>	164,41(8)
<sup>1</sup> 1,5 – x, –0,5 + y, 1 – z; <sup>2</sup> 1 – x, y, 1 – z; <sup>3</sup> 1,5 – x, 0,5 + y, 1 – z			

Табл. 4.10. Вибрані параметри водневих зв'язків в сполучі **Pro-PbBr<sub>3</sub>**

D–H…A	D–H, Å	H…A, Å	D…A, Å	∠DHA, °	Коди симетрії для A
N1–H1A…Br5	0,89	2,81	3,640(12)	156	1,5 – x, –0,5 + y, 1 – z
N1–H1B…Br4	0,89	2,73	3,359(13)	128	-
N2–H2A…Br5	0,89	2,99	3,772(17)	148	1,5 – x, –0,5 + y, –z
N2–H2B…O2	0,89	2,28	2,939(15)	131	1,5 – x, –0,5 + y, 1 – z
O5–H5C…Br2	0,86	2,67	3,501(11)	162	-
O5–H5D…Br1	0,85	2,57	3,399(12)	165	1 – x, y, 1 – z
O3–H3…O5	0,82	1,76	2,585(18)	178	1 – x, –1 + y, –z
O6–H6A…Br3	0,87	2,74	3,546(14)	156	1 – x, y, 1 – z
O6–H6B…Br5	0,88	2,60	3,459(11)	168	1 – x, y, 1 – z
O1–H1…O6	0,86	1,75	2,591(17)	165	1 – x, y, 2 – z

Як і у випадку сполуки **Pro-PbBr<sub>3</sub>**, ко-кристалізовані молекули води в кристалічній структурі **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** також відіграють важливу роль в забезпеченні взаємодії між органічною та неорганічною складовими цього гібридного перовськіту (Табл. 4.11, Рис. 4.3а, Рис. 4.4). Таким чином, обидві молекули води, що містять атоми O(5) і O(6), беруть участь лише в трьох водневих зв'язках. Молекули води, що містить атом O(5), виступає донором водневих зв'язків і вступає у взаємодію з атомами Br(1) і Br(2), шляхом утворення водневих зв'язків O5–H5D…Br1 і O5–H5C…Br2, відповідно (Табл. 4.11). Водночас, дана молекула ко-кристалізованої води виступає акцептором водневого зв'язку з утворенням водневого зв'язку O3–H3…O5 з карбоксильною групою катіону *кат2*. Друга ко-кристалізована молекула води, що містить атом O(6), також виступає донором у водневих зв'язках і зв'язується з атомом Br(3) та з термінальним атомом Br(5), утворюючи водневі зв'язки O6–H6A…Br3 і O6–H6B…Br5, відповідно.

Табл. 4.11. Вибрані параметри контактів C–H⋯Br у кристалічній структурі сполуки **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**

D–H⋯A	D–H, Å	H⋯A, Å	D⋯A, Å	∠DHA, °	Коди симетрії для A
<i>кат1</i>					
C2–H2⋯Br1	0,98	3,09	3,646(14)	117	-
C4–H4⋯Br1	0,97	3,10	3,994(15)	155	$x, -1 + y, z$
C2–H2⋯Br3	0,98	3,12	3,930(14)	142	$1 - x, y, 1 - z$
<i>кат2</i>					
C10–H10B⋯Br1	0,97	2,78	3,745(18)	174	$1,5 - x, -0,5 + y, 1 - z$
C9–H9A⋯Br5	0,97	2,94	3,88(2)	162	-
C7–H7⋯Br2	0,98	3,02	3,80(2)	137	$x, -1 + y, z$
C7–H7⋯Br5	0,98	3,02	3,662(14)	124	$x, -1 + y, z$

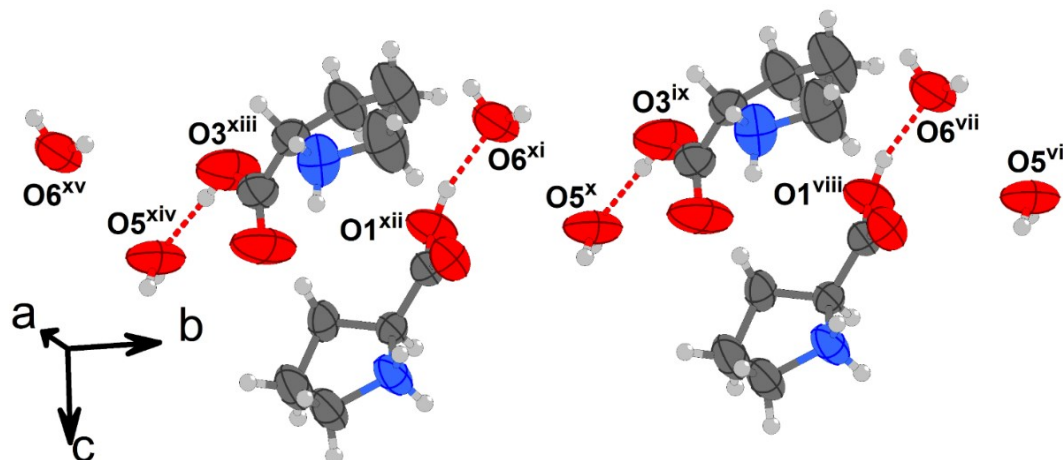


Рис. 4.4. Схема водневих зв'язків всередині органічного шару перовськіту **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**. Параметри атомного зсуву показані з ймовірністю 50 %. Коди симетрії: (vi)  $-0,5 + x, 0,5 + y, 1 + z$ ; (vii)  $-0,5 + x, 0,5 + y, z$ ; (viii)  $0,5 - x, 0,5 + y, 2 - z$ ; (ix)  $0,5 - x, 0,5 + y, 1 - z$ ; (x)  $-0,5 + x, -0,5 + y, 1 + z$ ; (xi)  $-0,5 + x, -0,5 + y, z$ ; (xii)  $0,5 - x, -0,5 + y, 2 - z$ ; (xiii)  $0,5 - x, -0,5 + y, 1 - z$ ; (xiv)  $-0,5 + x, -1,5 + y, 1 + z$ ; (xv)  $-0,5 + x, -1,5 + y, z$ .

Крім того, ко-кристалізована молекула води, що містить атом O(6), виступає акцептором у водневих зв'язках O1–H1...O6 з карбоксильною групою *kat*1. На відміну від кристалічної структури **Pro-PbBr<sub>3</sub>**, мережа водневих зв'язків в кристалічній структурі гібридного перовськіту **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** зумовлює утворення тривимірної супрамолекулярної структури в даній сполуці. Для подальшого дослідження нековалентних взаємодій, що визначають кристалічну упаковку гібридних перовськітів **Pro-PbBr<sub>3</sub>** та **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**, для даних сполук було проведено аналіз поверхонь Гіршфельда та відповідних діаграм «відбитків пальців».

#### 4.1.3 Аналіз поверхні Гіршфельда

Поверхня Гіршфельда була побудована з використанням даних, отриманих з монокристалного рентгеноструктурного аналізу. На поверхні Гіршфельда були нанесені параметри нормалізованої відстані  $d_{\text{норм}}$ , від  $-0,484$  до  $1,164$  для **Pro-PbBr<sub>3</sub>** і від  $-0,463$  до  $1,130$  для **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** (Рис. 4.6). Величина  $d_{\text{норм}}$  визначається за рівнянням:

$$d_{\text{норм}} = \frac{d_i - r_i^{\text{vdW}}}{r_i^{\text{vdW}}} - \frac{d_e - r_e^{\text{vdW}}}{r_e^{\text{vdW}}}, \quad (4.1)$$

де  $d_i$  – відстань від точки до найближчого ядра всередині поверхні Гіршфельда,  $d_e$  – відстань від точки до найближчого ядра ззовні поверхні Гіршфельда,  $r^{\text{vdW}}$  – Ван-дер-Ваальсовий радіус відповідного атома всередині або ззовні поверхні. Значення  $d_{\text{норм}}$  є від'ємними, якщо контакти коротші, ніж сума Ван-дер-Ваальсових (ВДВ) радіусів атомів всередині та ззовні від поверхні, і додатні для контактів, що перевищують суму ВДВ радіусів між атомами всередині та ззовні від поверхні Гіршфельда.

Для обох сполук основний внесок до поверхні Гіршфельда належить водневим зв'язкам, хоча на поверхні спостерігаються й деякі інші слабкі взаємодії. Червоні області на поверхнях Гіршфельда, на яких відображений параметр  $d_{\text{норм}}$ , вказують на напрямок і на силу міжмолекулярних водневих зв'язків E–H...Br (де E = N, O) або слабких контактів C–H...Br.

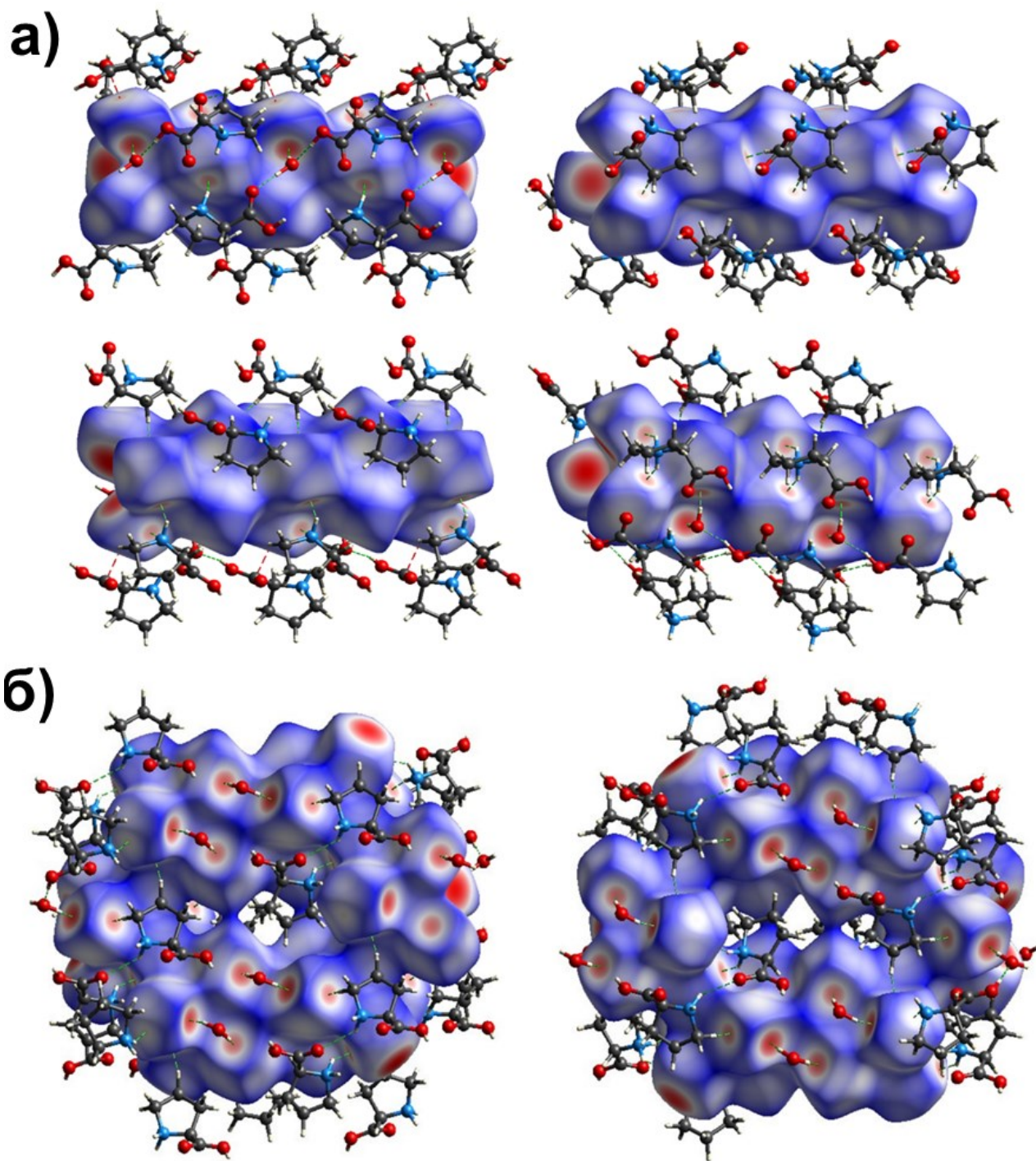


Рис. 4.5. Поверхні Гіршфельда з нанесеною на них картою функції  $d_{norm}$ . (а) поверхня Гіршфельда для фрагменту  $[Pb_4Br_{12}]_4$  неорганічного каркасу гібридного перовськіту **Pro-PbBr<sub>3</sub>** та (б) фрагменту  $[Pb_8Br_{19}]_3$  неорганічного каркасу гібридного перовськіту **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**. Водневі зв'язки  $O-H\cdots Br$ ,  $N-H\cdots Br$  і слабкі контакти  $C-H\cdots Br$  відображені пунктирною лінією.

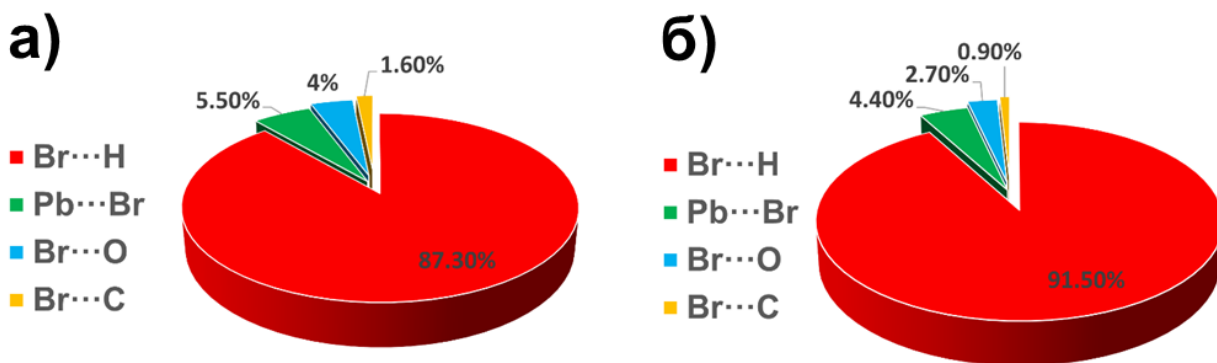


Рис. 4.6. Секторна діаграма, що показує відносний внесок існуючих в структурі гібридних перовськітів контактів у поверхню Гіршфельда для основних міжмолекулярних контактів у сполуках **Pro-PbBr<sub>3</sub>** (а) та **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** (б).

Відповідно до цього, для сполук **Pro-PbBr<sub>3</sub>** та **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** всі водневі зв'язки N–H...Br, O–H...Br відображені червоними округлими ділянками на тривимірній поверхні Гіршфельда (Рис. 4.5). При цьому лише контакти C1–H1...Br5 і C2–H2D...Br2 в гібридному перовськіті **Pro-PbBr<sub>3</sub>** та контакти C10–H10...Br1 і C9–H9...Br5 в гібридному перовськіті **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** відображаються червоними округлими ділянками, що позначають відстані коротші за суму Ван-дер-Ваальсових радіусів відповідних атомів, тоді як решта контактів C–H...Hal для даних гібридних перовськітів на поверхні Гіршфельда відображені білими плямами (Рис. 4.5). Контакти C...Br також спостерігаються на поверхнях Гіршфельда з  $d(C...Br) = 3,4415(220) \text{ \AA}$ , значенням меншим за суму Ван-дер-Ваальсових радіусів відповідних елементів ( $r_{vdW}(Br) = 1,85 \text{ \AA}$  і  $r_{vdW}(C) = 1,7 \text{ \AA}$ ,  $r_{vdW}(Br) + r_{vdW}(C) = 3,55 \text{ \AA}$ ). Контакти C...Br зображено на Рис. 4.5. 2D-графіки відбитків пальців поверхні Гіршфельда показують частоту знаходження пари значень  $d_i$  і  $d_e$  на цій поверхні і відображаються у вигляді градієнту кольору: від сірого, що відповідає повній відсутності пари значень  $d_i$  і  $d_e$ , через синій, що відображає середню частоту знаходження, до червоного, що відображає пари значень  $d_i$  і  $d_e$ , які превалюють на поверхні Гіршфельда. Для гібридних перовськітів діаграми «відбитків пальців» були побудовані в діапазоні відстаней  $d_i$  і  $d_e$  від 0,4 до 3,0  $\text{ \AA}$  (Рис. 4.7, Рис. 4.8).

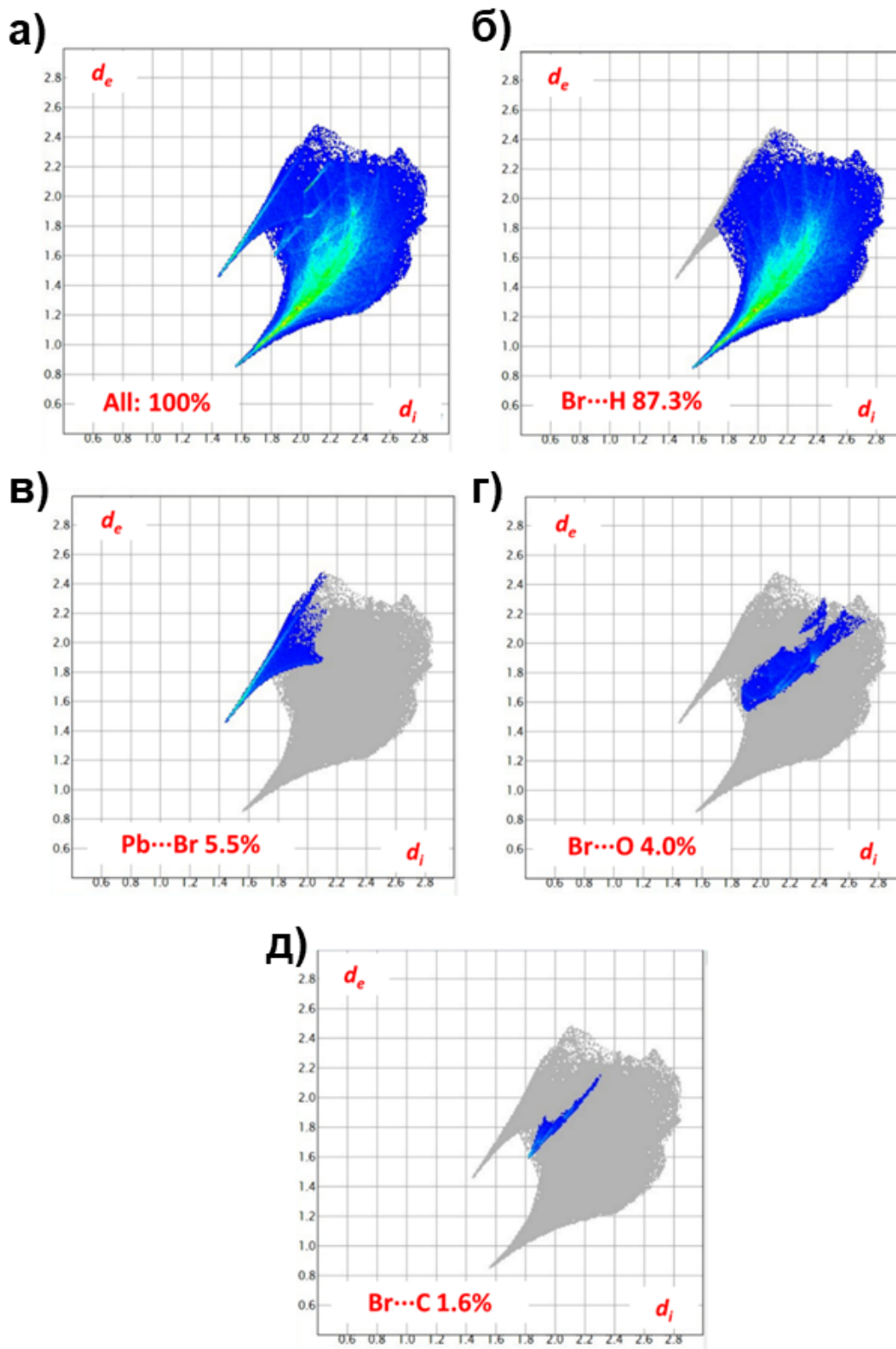


Рис. 4.7. 2D-відбитки пальців міжмолекулярних контактів у сполуці **Pro-PbBr<sub>3</sub>**. Загальний відбиток відображений на кожному графіку у вигляді сірої тіні.

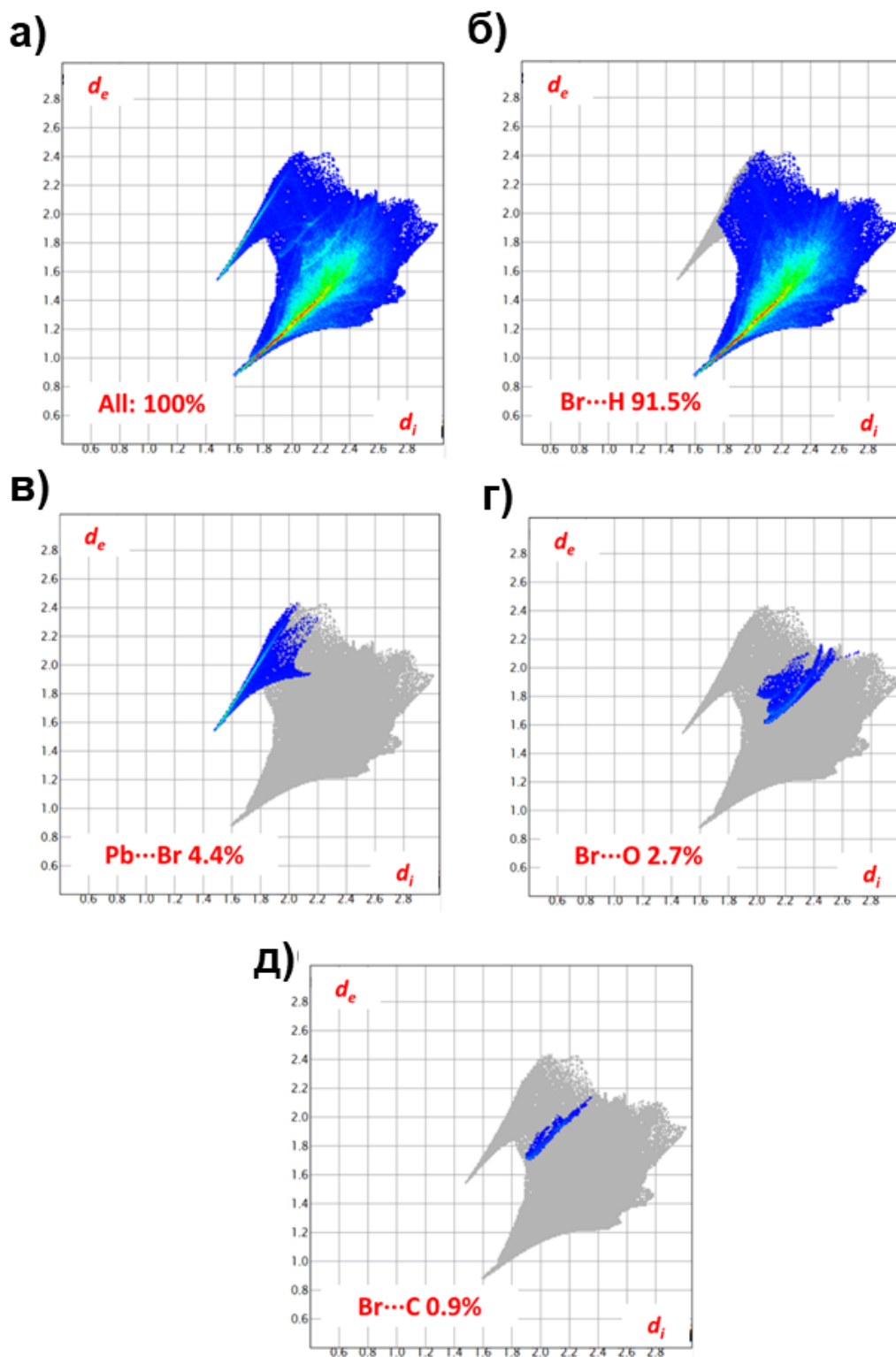


Рис. 4.8. 2D-відбитки пальців міжмолекулярних контактів у сполуці **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**. Загальний відбиток відображений на кожному графіку у вигляді сірої тіні.

Розраховані внески всіх індивідуальних взаємодій в сполуках **Pro-PbBr<sub>3</sub>** та **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** представлено у вигляді секторної діаграми (Рис. 4.6). Більшу частинику на 2D-графіках відбитків пальців поверхні Гіршфельда займають взаємодії Br⋯H, які становлять 87,30% і 91,50% для **Pro-PbBr<sub>3</sub>** і **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**, відповідно. Для сполуки **Pro-PbBr<sub>3</sub>**, взаємодії Br⋯O та Br⋯C становлять 4,00 та 1,60% від загальної площі поверхні Гіршфельда, відповідно. Водночас для сполуки **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** ці взаємодії займають дещо меншу площу 2,70 та 2,90%, відповідно.

#### 4.2. Фазовий аналіз перовськітів на основі L-проліну

Фазовий склад зразка, отриманого з розчину, що містив еквімолярні кількості броміду плюмбуму та L-проліну, досліджували методом рентгенівської порошкової дифракції з використанням методу уточнення Рітвельда (GSAS-II)<sup>164</sup> та структурних моделей **Pro-PbBr<sub>3</sub>** та **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** отриманих з даних монокристалного рентгеноструктурного аналізу. Відповідно до кількісного фазового аналізу, встановлено, що зразок бромідного перовськіту, отриманий з еквімолярних кількостей броміду плюмбуму та L-проліну, переважно складається з однієї фази, представленої гібридним перовськітом **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**, фазовий вміст якого становить 98,46 мас. %. Водночас невеликий вміст фази **Pro-PbBr<sub>3</sub>** в зразку, що становить 1,54 мас. %, робить невеликий внесок у дифракційну картину (Рис. 4.9а). Відповідно до цього, подальше описання властивостей продукту отриманого шляхом взаємодії еквімолярних кількостей броміду плюмбуму та L-проліну в концентрованій бромоводневій кислоті відноситься до гібридного перовськіту **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**, оскільки дана сполука фактично є основним продуктом, який утворюється в даній реакції. Водночас продукт, який отриманий в концентрованій бромоводневій кислоті при взаємодії броміду плюмбуму та L-проліну в мольному співвідношенні 2:1, складається виключно з гібридного перовськіту **Pro-PbBr<sub>3</sub>** (Рис. 4.9б).

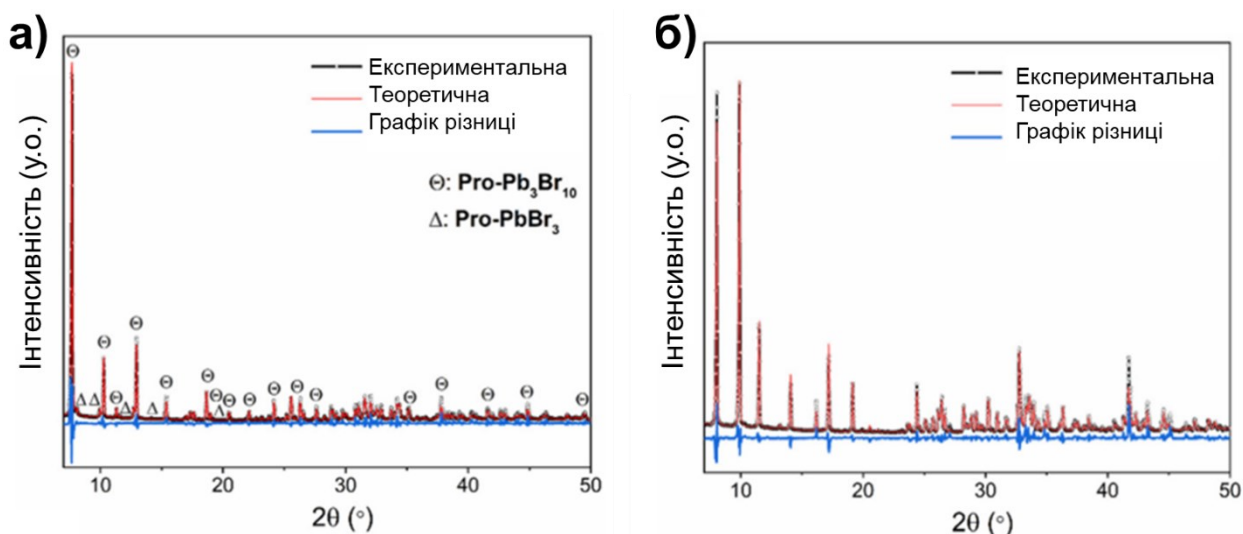


Рис. 4.9. (а) Експериментальні та розраховані дифрактограми продукту, отриманого шляхом взаємодії еквімолярних кількостей броміду плюмбуму та L-проліну в концентрованій бромоводневій кислоті; (б) Експериментальні та розраховані дифрактограми продукту, отриманого шляхом взаємодії броміду плюмбуму та L-проліну у молярному співвідношенні 2:1 в концентрованій бромоводневій кислоті. Графіки різниці між теоретичною та експериментальною дифрактограмою відображений синім кольором.

#### 4.3. Електронні спектри перовскітів на основі L-проліну

Спектри оптичного поглинання мікрокристалічних зразків гібридних перовскітів **Pro-PbBr<sub>3</sub>** та **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** були записані за кімнатної температури (Рис. 4.10). На цих спектрах поглинання край поглинання сполук **Pro-PbBr<sub>3</sub>** та **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** спостерігається при  $\sim 360$  нм і  $\sim 386$  нм, відповідно, що узгоджується з їх білим забарвленням. Значення краю поглинання для **Pro-PbBr<sub>3</sub>** та **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** узгоджується із експериментальними значеннями для інших плюмбумбромідних низьковимірних гібридних перовскітів.<sup>165</sup> Наприклад, початок поглинання для **Pro-PbBr<sub>3</sub>**, який містить лише октаедри броміду свинцю, що сполучені між собою гранями, становить  $\sim 3,44$  еВ, а початок поглинання **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**, який одночасно

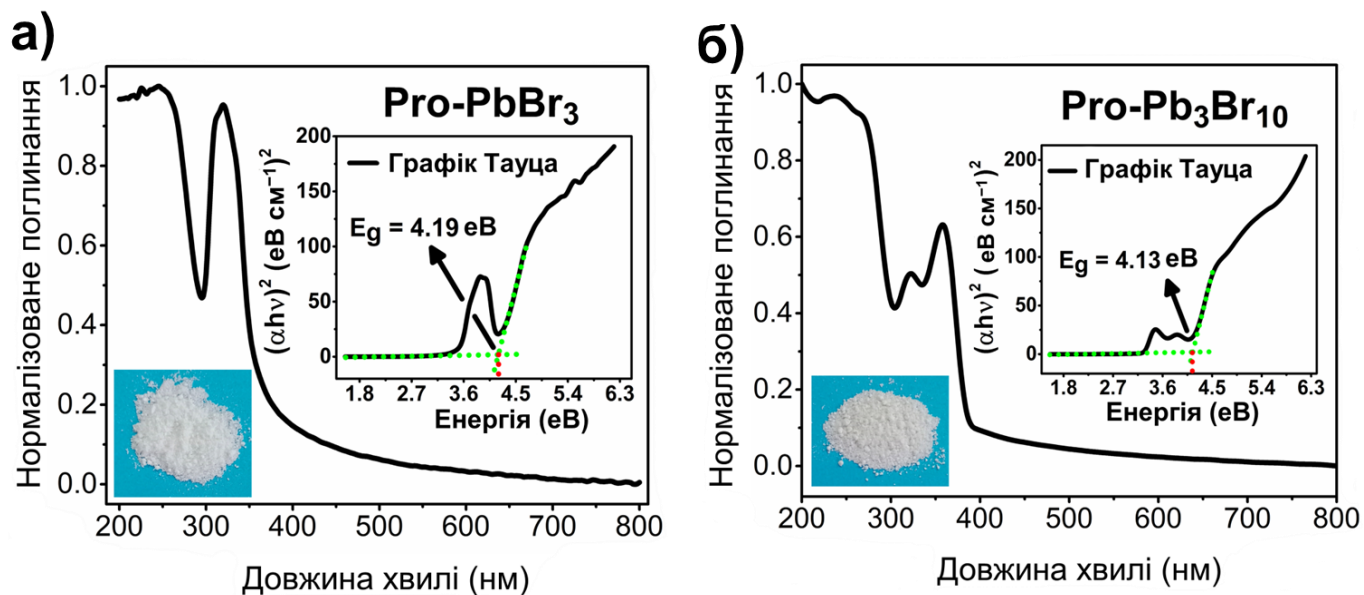


Рис. 4.10. Нормалізовані спектри оптичного поглинання мікросталічних зразків гібридних перовськітів **Pro-PbBr<sub>3</sub>** (а) і **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** (б) з фотографіями порошкових зразків та графіками Тауца, наведеними у вставці.

містить плумбумбромідні октаедри, що одночасно сполучаються між собою вершинами та гранями, становить  $\sim 3,21$  еВ. Край поглинання для **Pro-PbBr<sub>3</sub>** та **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** відрізняється від такого як в чистому PbBr<sub>2</sub> (край поглинання спостерігається при 3,3 еВ).<sup>166</sup> Для інших гібридних перовськітів з подібними типами неорганічних підґраток ці значення становлять  $\sim 3,29$  еВ для (Et<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F)PbBr<sub>3</sub>,<sup>84</sup>  $\sim 3,17$  еВ для (диметилтропінон)<sub>4</sub>Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>,<sup>167</sup> і  $\sim 3,33$  еВ для (tmpa)<sub>4</sub>Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub> (де tmpa = триметилфеніламоній).<sup>161</sup> На електронних спектрах поглинання сполук **Pro-PbBr<sub>3</sub>** і **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** також спостерігаються піки при 3,88 еВ і 3,46 еВ, відповідно, що відповідають екситонному поглинанню. Другий пік при 3,86 еВ для сполуки **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** важко інтерпретувати, враховуючи те, що його можна віднести до невеликих домішок сполуки **Pro-PbBr<sub>3</sub>**. Ширина забороненої зони для двох сполук була визначена двома різними методами, відповідно до прикладів із літератури.<sup>168</sup> Відповідно до першого методу, ширину забороненої зони даних сполук отримували шляхом обробки краю поглинання, що знаходиться при  $\sim 300$  нм (Рис. 4.10а,б).

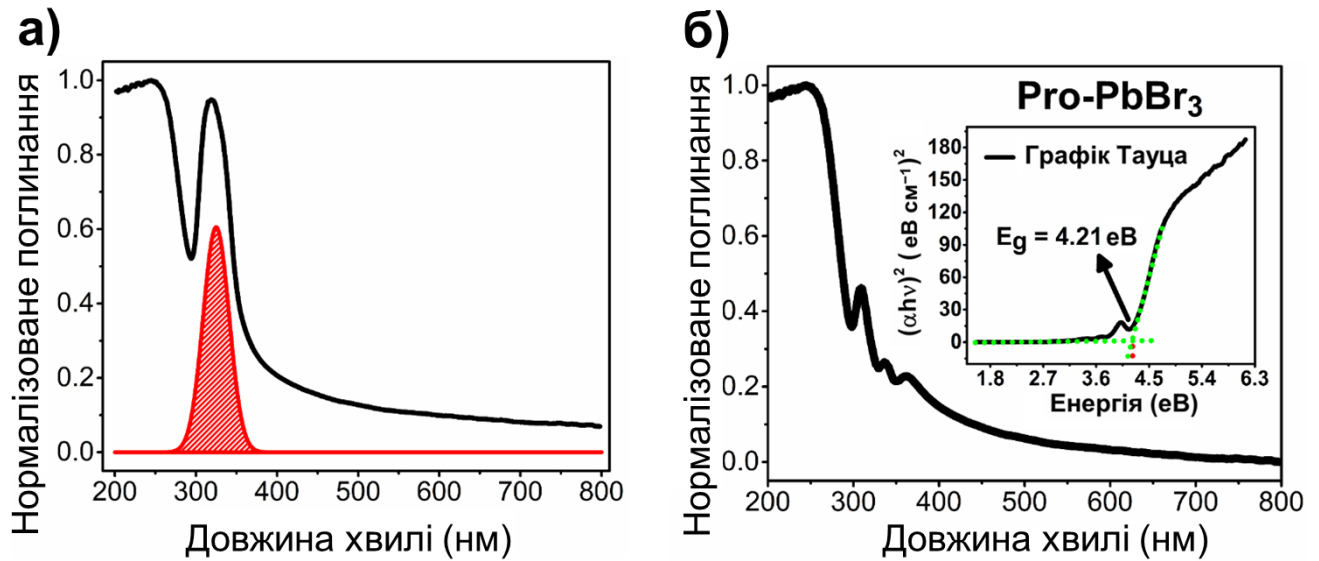


Рис. 4.11. (а) Спектр оптичного поглинання для мікрочисталічного зразку перовськіту  $\text{Pro-PbBr}_3$  (чорна лінія) разом з піком, змодельованим за допомогою Гаусової функції (червона лінія). (б) Спектр поглинання  $\text{Pro-PbBr}_3$  (чорна лінія), отриманий після віднімання змодельованого піку. Відповідний графік Тауца відображено у вставці.

Було показано, що обидва гібридні перовськіти характеризуються дуже близькими значеннями забороненої зони, яка становить 4,19 eV для  $\text{Pro-PbBr}_3$  і 4,13 eV для  $\text{Pro-Pb}_3\text{Br}_{10}$ . Другий метод передбачав віднімання піку поглинання при 320 nm, змодельованого за допомогою Гаусової функції у випадку сполуки  $\text{Pro-PbBr}_3$  (Рис. 4.11) і двох піків поглинання змодельованих за допомогою Гаусової функції з максимумами при 356 nm і 323 nm для  $\text{Pro-Pb}_3\text{Br}_{10}$  (Рис. 4.12). На Рис. 4.11б та Рис. 4.12б наведено нормовані спектри поглинання гібридних перовськітів  $\text{Pro-PbBr}_3$  та  $\text{Pro-Pb}_3\text{Br}_{10}$ , відповідно, що були отримані після віднімання піку, змодельованого за допомогою Гаусової функції, а також відповідні графіки Тауца.

Варто зазначити, що значення ширини забороненої зони, розраховані за цим методом (4,21 eV для  $\text{Pro-PbBr}_3$  і 4,09 eV для  $\text{Pro-Pb}_3\text{Br}_{10}$ ), суттєво не відрізняються від розрахованих за попереднім простим методом (Рис. 4.10).

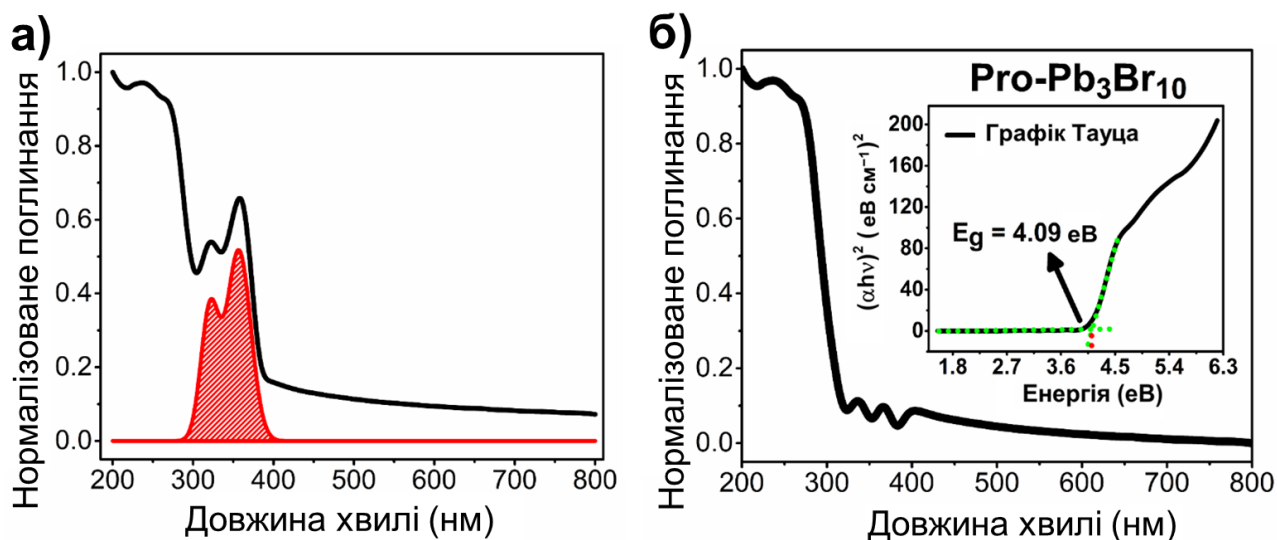


Рис. 4.12. (а) Спектр оптичного поглинання для мікрочисталічного зразку перовськіту **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** (чорна лінія) разом з піком, змодельованим за допомогою Гаусової функції (червона лінія). (б) Спектр поглинання **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** (чорна лінія), отриманий після віднімання змодельованого піку. Відповідний графік Тауца відображено у вставці.

#### 4.4. Спектри кругового дихроїзму гібридного перовськіту **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**

Введення хіральних катіонів в структуру гібридних перовськітів зумовлює виникнення в даних матеріалах сильного хірооптичного відгуку. Очікується, що отримані хірально перовськіти будуть характеризуватись сильним хірооптичним відгуком через їх внутрішню хіральність, яка індукується катіонами L-проліну.<sup>152</sup> За допомогою спектроскопії кругового дихроїзму був досліджений гібридний перовськіт **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**. Відповідно до спектрів КД, гібридний перовськіт **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** має виражений хірооптичний відгук. Спектри КД та відповідні нормовані спектри поглинання **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** наведено на Рис. 4.13. На спектрі КД даного гібридного перовськіту піки спостерігаються при 255 і 312 нм в позитивній частині графіку і при 230, 305, 320, 333 і 348 нм в негативній частині графіку. Розташування та кількість характерних сигналів на спектрі КД для **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** відрізняється від спектру КД чистого L-проліну у воді, який має лише один сигнал при ~212 нм.<sup>169,170</sup>

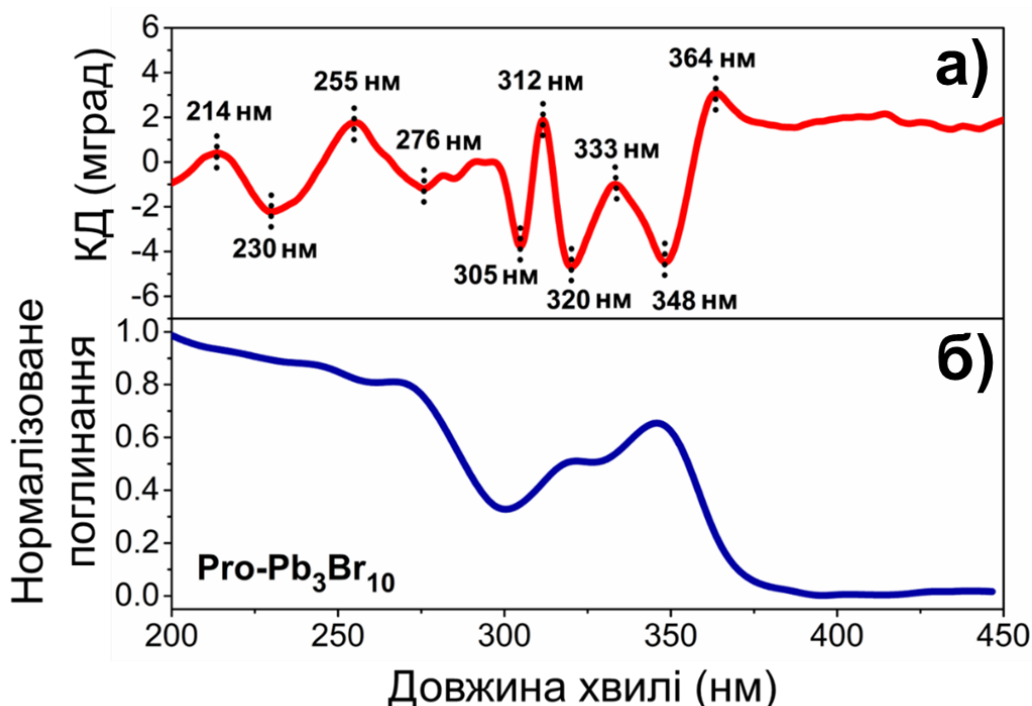


Рис. 4.13. (а) Спектр кругового дихроїзму і (б) спектр поглинання гібридного перовськіту **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**.

Варто зазначити, що спектр КД для **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** перетинає нульову лінію зі зміною знаку спектру на довжинах хвиль (Рис. 4.13а), що відповідають характерним краям поглинання (Рис. 4.13б).

Це спостереження підтверджує те, що сигнали КД сполуки **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** зумовлені розщепленням енергетичних рівнів асоційованих електронних станів напівпровідника під впливом хіральных органічних катіонів, що подібно до описаних раніше хіральных матеріалів.<sup>107</sup> Ці результати свідчать про те, що катіони L-проліну індують хіральність в неорганічному каркасі [PbHal<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> сполуки **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**, наділяючи її власною хіральністю. Крім того, ці спостереження узгоджуються з попередніми дослідженнями, які показують, що пряме індукування хіральності відбувається, коли до складу гібридного перовськіту входять хіральні органічні катіони.<sup>111</sup>

#### 4.5. Фотолюмінесценція гібридних перовськітів на основі L-проліну

Відповідно до попередніх експериментальних даних, 1D і 2D гібридні перовськіти до складу яких входять «гофровані» неорганічні шари, є ефективними широкосмуговими емітерами світла.<sup>171–173</sup> Широкосмугова емісія світла в основному виникає за рахунок самолокалізованих екситонів, що виникають внаслідок сильної електрон-фонної взаємодії, причому напівширина піку емісії пов'язана зі ступенем спотворення металгалогенідного октаедра.<sup>174–177</sup>

Методом 3D фотолюмінесцентної спектроскопії було досліджені порошкові зразки гібридних перовськітів **Pro-PbBr<sub>3</sub>** і **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** при 78 К (Рис. 4.14).

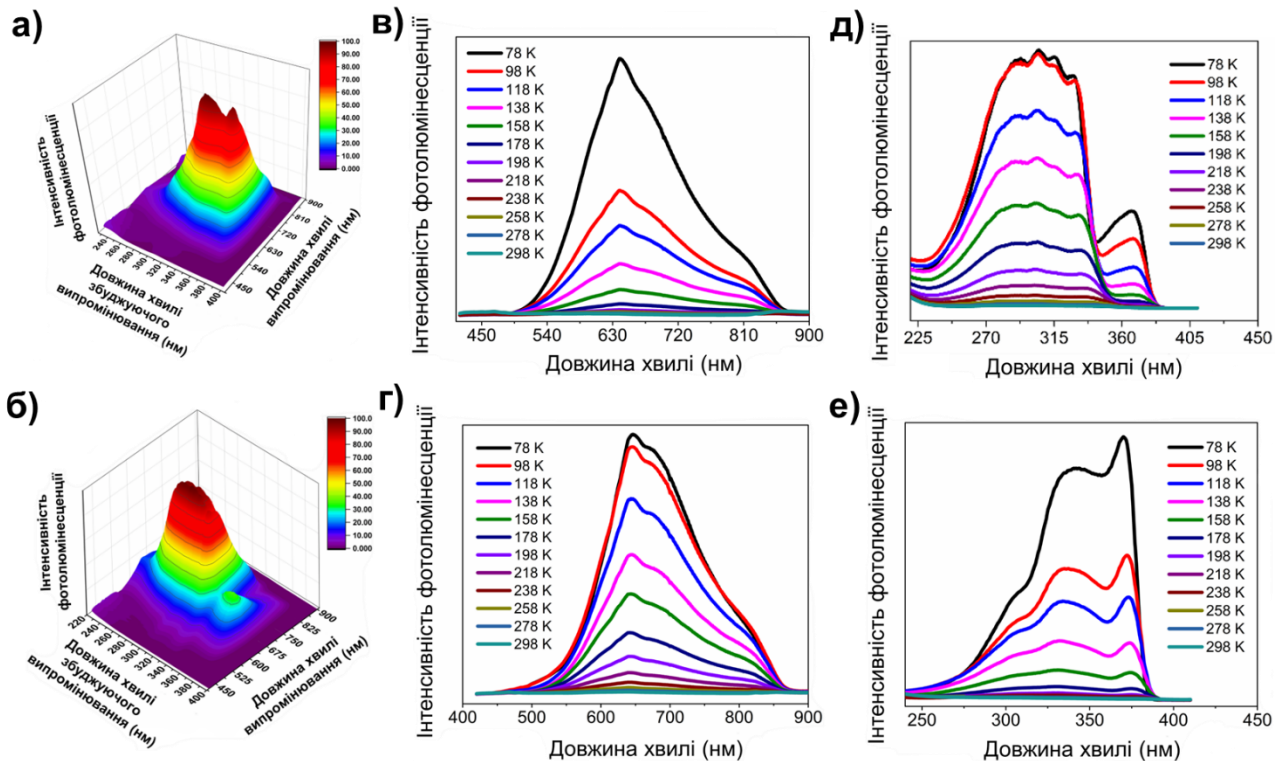


Рис. 4.14. 3D спектри фотолюмінесценції мікрокристалічних зразків гібридних перовськітів **Pro-PbBr<sub>3</sub>** (а) і **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** (б) записані при 78 К. Температурозалежні 2D спектри випромінювання **Pro-PbBr<sub>3</sub>** (в) і **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** (г); Температурозалежні 2D спектри збудження **Pro-PbBr<sub>3</sub>** (д) і **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** (е)

Спектри фотолюмінесценції гібридних перовськітів **Pro-PbBr<sub>3</sub>** і **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** наведені у вигляді 3D фотолюмінесцентної топографічної карти (Рис. 4.14а, б). Крім того, на Рис. 4.14 наведені температурно-залежні 2D спектри емісії (Рис. 4.14в,г) та збудження (Рис. 4.14д,е) фотолюмінесценції. На 3D спектрі фотолюмінесценції криві випромінювання були зареєстровані в діапазоні довжин хвиль збудження 220 – 400 нм. Відповідно до спектрів емісії фотолюмінесценції, сполуки **Pro-PbBr<sub>3</sub>** та **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** характеризуються сильним широкосмуговим випромінюванням при низьких температурах в діапазоні довжин хвиль від 510 до 850 нм. Для сполуки **Pro-PbBr<sub>3</sub>** максимум випромінювання спостерігається при 647 нм з плечем при 674 нм (Рис. 4.14в). Водночас, для сполуки **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** максимум випромінювання спостерігається при 640 нм (Рис. 4.14г). Інтенсивність фотолюмінесценції в обох гібридних перовськітах зменшується з підвищенням температури. При кімнатній температурі фотолюмінесценція даних гібридних перовськітів слабо виражена. Температурнозалежні спектри збудження також відрізняються для обох сполук (Рис. 4.14д,е).

#### 4.6. Висновки до Розділу 4

1. Продемонстровано, що L-пролін є чудовим кандидатом для отримання нових хіральних плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів.

2. Показано, що шляхом взаємодії L-проліну та броміду плюмбуму в концентрованій бромоводневій кислоті можна отримати два нові гомохіральні плюмбумбромідні гібридні перовськіти.

3. Встановлено, що L-пролін дозволяє отримувати гібридні перовськіти з різними структурними мотивами неорганічних каркасів. Це досягається за допомогою використання різних початкових мольних співвідношень L-проліну до броміду плюмбуму. Так, змінюючи концентрації L-проліну до броміду плюмбуму, що використовувались для синтезу, структура отриманих гібридних перовськітів змінюється від одновимірної, до складу якої входять нескінченні аніонні

плюмбумбромідні ланцюги  $[\text{PbBr}_3]^-_\infty$ , які побудовані з плюмбумбромідних октаедрів сполучених між собою гранями до двовимірних неорганічних аніонних шарів  $[\text{Pb}_3\text{Br}_{10}]^{4-}_\infty$ , які побудовані з плюмбумбромідних октаедрів сполучених між собою як гранями так і вершинами. Цей результат демонструє потенціал хіральної амінокислоти  $\alpha$ -проліну для отримання нових гібридних перовськітів з незвичайними типами неорганічних підґраток, що дозволить керувати їх оптоелектронними властивостями в широкому діапазоні.

4. Встановлено, що використання L-проліну дозволяє отримати гібридні перовськіти з вираженим хірооптичним відгуком, що може бути використано для створення різноманітних оптоелектронних пристроїв.

5. Встановлено, що плюмбумбромідні гібридні перовськіти на основі L-гістидину є широкозонними напівпровідниками і мають ширини заборонених зон 4,19 eV і 4,13 eV, для гібридних перовськітів **Pro-PbBr<sub>3</sub>** та **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**, відповідно.

6. Показано, що використання L-проліну дозволяє отримати гібридні перовськіти, які характеризуються температурнозалежною широкосмуговою фотолюмінесценцією. Тому, враховуючи внутрішню хіральність даних перовськітів у поєднанні з їх фотолюмінесцентними властивостями, можна очікувати, що ці сполуки є потенційними матеріалами для активних шарів в оптоелектронних пристроях.

## РОЗДІЛ 5. ПЛЮМБУМГАЛОГЕНІДНІ ГІБРИДНІ ПЕРОВСЬКІТИ НА ОСНОВІ L-ГІСТИДИНУ

### 5.1. Кристалічні структури перовськітів на основі L-гістидину

Для гібридних перовськітів **His-PbI<sub>4</sub>**, **His-PbBr<sub>0,4</sub>I<sub>3,6</sub>** та **His-PbBr<sub>4</sub>** вдалось отримати великі кристали, які можна було використовувати для монокристальних рентгеноструктурних досліджень. Було встановлено, що гібридні перовськіти **His-PbI<sub>4</sub>** та **His-PbBr<sub>4</sub>** кристалізуються в хіральній нецентросиметричній просторовій групі  $C222_1$  орторомбічної сингонії. Однак для гібридного перовськіту **His-PbBr<sub>0,4</sub>I<sub>3,6</sub>** спостерігалось зниження симетрії кристалічної структури. Встановлено, що даний перовськіт кристалізується в хіральній нецентросиметричній просторовій групі  $C2$  моноклінної сингонії. Вибрані кристалографічні дані для даних сполук наведені в Табл. 5.1. Враховуючи те, що кристалічні структури всіх отриманих плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів на основі L-гістидину є дуже подібними, подальший аналіз та обговорення кристалічної структури будуть проведені лише для сполуки **His-PbI<sub>4</sub>**. За результатами монокристального рентгеноструктурного аналізу, кристалічна структура гібридного перовськіту **His-PbI<sub>4</sub>** складається з аніонних негативно заряджених неорганічних шарів  $[PbHal_{4/2}Hal_{2/1}]^{2-}$ . Тут  $Hal_{4/2}$  відповідає чотирьом екваторіальним атомам галогенів, що приймають участь у зв'язуванні плюмбумгалогенідних октаедрів вершинами, а  $Hal_{2/1}$  відповідає двом термінальним аксіальним галогенідним атомам, які зв'язані лише з одним центром Pb. До складу катіонних позитивно заряджених органічних шарів входять протоновані молекули L-гістидину ( $L-HisH^+$ ) та ко-кристалізовані молекули води у співвідношенні 1:2:0,22 (Рис. 5.1a). Водночас, в кристалічній структурі гібридних перовськітів **His-PbBr<sub>4</sub>** та **His-PbBr<sub>0,4</sub>I<sub>3,6</sub>** відсутні ко-кристалізовані молекули води. В кристалічній структурі **His-PbI<sub>4</sub>**, центральні йони  $Pb^{2+}$  координуються шістьма атомами галогенів, утворюючи дещо викривлений октаедр  $PbHal_6$ .

Табл. 5.1. Вибрані кристалографічні дані для сполук **His-PbI<sub>4</sub>**, **His-PbBr<sub>4</sub>** та **His-PbBr<sub>0,4</sub>I<sub>3,6</sub>**

	<b>His-PbI<sub>4</sub></b>	<b>His-PbBr<sub>4</sub></b>	<b>His-PbBr<sub>0,4</sub>I<sub>3,6</sub></b>
Температура / К	293 К	293 К	227 К
Емпірична формула	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> PbI <sub>4</sub> · 0,22H <sub>2</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> PbBr <sub>4</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> PbBr <sub>0,4</sub> I <sub>3,6</sub>
<i>Mr</i> / Г моль <sup>-1</sup>	1031,09	839,17	1008,33
Сингонія	орторомбічна	орторомбічна	моноклінна
Просторова група	C222 <sub>1</sub>	C222 <sub>1</sub>	C2
<i>a</i> / Å	8,3053(15)	9,2006(6)	8,1236(9)
<i>b</i> / Å	9,5330(18)	7,8434(6)	9,4686(9)
<i>c</i> / Å	30,667(6)	29,935(2)	15,3633(19)
$\beta$ / °	90	90	95,658(11)
Об'єм комірки / Å <sup>3</sup>	2428,0(8)	2160,2(3)	1176,0(2)
<i>Z</i>	4	4	2
$\rho_{\text{розрах}}$ / Г см <sup>-3</sup>	2,821	2,580	2,848
GoF	0,984	1,157	0,935
R [ <i>I</i> ≥ 2σ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0,0524, wR <sub>2</sub> = 0,0654	R <sub>1</sub> = 0,0875, wR <sub>2</sub> = 0,1883	R <sub>1</sub> = 0,0499, wR <sub>2</sub> = 0,1054
R [усі дані]	R <sub>1</sub> = 0,1001 wR <sub>2</sub> = 0,0794	R <sub>1</sub> = 0,1264 wR <sub>2</sub> = 0,2121	R <sub>1</sub> = 0,0798 wR <sub>2</sub> = 0,1112



Табл. 5.2. Вибрані довжини зв'язків (Å) для **His-PbI<sub>4</sub>**, **His-PbBr<sub>0,4</sub>I<sub>3,6</sub>** та **His-PbBr<sub>4</sub>**

<b>His-PbI<sub>4</sub></b>			
Pb1–I2 <sup>1</sup>	3,1496(13) Å	Pb1–I2 <sup>3</sup>	3,1752(12) Å
Pb1–I2	3,1496(12) Å	Pb1–I1 <sup>1</sup>	3,2133(11) Å
Pb1–I2 <sup>2</sup>	3,1752(12) Å	Pb1–I1	3,2134(11) Å
<sup>1</sup> +x, 1 – y, 1 – z; <sup>2</sup> –1/2 + x, 1/2 – y, 1 – z; <sup>3</sup> –1/2 + x, 1/2 + y, +z			
<b>His-PbBr<sub>0,4</sub>I<sub>3,6</sub></b>			
Pb1–I2 Br2	3,1872(14) Å	Pb1–I1 Br1 <sup>2</sup>	3,094(6) Å
Pb1–I2 <sup>1</sup>  Br2 <sup>1</sup>	3,1872(14) Å	Pb1–I1 Br1 <sup>1</sup>	3,145(6) Å
Pb1–I1 Br1 <sup>3</sup>	3,094(6) Å	Pb1–I2 Br2	3,1872(14) Å
Pb1–I1 Br1	3,145(6) Å	Pb1–I1 Br1	3,145(6) Å
<sup>1</sup> 1 – x, +y, –z; <sup>2</sup> –1/2 + x, –1/2 + y, +z; <sup>3</sup> 3/2 – x, –1/2 + y, –z			
<b>His-PbBr<sub>4</sub></b>			
Pb1–Br2 <sup>1</sup>	2,953(3) Å	Pb1–Br2	3,100(3) Å
Pb1–Br2 <sup>2</sup>	3,100(3) Å	Pb1–Br1	3,002(3) Å
Pb1–Br2 <sup>3</sup>	2,953(3) Å	Pb1–Br1 <sup>2</sup>	3,002(3) Å
<sup>1</sup> 3/2 – x, 1/2 + y, 1/2 – z; <sup>2</sup> 1 – x, +y, 1/2 – z; <sup>3</sup> –1/2 + x, 1/2 + y, +z			

Величини кутів між *цис*-галогенідними атомами (кути *цис*-Hal-Pb-Hal) дають змогу кількісно оцінити спотворення плумбумбромідних октаедрів та змінюються в діапазоні від 82,144(15)° до 101,30(5)° для **His-PbI<sub>4</sub>** і від 81,039(8)° до 104,86(11)° для **His-PbBr<sub>4</sub>**. Варто зазначити, що подібний розкид значень кутів *цис*-Hal-Pb-Hal спостерігається і для сполуки **His-PbBr<sub>0,4</sub>I<sub>3,6</sub>**, які змінюються в діапазоні від 80,2(3)° до 98,741(8)°. Для *транс*-кутів спостерігається значно менший розкид їх значень порівняно з розкидом значень для *цис*-кутів.

Табл. 5.3. Вибрані параметри кутів для **His-PbI<sub>4</sub>**, **His-PbBr<sub>0,4</sub>I<sub>3,6</sub>** та **His-PbBr<sub>4</sub>**

<b>His-PbI<sub>4</sub></b>			
I2 <sup>1</sup> -Pb1-I2	94,43(5)°	I2-Pb1-I1 <sup>1</sup>	88,70(6)°
I2 <sup>1</sup> -Pb1-I2 <sup>2</sup>	176,42(5)°	I2 <sup>2</sup> -Pb1-I1 <sup>1</sup>	91,03(6)°
I2-Pb1-I2 <sup>2</sup>	82,144(15)°	I2 <sup>3</sup> -Pb1-I1 <sup>1</sup>	90,27(6)°
I2 <sup>1</sup> -Pb1-I2 <sup>3</sup>	82,145(15)°	I2 <sup>1</sup> -Pb1-I1	88,70(6)°
I2-Pb1-I2 <sup>3</sup>	176,42(5)°	I2-Pb1-I1	89,91(6)°
I2 <sup>2</sup> -Pb1-I2 <sup>3</sup>	101,30(5)°	I2 <sup>2</sup> -Pb1-I1	90,27(6)°
I2 <sup>1</sup> -Pb1-I1 <sup>1</sup>	89,91(6)°	I1 <sup>1</sup> -Pb1-I1	177,95(5)°
I2 <sup>3</sup> -Pb1-I1	91,03(6)°	Pb1-I2-Pb1 <sup>4</sup>	176,42(5)°
<sup>1</sup> +x, 1 - y, 1 - z; <sup>2</sup> -1/2 + x, 1/2 - y, 1 - z; <sup>3</sup> -1/2 + x, 1/2 + y, +z; <sup>4</sup> 1/2 + x, -1/2 + y, +z			
<b>His-PbBr<sub>0,4</sub>I<sub>3,6</sub></b>			
I2 Br2 <sup>1</sup> -Pb1-I2 Br2	178,6(2)°	I1 Br1 <sup>2</sup> -Pb1-I1 Br1 <sup>3</sup>	82,4(3)°
I1 Br1 <sup>2</sup> -Pb1-I2 Br2	91,76(11)°	I1 Br1 <sup>2</sup> -Pb1-I1 Br1	178,3(2)°
I2 Br1 <sup>1</sup> -Pb1-I2 Br2	89,41(11)°	I1 Br1-Pb1-I2 Br2 <sup>1</sup>	89,41(11)°
I2 Br1-Pb1-I2 Br2	89,53(14)°	I1 Br1-Pb1-I1 Br1 <sup>1</sup>	80,2(3)°
I2 Br1 <sup>3</sup> -Pb1-I2 Br2	89,29(13)°	I1 Br1-Pb1-I2 Br2	89,53(14)°
I1 Br1 <sup>3</sup> -Pb1-I1 Br1	98,741(8)°		
<sup>1</sup> 1 - x, +y, - z; <sup>2</sup> -1/2 + x, -1/2 + y, +z; <sup>3</sup> -3/2 + x, -1/2 + y, -z; <sup>4</sup> 1/2 + x, 1/2 + y, +z			
<b>His-PbBr<sub>4</sub></b>			
Br2 <sup>1</sup> -Pb1-Br2 <sup>2</sup>	93,07(12)°	Br2 <sup>1</sup> -Pb1-Br1 <sup>3</sup>	89,8(2)°
Br2 <sup>2</sup> -Pb1-Br2	174,08(12)°	Br2 <sup>1</sup> -Pb1-Br1	88,66(19)°
Br2 <sup>1</sup> -Pb1-Br2	81,039(8)°	Br1-Pb1-Br2 <sup>3</sup>	90,7(2)°
Br2 <sup>1</sup> -Pb1-Br2 <sup>3</sup>	174,07(12)°	Br1 <sup>3</sup> -Pb1-Br2 <sup>3</sup>	90,7(2)°
Br2 <sup>3</sup> -Pb1-Br2	104,86(11)°	Br1-Pb1-Br2	90,7(2)°
Br2 <sup>2</sup> -Pb1-Br2 <sup>3</sup>	81,039(8)°	Br1 <sup>3</sup> -Pb1-Br2	90,7(2)°
Br2 <sup>2</sup> -Pb1-Br1 <sup>3</sup>	88,66(19)°	Br1 <sup>3</sup> -Pb1-Br1	177,83(14)°
Br2 <sup>2</sup> -Pb1-Br1	89,8(2)°	Pb1 <sup>4</sup> -Br2-Pb1	174,08(12)°
<sup>1</sup> 3/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z; <sup>2</sup> -1/2 + x, 1/2 + y, +z; <sup>3</sup> 1 - x, +y, 1/2 - z; <sup>4</sup> 1/2 + x, -1/2 + y, +z			

Наприклад, для величини кутів *транс*-Hal-Pb-Hal змінюються в діапазоні від 176,42(5)° to 177,95(5)° для **His-PbI<sub>4</sub>**, тоді як для **His-PbBr<sub>4</sub>** величини відповідних кутів *транс*-Hal-Pb-Hal змінюються в діапазоні від 174,07(12)° до 177,83(14)°. Що

цікаво, *транс*-кути **His-PbBr<sub>0,4</sub>I<sub>3,6</sub>** змінюються в діапазоні від 178,3(2)° до 178,6(2)°. Варто зазначити, що гібридний перовскіт **His-PbBr<sub>0,4</sub>I<sub>3,6</sub>** характеризуються найменшим розкидом значень *транс*-кутів порівняно з іншими плюмбумгалогенідними гібридними перовскітами на основі L-гістидину. Параметр октаедричного спотворення  $\Sigma$  для **His-PbI<sub>4</sub>**, **His-PbBr<sub>0,4</sub>I<sub>3,6</sub>** та **His-PbBr<sub>4</sub>** становить 36,82°, 41,94° і 41,73° відповідно. Варто зазначити, що **His-PbBr<sub>0,4</sub>I<sub>3,6</sub>** характеризується найвищим значенням октаедричного спотворення серед плюмбумгалогенідних гібридних перовскітів на основі L-гістидину. Також для гібридних перовскітів на основі гістидину спостерігається поступове зростання значень  $\sigma^2$  при поступовому зміщенні йоду на бром. Значення  $\sigma^2$  становлять 25,13 (°)<sup>2</sup>, 28,63 (°)<sup>2</sup> і 36,04 (°)<sup>2</sup> для **His-PbI<sub>4</sub>**, **His-PbBr<sub>0,4</sub>I<sub>3,6</sub>** та **His-PbBr<sub>4</sub>**, відповідно. Значення  $\Delta d$  також поступово зростають і становлять  $6,79 \times 10^{-5}$ ,  $1,47 \times 10^{-4}$  та  $4,10 \times 10^{-4}$  для **His-PbI<sub>4</sub>**, **His-PbBr<sub>0,4</sub>I<sub>3,6</sub>** та **His-PbBr<sub>4</sub>**, відповідно.

Як було показано раніше, найбільший вплив на ширину забороненої зони плюмбумгалогенідних гібридних перовскітів має величина кута M–Hal–M між двома сусідніми плюмбумгалогенідними октаедрами, сполучених між собою вершинами (де M = Pb, Sn тощо, Hal – галогенідні аніони).<sup>178</sup> Відхилення величини кута M–Hal–M від ідеального значення 180°, при якому досягається максимальне перекриття орбіталей атомів галогену та металу, збільшує значення ширини забороненої зони. Відповідні величини кутів Pb–Hal–Pb для **His-PbI<sub>4</sub>** та **His-PbBr<sub>4</sub>** становлять 176,42(5)° та 174,08(12)°, відповідно. Що цікаво, у випадку сполуки **His-PbBr<sub>0,4</sub>I<sub>3,6</sub>** величина кута Pb–Br|I–Pb становить 178,3(2)°. Величини кутів Pb–Hal–Pb в гібридних перовскітах на основі L-гістидину дещо відхиляються від ідеального значення 180°. Наскільки відомо з літературних джерел, кути Pb–Hal–Pb для гібридних перовскітів на основі L-гістидину є одними із найвищих серед 2D гібридних перовскітів.<sup>179,180</sup>

Табл. 5.4. Вибрані параметри водневих зв'язків для гібридних перовськітів **His-PbI<sub>4</sub>**, **His-PbBr<sub>0,4</sub>I<sub>3,6</sub>** та **His-PbBr<sub>4</sub>**

D-H...A	D-H, Å	H...A, Å	D...A, Å	∠DHA, °	Коди симетрії для А
<b>His-PbI<sub>4</sub></b>					
C5-H5...I1 <sup>1</sup>	0,93	2,71	3,591(19)	158	<sup>1</sup> -1/2 + x, 1/2 + y, + z
C6-H6...I1 <sup>2</sup>	0,93	2,94	3,748(19)	146	<sup>2</sup> -1/2 + x, -1/2 + y, +z
N3-H3...O3	0,86	1,99	2,71(2)	141	-
O3-H3C...I2 <sup>3</sup>	0,85	1,94	2,75(3)	159	<sup>3</sup> -1/2 + x, 1/2 - y, 1 - z
O1-H1...N2 <sup>4</sup>	0,81	2,05	2,81(2)	156	<sup>4</sup> 3/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z
N1-H1A...O2 <sup>4</sup>	0,89	1,83	2,718(19)	176	<sup>4</sup> 3/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z
N1-H1B...O1 <sup>5</sup>	0,89	1,91	2,79(2)	171	<sup>5</sup> 2 - x, +y, 1/2 - z
N1-H1C...I1	0,89	2,79	3,612(13)	154	-
<b>His-PbBr<sub>0,4</sub>I<sub>3,6</sub></b>					
C6-H6...(Br2 I2) <sup>2</sup>	0,93	2,91	3,70(5)	144	<sup>2</sup> -1/2 + x, -1/2 + y, +z
C5-H5...(Br2 I2) <sup>1</sup>	0,94	2,78	3,67(4)	158	<sup>1</sup> -1/2 + x, 1/2 + y, +z
O1-H1...N3 <sup>6</sup>	0,83	2,26	2,94(4)	139	<sup>6</sup> 1/2 - x, 1/2 + y, 1 - z
N1-H1B...O2 <sup>7</sup>	0,90	1,85	2,74(3)	173	<sup>7</sup> 1/2 - x, -1/2 + y, 1 - z
N1-H1C...O1 <sup>8</sup>	0,90	1,81	2,71(3)	171	<sup>8</sup> 1 - x, +y, 1 - z
N1-H1C...Br2/I2	0,90	2,74	3,55(2)	151	-
<b>His-PbBr<sub>4</sub></b>					
C5-H5...Br1 <sup>9</sup>	0,93	2,64	3,464(19)	148	<sup>9</sup> 1/2 + x, -1/2 + y, +z
C6-H6...Br1 <sup>2</sup>	0,93	2,69	3,516(19)	148	<sup>2</sup> -1/2 + x, -1/2 + y, +z
O1-H1...N2 <sup>10</sup>	0,83	2,10	2,83(3)	148	<sup>10</sup> -1/2 + x, 3/2 - y, 1 - z
N1-H1A...O2 <sup>11</sup>	0,89	1,83	2,71(4)	169	<sup>11</sup> 1/2 + x, 3/2 - y, 1 - z
N1-H1B...O1 <sup>12</sup>	0,89	1,86	2,74(3)	171	<sup>12</sup> +x, 2 - y, 1 - z
N1-H1C...Br1	0,89	2,60	3,46(2)	163	-

Важливо зазначити, що такі високі значення кутів Pb-Hal-Pb для гібридних перовськітів на основі L-гістидину пов'язані із співрозмірними розмірами імідазольного циклу катіону гістидину ( $r_{\text{eff}} = 2.58 \text{ Å}$ )<sup>181</sup> та кубооктаедричної порожнини (ефективний об'єм порожнини для плумбумйодидних перовськітів

становить  $2.60 \text{ \AA}$ )<sup>15</sup>, що призводить до значно меншого викривлення кутів Pb–Hal–Pb в неорганічних шарах даних гібридних перовськітів.

Структурний мотив неорганічних шарів 2D гібридних перовськітів на основі гістидину утворюється за рахунок умовного розділення кубічної структури 3D гібридного перовськіту на шари вздовж кристалографічного напрямку  $\langle 100 \rangle$ . Найкоротша відстань між сусідніми плюмбумгалогенідними 2D шарами становить  $15,33 \text{ \AA}$ ,  $15,36 \text{ \AA}$  і  $14,91 \text{ \AA}$  для **His-PbI<sub>4</sub>**, **His-PbBr<sub>0,4</sub>I<sub>3,6</sub>** та **His-PbBr<sub>4</sub>**, відповідно. Неорганічні 2D шари чергуються з органічними шарами, які складаються із протонуваних молекул L-гістидину (Рис. 5.1г). В кристалічній структурі перовськіту катіони L-гістидину впорядковуються паралельно осі *c*.

Подальший структурний аналіз показав, що катіони L-гістидину взаємодіють з неорганічними шарами як через протонувані аміногрупи, так і через протонувану імідазольну групу L-гістидину. Протонувані аміногрупи катіону утворюють водневі зв'язки C–H...Hal з аксіальними атомами галогенів (Рис. 5.1б). Крім того, у випадку сполуки **His-PbI<sub>4</sub>** ко-кристалізовані молекули води утворюють водневі зв'язки як з катіонами L-гістидину, так із неорганічними 2D шарами перовськітів. Молекули води вступають у взаємодію з неорганічними шарами з утворенням водневих зв'язків O–H...I з екваторіальними атомами йоду плюмбумйодидних октаедрів. Взаємодія всередині органічних шарів перовськітів забезпечується трьома типами водневих зв'язків (Рис. 5.1в, Табл. 5.4). Відповідність структури порошкових зразків гібридних перовськітів **His-PbI<sub>4</sub>** та **His-PbBr<sub>4</sub>** дослідженням монокристалом підтверджено методом порошкової рентгенівської дифракції (Додаток А).

## 5.2. Уточнення параметрів комірок перовськітів на основі L-гістидину за методом Рітвельда

Як було показано раніше, варіювання співвідношення галогенів в гібридних перовськітах дозволяє прецизійно керувати їх оптичними властивостями.<sup>182</sup> Щоб продемонструвати можливість застосування даної стратегії до гібридних перовськітів

на основі L-гістидину, ми отримали серію із трьох сполук **His-PbBrI<sub>3</sub>**, **His-PbBr<sub>2</sub>I<sub>2</sub>** та **His-PbBr<sub>3</sub>I**. На жаль дані змішаногалогенідні перовськіти не утворюють достатньо великих кристалів, придатних для монокристалного рентгеноструктурного аналізу, однак утворюють полікристалічні зразки придатні для дослідження за допомогою порошкової рентгенівської дифракції. Згідно до отриманих даних, всі дані змішаногалогенідні перовськіти кристалізуються в моноклінній просторовій групі *C2* з параметрами комірок, які наведені в Табл. 5.5. Графік залежності параметрів комірок від вмісту броду на формульну одиницю перовськіту наведено на Рис. 5.2. Для серії гібридних перовськітів загального складу (L-HisH)<sub>2</sub>PbBr<sub>x</sub>I<sub>4-x</sub> спостерігається монотонне зменшення параметрів елементарної комірки зі збільшенням вмісту Br.

Табл. 5.5. Вибрані кристалографічні дані та параметри уточнення Рітвельда сполук <b>His-PbBrI<sub>3</sub></b> , <b>His-PbBr<sub>2</sub>I<sub>2</sub></b> та <b>His-PbBr<sub>3</sub>I</b>			
	<b>His-PbBrI<sub>3</sub></b>	<b>His-PbBr<sub>2</sub>I<sub>2</sub></b>	<b>His-PbBr<sub>3</sub>I</b>
Температура / К	293	293	293
Кристалічна система	моноклинна	моноклинна	моноклинна
Просторова група	<i>C2</i>	<i>C2</i>	<i>C2</i>
<i>a</i> / Å	8,1610(10)	8,0207(2)	7,9065(17)
<i>b</i> / Å	9,4717(13)	9,3553(3)	9,257(2)
<i>c</i> / Å	15,407(2)	15,3378(4)	15,211(3)
$\beta$ / °	95,783(9)	95,169(3)	94,745(12)
Об'єм (Å <sup>3</sup> )	1184,9(3)	1146,21(6)	1109,5(4)
<i>Z</i>	2	2	2
R <sub>wp</sub> (%)	23,125	6,714	18,038
R <sub>p</sub> (%)	18,121	4,757	13,757

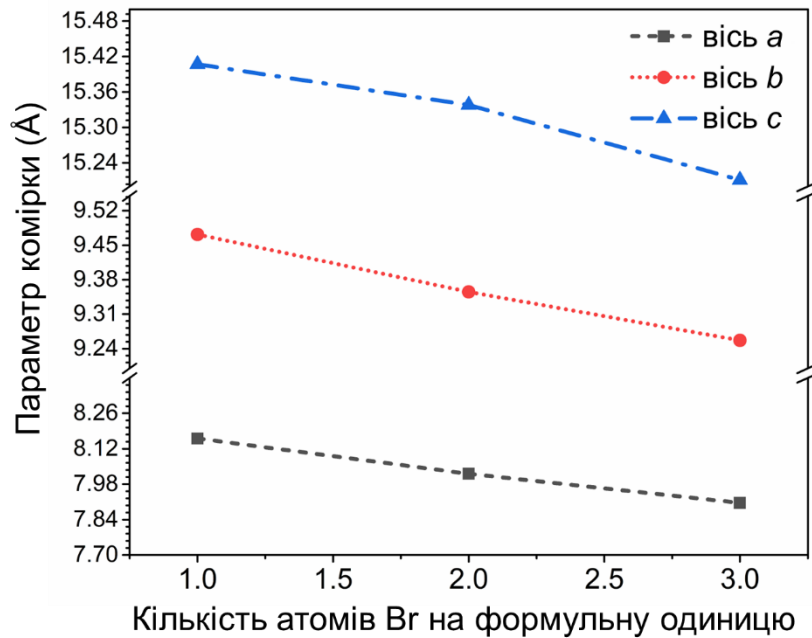


Рис. 5.2. Залежність параметрів елементарної комірки від кількості бромід-йонів на формульну одиницю перовськіту.

### 5.3. Термогравіметричний аналіз перовскітів на основі *L*-гістидину

Для дослідження термічної стабільності плюмбумгалогенідних гібридних перовскітів на основі гістидину були проведені термогравіметричні вимірювання для даних сполук в атмосфері азоту в температурному діапазоні від 300 до 620 К (Рис. 5.3). Відповідно до результатів ТГА, сполуки **His-PbI<sub>4</sub>** та **His-PbBr<sub>4</sub>** починають розкладатись при 445 К і 490 К, відповідно (Рис. 5.3а). Температури розпаду цих гібридних перовскітів знаходяться в межах очікуваного діапазону для шаруватих 2D гібридних перовскітів (Рис. 5.3а).<sup>183,184</sup> Змішаногалогенідні перовскіти **His-PbBrI<sub>3</sub>**, **His-PbBr<sub>2</sub>I<sub>2</sub>** та **His-PbBr<sub>3</sub>I** демонструють зменшення маси на ~1.2% в температурному діапазоні від 300 до 450 К, після чого втрата ваги набуває стрибкоподібного характеру (Рис. 5.3б). Для всіх досліджуваних перовскітів спостерігається двоступенева втрата маси. На жаль, через сильне накладання першого і другого етапів розкладу перовскітів не можна точно визначити кількісні показники втрати маси на кожному із етапів розкладу.

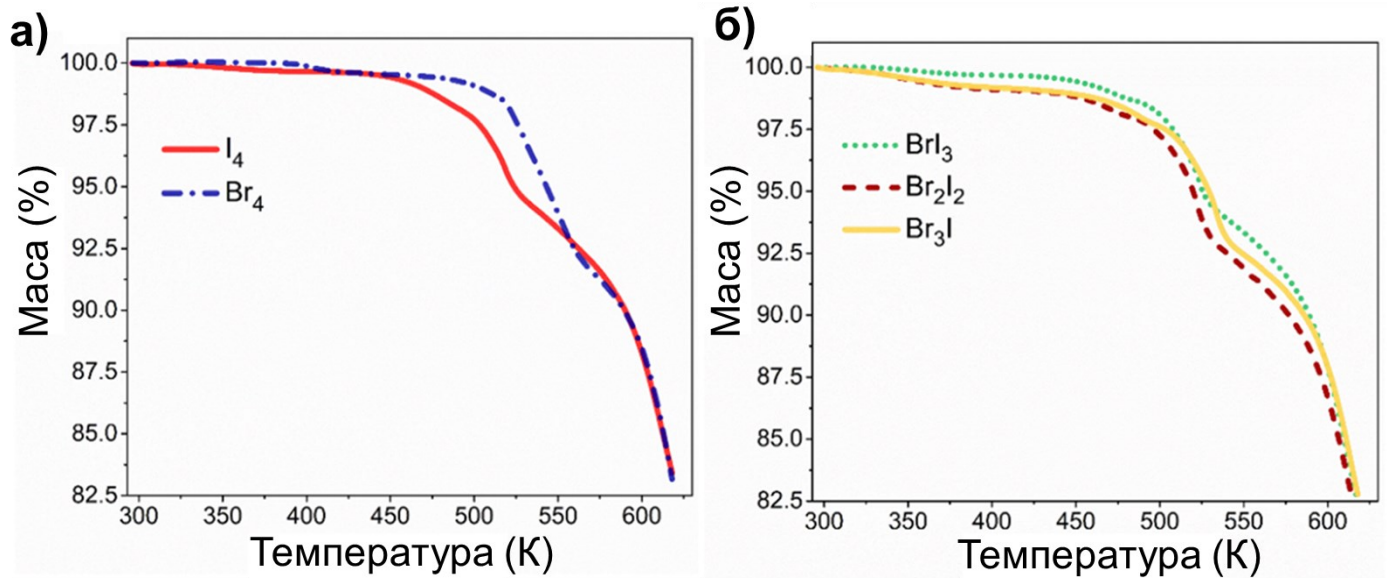


Рис. 5.3. (а) Температурні залежності втрати маси досліджуваних сполук **His-PbI<sub>4</sub>**, **His-PbBr<sub>4</sub>**; (б) Температурні залежності втрати маси досліджуваних сполук **His-PbBrI<sub>3</sub>**, **His-PbBr<sub>2</sub>I<sub>2</sub>**, **His-PbBr<sub>3</sub>I**.

Тому будь-яке віднесення кожного кроку втрати маси до видалення певного компоненту цих гібридних перовськітів є складним завданням. Однак можна стверджувати, що втрата маси для цих гібридних перовськітів на першому етапі розкладу відноситься до видалення частини відповідної галогеноводневої кислоти, тоді як другий етап втрати маси пов'язаний із повним видаленням молекул L-гістидину.<sup>143</sup>

#### 5.4. Електронні спектри плюмбумбромідних гібридних перовськітів на основі L-гістидину

Для дослідження впливу змішування галогенів на оптичні властивості отриманих перовськітів було проведено дослідження електронних спектрів поглинання сполук **His-PbI<sub>4</sub>**, **His-PbBr<sub>2</sub>I<sub>2</sub>** та **His-PbBr<sub>4</sub>**. На Рис. 5.4а наведено електронні спектри поглинання за кімнатної температур сполук **His-PbI<sub>4</sub>**, **His-PbBr<sub>2</sub>I<sub>2</sub>** та **His-PbBr<sub>4</sub>** нанесених на кварцову пластинку. На електронних спектрах для даних

сполук спостерігаються два характеристичні піки поглинання. Максимум піку поглинання в довгохвильовій області монотонно зміщується з 568 нм до 411 нм при поступовому заміщенні йоду на бром (Рис. 5.4б). Окрім низькоенергетичного піку поглинання, також спостерігається другий високоенергетичний пік поглинання з максимумом при 390 нм, 367 нм та 317 нм для сполук **His-PbI<sub>4</sub>**, **His-PbBr<sub>2</sub>I<sub>2</sub>** та **His-PbBr<sub>4</sub>**, відповідно.

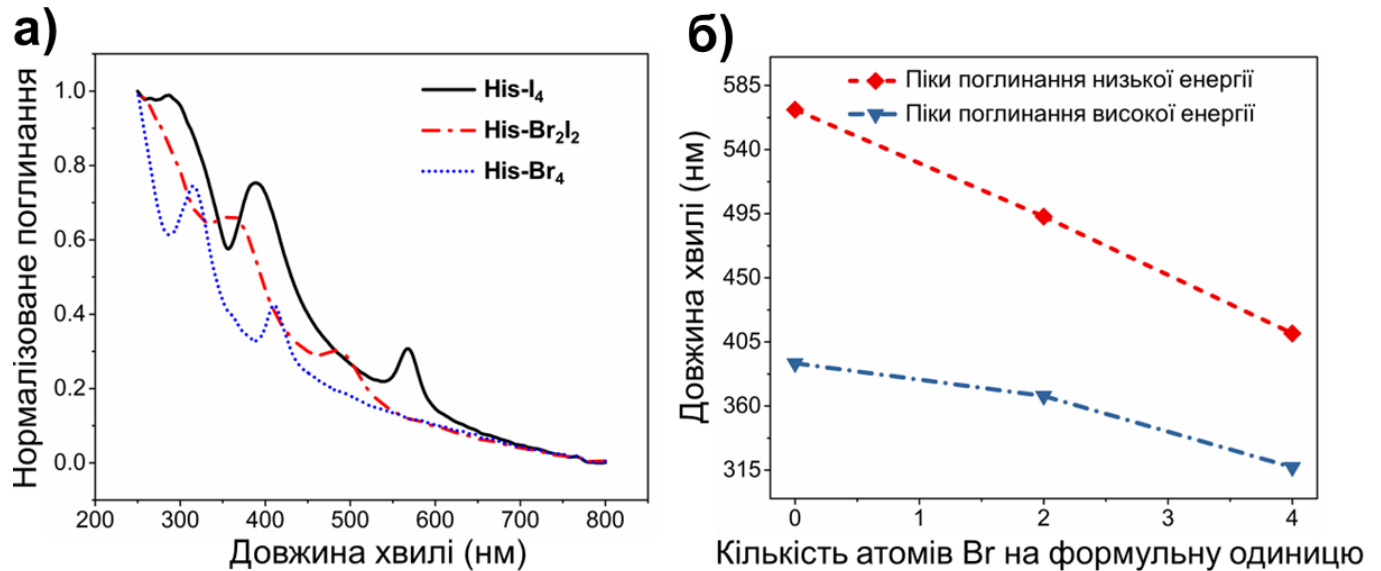


Рис. 5.4. (а) Електронні спектри поглинання сполук **His-PbBr<sub>4</sub>**, **His-PbBr<sub>2</sub>I<sub>2</sub>** та **His-PbI<sub>4</sub>**; (б) Графік залежності максимуму піку поглинання від вмісту броду на формульну одиницю перовськіту.

### 5.5. Фотолюмінесценція гібридних перовськітів на основі *L*-гістидину

Попередні дослідження плюмбумгалогенідних перовськітів продемонстрували їхню виражену фотолюмінесценцію у видимому діапазоні, яка виникає за рахунок електронних переходів в неорганічних шарах гібридних перовськітів. Як було показано раніше, гібридні перовськіти до складу яких входять органічні катіони з імідазолієвим кільцем, характеризуються сильною фотолюмінесценцією.<sup>50,145,185–187</sup> На Рис. 5.5 наведені спектри фотолюмінесценції та збудження фотолюмінесценції отримані для всіх зразків за кімнатної температури. На спектрах фотолюмінесценції

цих гібридних перовськітів спостерігається лише один пік емісії. Максимуми піків емісії та довжини хвиль збудження фотолюмінесценції для всіх гібридних перовськітів наведені в Табл. 5.6. Беручи до уваги, що для L-гістидину максимум емісії спостерігається при 360 нм, можна зробити висновок, що ці смуги відносяться до емісії неорганічної частини цих гібридних перовськітів і зумовлюють фотолюмінесценцію у видимій області (Рис. 5.5а). Таким чином, спостережувані піки емісії зумовлені електронними переходами та рекомбінацією екситонів в аніонній частині перовськітів  $[\text{PbHal}_4]^{2-}$ . Спектри фотолюмінесценції всіх сполук зсуваються батохромно при переході від брому до йоду, що добре узгоджується з раніше отриманими результатами.<sup>150</sup> Крім того, піки емісії даних сполук характеризуються великим значенням ширини піку на половині висоти максимуму випромінювання (FWHM) (Табл. 5.6).

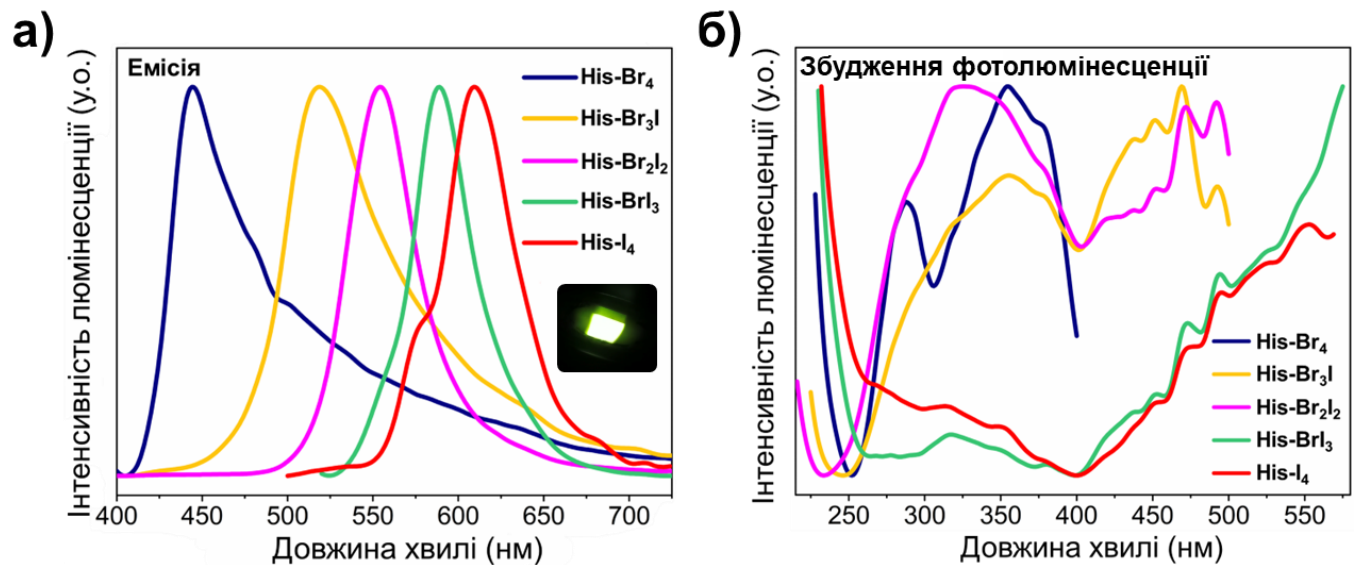


Рис. 5.5. (а) Спектри випромінювання за кімнатної температури для мікрокристалічних зразків перовськітів **His-PbI<sub>4</sub>** (червона крива), **His-PbBrI<sub>3</sub>** (зелена крива), **His-PbBr<sub>2</sub>I<sub>2</sub>** (фіолетова крива), **His-PbBr<sub>3</sub>I** (помаранчева крива) та **His-PbBr<sub>4</sub>** (синя крива); (б) спектри збудження записані за кімнатної температури для сполук **His-PbI<sub>4</sub>** (червона крива), **His-PbBrI<sub>3</sub>** (зелена крива), **His-PbBr<sub>2</sub>I<sub>2</sub>** (фіолетова крива), **His-PbBr<sub>3</sub>I** (помаранчева крива) та **His-PbBr<sub>4</sub>** (синя крива).

Ці результати демонструють перспективність плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів на основі L-гістидину як фотолюмінесцентних матеріалів, емісійними властивостями яких можна легко керувати шляхом систематичної зміни співвідношення галогенідів у цільовому перовськіті. Крім того, беручи до уваги внутрішню хіральність даних гібридних перовськітів, можна припустити, що дані матеріали можуть бути перспективними для застосування в сучасній хіральній оптиці та спінтроніці.

Табл. 5.6. Довжини хвиль максимумів емісії ( $\lambda_{em}$ ), FWHM і довжини хвиль збудження ( $\lambda_{ex}$ ) для гібридних перовськітів на основі L-гістидину					
	His-PbI <sub>4</sub>	His-PbBrI <sub>3</sub>	His-PbBr <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	His-PbBr <sub>3</sub> I	His-PbBr <sub>4</sub>
Максимум піку випромінювання ( $\lambda_{em}$ , нм)	610 нм	589 нм	554 нм	519 нм	445 нм
FWHM (нм)	49 нм	41 нм	48 нм	73 нм	61 нм
Довжина хвилі збудження ( $\lambda_{ex}$ , нм)	495 нм	495 нм	350 нм	312 нм	390 нм

### 5.6. Висновки до Розділу 5

1. Показано, що L-гістидин може бути ефективно використаний для отримання хіральних гібридних перовськітів.

2. На основі структурних досліджень встановлено, що плюмбумгалогенідні гібридні перовськіти на основі L-гістидину мають шарувату двовимірну будову. Встановлено, що кристалічна структура даних гібридних перовськітів складається з аніонних негативно заряджених неорганічних шарів  $[PbHal_{4/2}Hal_{2/1}]^{2-}$  та катіонних

позитивно заряджених органічних шарів, до складу яких входять протоновані молекули L-гістидину ( $L\text{-HisH}^+$ ).

3. Встановлено, що L-гістидин може бути використаний для отримання гібридних перовськітів, які характеризуватимуться шаруватою структурою. Встановлено, що змішування галогенідів на аніонній позиції даних гібридних перовськітів призводить до зниження симетрії їх кристалічної структури.

4. Показано, що чисті йодидні та бромідні гібридні перовськіти на основі L-гістидину кристалізуються в нецентросиметричній просторовій групі  $C222_1$  орторомбічної сингонії. Однак, змішаногалогенідні перовськіти кристалізуються в нецентросиметричній просторовій групі  $C2$  моноклінної сингонії.

5. Встановлено, що дана серія гібридних перовськітів загального складу  $(L\text{-HisH})_2\text{PbBr}_x\text{I}_{4-x}$  характеризується одними із найвищих значеннями октаедричного викривлення  $\Sigma$  серед низьковимірних 2D плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів серед відомих з літератури гібридних перовськітів, .

6. Встановлено, що збільшення вмісту броду на формульну одиницю гібридного перовськіту супроводжується збільшенням ступеня викривлення плюмбумгалогенідних октаедрів.

7. Продемонстровано, що величини кутів  $\text{Pb}-\text{Hal}-\text{Pb}$  між двома сусідніми плюмбумгалогенідними октаедрами, що зв'язані між собою вершинами, є одними із найвищих серед 2D гібридних перовськітів. Встановлено, що такі високі значення кутів  $\text{Pb}-\text{Hal}-\text{Pb}$  для гібридних перовськітів на основі L-гістидину пов'язані із співрозмірними розмірами імідазольного циклу катіону L-гістидинію ( $r_{\text{eff}} = 2.58 \text{ \AA}$ ) та кубоктаедричної порожнини (ефективний об'єм порожнини для плюмбумйодидних перовськітів становить  $2.60 \text{ \AA}$ ).

10. Показано, що заміщення галогенідів на аніонній позиції гібридних перовськітів зумовлює монотонне зменшення параметрів елементарної комірки зі збільшенням вмісту бромід-йонів в даних сполуках.

11. Показано, що плюмбумгалогенідні гібридні перовськіти на основі L-гістидину характеризуються двоступеневою втратою маси, що пов'язано із видаленням молекул води, галогеноводневої кислоти, а також частково катіонів амінокислоти.

12. Встановлено, що змішування галогенідів на аніонній позиції суттєво впливає на їх електронні спектри поглинання. Показано, що на спектрі поглинання для даних змішаногогалогенідних гібридних перовськітів спостерігаються два характерні піки, які зміщуються в короткохвильову область спектру при поступовому заміщенні йоду на бром.

13. Встановлено, що L-гістидин може використовуватись для створення гібридних перовськітів, що характеризуватимуться вираженою фотолюмінесценцією за кімнатної температури. Показано, що серія плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів на основі L-гістидину характеризується вираженою фотолюмінесценцією в діапазоні від 400 до 670 нм. На спектрах фотолюмінесценції даної серії гібридних перовськітів спостерігається лише один пік емісії, максимум якого зсувається в короткохвильову область при поступовому заміщенні йоду на бром.

Ці результати демонструють перспективність плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів на основі L-гістидину як фотолюмінесцентних матеріалів, емісійними властивостями яких можна легко управляти шляхом систематичної зміни співвідношення галогенідів у цільовому перовськіті.

## РОЗДІЛ 6. РОЗДІЛ 6. СТАНУМГАЛОГЕНІДНІ ГІБРИДНІ ПЕРОВСЬКІТИ НА ОСНОВІ L-ГІСТИДИНУ

### 6.1. Кристалічні структури станумгалогенідних перовськітів на основі L-гістидину

В даному розділі представлено серію змішаногалогенідних 2D гібридних перовськітів загального складу  $(\text{L-HisH})_2\text{SnBr}_x\text{I}_{4-x}$  (де L-His = L-гістидин,  $x = 4; 3,37; 1,70; 0,56; 0,44$  і  $0$ ), які представляють нову групу матеріалів з шириною забороненої зони, яку можна керувати змінювати. Ці гібридні перовськіти були отримані з концентрованих розчинів йодоводневої та/або бромоводневої кислот. Відповідно до результатів монокристалльної рентгенівської дифракції, станумгалогенідні гібридні перовськіти на основі L-гістидину кристалізуються в хіральних просторових групах орторомбічної (просторова група №20 –  $C222_1$ ) або моноклінної сингонії (просторова група №5 –  $C2$ ) подібно до раніше описаних плумбумгалогенідних гібридних перовськітів на основі гістидину.<sup>188</sup> Вибрані кристалографічні дані та деталі уточнення структур для всіх сполук наведено в Табл. 6.1. Беручи до уваги, що кристалічні структури гібридних перовськітів серії  $(\text{L-HisH})_2\text{SnBr}_x\text{I}_{4-x}$  дуже подібні, на Рис. 6.1 і Рис. 6.2 наведено лише фрагменти кристалічної структури сполук **His-SnI<sub>4</sub>** та **His-SnBr<sub>0,44</sub>**. Кристалографічно незалежна одиниця гібридного перовськіту **His-SnI<sub>4</sub>** містить один катіон  $\text{Sn}^{2+}$ , два аніони  $\text{I}^-$ , один катіон L-гістидинію(+) та одну ко-кристалізовану молекулу води (Рис. 6.1). Центральні йони  $\text{Sn}^{2+}$  координуються шістьма атомами галогенів, утворюючи викривлені октаедри  $\text{SnI}_6$ . Довжини зв'язків і параметри кутів для серії гібридних перовськітів  $(\text{L-HisH})_2\text{SnBr}_x\text{I}_{4-x}$  знаходяться в межах очікуваного діапазону для шаруватих станумгалогенідних гібридних перовськітів (Додаток А). Значення максимальної та мінімальної довжини зв'язку Sn–Hal для всіх сполук наведено в Табл. 6.2. Варто зазначити, що різниця між максимальною довжиною та середньою довжиною зв'язку Sn–Hal в станумгалогенідних октаедрах для сполуки **His-SnBr<sub>4</sub>** є більшою, ніж для сполуки

Табл. 6.1. Вибрані кристалографічні дані для серії гібридних перовськітів (L-HisH)<sub>2</sub>SnBr<sub>x</sub>I<sub>4-x</sub>

Сполука	His-SnBr <sub>4</sub>	His-SnBr <sub>3.37</sub>	His-SnBr <sub>1.7</sub>	His-SnBr <sub>0.56</sub>	His-SnBr <sub>0.44</sub>	His-SnI <sub>4</sub>
Емпірична формула	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Sn	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>3.37</sub> I <sub>0.63</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Sn	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>1.7</sub> I <sub>2.3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Sn	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>0.56</sub> I <sub>3.44</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Sn	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>0.44</sub> I <sub>3.56</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Sn	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> I <sub>4</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4,5</sub> Sn
<i>Mr</i>	750,67	780,16	858,75	912,55	917,95	947,64
Просторова група	C222 <sub>1</sub>	C222 <sub>1</sub>	C222 <sub>1</sub>	C2	C2	C222 <sub>1</sub>
<i>a</i> / Å	7,7603(6)	7,7727 (3)	7,8391 (2)	8,0129 (2)	8,1133 (11)	8,1635 (6)
<i>b</i> / Å	9,3236 (6)	9,3253 (3)	9,4224 (3)	9,4463 (3)	9,4809 (13)	9,5249 (11)
<i>c</i> / Å	29,7547 (15)	30,0983 (8)	30,4382 (8)	15,3712 (5)	15,442 (3)	30,648 (2)
$\beta$ / °	90	90	90	95,635(3)	95,597 (14)	90
Об'єм комірки / Å <sup>3</sup>	2152,9(2)	2181,61 (12)	2248,26 (11)	1157,86 (6)	1182,1 (3)	2383,1 (4)
<i>Z</i>	4	4	4	2	2	4
$\rho_{\text{розрах}}$ / Г см <sup>-3</sup>	2,316	2,375	2,537	2,617	2,579	2,641
R1 (усі дані, I ≥ 2σ)	0,1290; 0,0692	0,0614; 0,0599	0,0906; 0,0799	0,0625; 0,0604	0,1067; 0,0517	0,0984; 0,0769
wR <sub>2</sub> (усі дані, I ≥ 2σ)	0,1343; 0,1094	0,1652; 0,1645	0,2313; 0,2266	0,1656; 0,1640	0,1181; 0,1078	0,1880; 0,1743
Параметр Флека	0,02(3)	0,03(2)	-0,04(4)	0,069(18)	-0,06(5)	0,08(6)

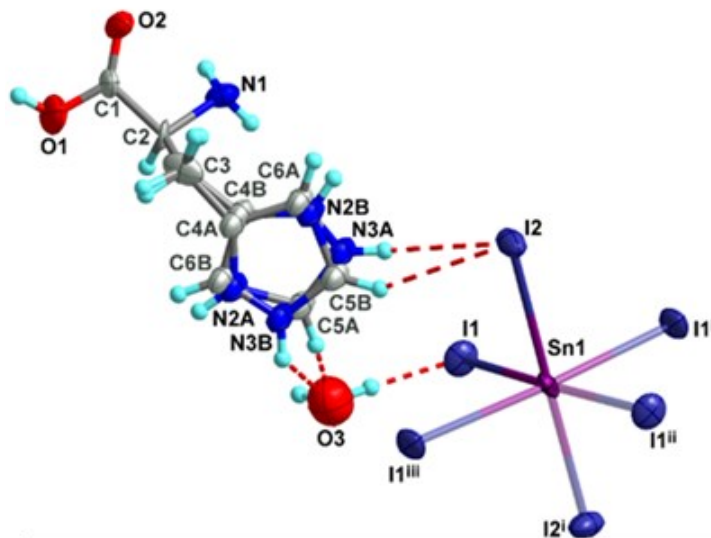


Рис. 6.1. Фрагмент кристалічної структури гібридного перовськіту **His-SnI<sub>4</sub>**, на якому показано нумерацію атомів. Параметри атомного зсуву показані з ймовірністю 50 %. Коди симетрії: (i)  $x, 2 - y, 1 - z$ ; (ii)  $-1/2 + x, -1/2 + y, z$ ; (iii)  $-1/2 + x, 5/2 - y, 1 - z$ .

**His-SnI<sub>4</sub>**, що якісно свідчить про більший ступінь викривлення металгалогенідних октаедрів в даній сполуці. Значення кутів *цис*-Hal-Sn-Hal і *транс*-Hal-Sn-Hal всередині станумгалогенідних октаедрів для серії (L-HisH)<sub>2</sub>SnBr<sub>x</sub>I<sub>4-x</sub> 2D-ХОНГП наведено в таблиці Додатку А. Цікаво, що розкид значень кутів *цис*-Hal-Sn-Hal і *транс*-Hal-Sn-Hal менш виражена для гібридного перовськіту **His-SnI<sub>4</sub>**. Більше того, кути *транс*-I-Sn-I для цієї сполуки дещо відхиляються від ідеального значення 180° (Додаток А). Значення кутів *транс*-Hal-Sn-Hal в **His-SnI<sub>4</sub>** подібні до раніше описаних гібридних перовськітів на основі гістидину та галогеніду свинцю.<sup>188</sup> Для серії гібридних перовськітів (L-HisH)<sub>2</sub>SnBr<sub>x</sub>I<sub>4-x</sub> були розраховані параметри октаедричного спотворення Δd і Σ, що наведені в Табл. 6.3 та відображені як функція мольної частки бромід-йонів на формульну одиницю гібридного перовськіту (Рис. 6.2a).

Табл. 6.2. Вибрані геометричні параметри для серії гібридних перовськітів  $(L\text{-HisH})_2\text{SnBr}_x\text{I}_{4-x}$ 

	<b>His-SnBr<sub>4</sub></b>	<b>His-SnI<sub>4</sub></b>
Максимальна довжина зв'язку Sn-Hal, Å	3,3570(17)	3,2121(17)
Мінімальна довжина зв'язку Sn-Hal, Å	2,7234(18)	3,0639(17)
Середня довжина зв'язку Sn-Hal, Å	3,0174(16)	3,1492(15)
Різниця між максимальною та середньою довжиною зв'язку Sn-Hal	0,3396(3)	0,0629(3)
Максимальні кути <i>цис</i> -Hal-Sn-Hal, °	107,726(34)	94,980(37)
Мінімальні кути <i>цис</i> -Hal-Sn-Hal, °	80,390(39)	81,293(40)
Максимальні кути <i>транс</i> -Hal-Sn-Hal, °	174,672(32)	178,216(31)
Мінімальні кути <i>транс</i> -Hal-Sn-Hal, °	171,883(39)	176,076(36)
	<b>His-SnBr<sub>3,37</sub></b>	<b>His-SnBr<sub>1,7</sub></b>
Максимальна довжина зв'язку Sn-Hal, Å	3,3336(14)	3,1198(17)
Мінімальна довжина зв'язку Sn-Hal, Å	2,7491(15)	2,859(3)
Середня довжина зв'язку Sn-Hal, Å	3,0413(14)	3,0869(8)
Різниця між максимальною довжиною зв'язку Sn-Hal та середньою довжиною зв'язку Sn-Hal	0,2923(3)	0,033(10)
Максимальні кути <i>цис</i> -Hal-Sn-Hal, °	107,14(7)	107,12(10)
Мінімальні кути <i>цис</i> -Hal-Sn-Hal, °	80,343(7)	80,009(7)
Максимальні кути <i>транс</i> -Hal-Sn-Hal, °	174,31(7)	174,99(11)
Мінімальні кути <i>транс</i> -Hal-Sn-Hal, °	172,51(6)	172,86(11)
	<b>His-SnBr<sub>0,56</sub></b>	<b>His-SnBr<sub>0,44</sub></b>
Максимальна довжина зв'язку Sn-Hal, Å	3,188(2)	3,1732(13)
Мінімальна довжина зв'язку Sn-Hal, Å	3,009(2)	3,010(4)
Середня довжина зв'язку Sn-Hal, Å	3,1184(4)	3,1384(7)
Різниця між максимальною довжиною зв'язку Sn-Hal та середньою довжиною зв'язку Sn-Hal	0,0696(6)	0,0348(8)
Максимальні кути <i>цис</i> -Hal-Sn-Hal, °	99,286(4)	98,769(12)
Мінімальні кути <i>цис</i> -Hal-Sn-Hal, °	77,10(7)	77,75(16)
Максимальні кути <i>транс</i> -Hal-Sn-Hal, °	177,32(7)	177,09(14)
Мінімальні кути <i>транс</i> -Hal-Sn-Hal, °	176,29(7)	176,38(16)

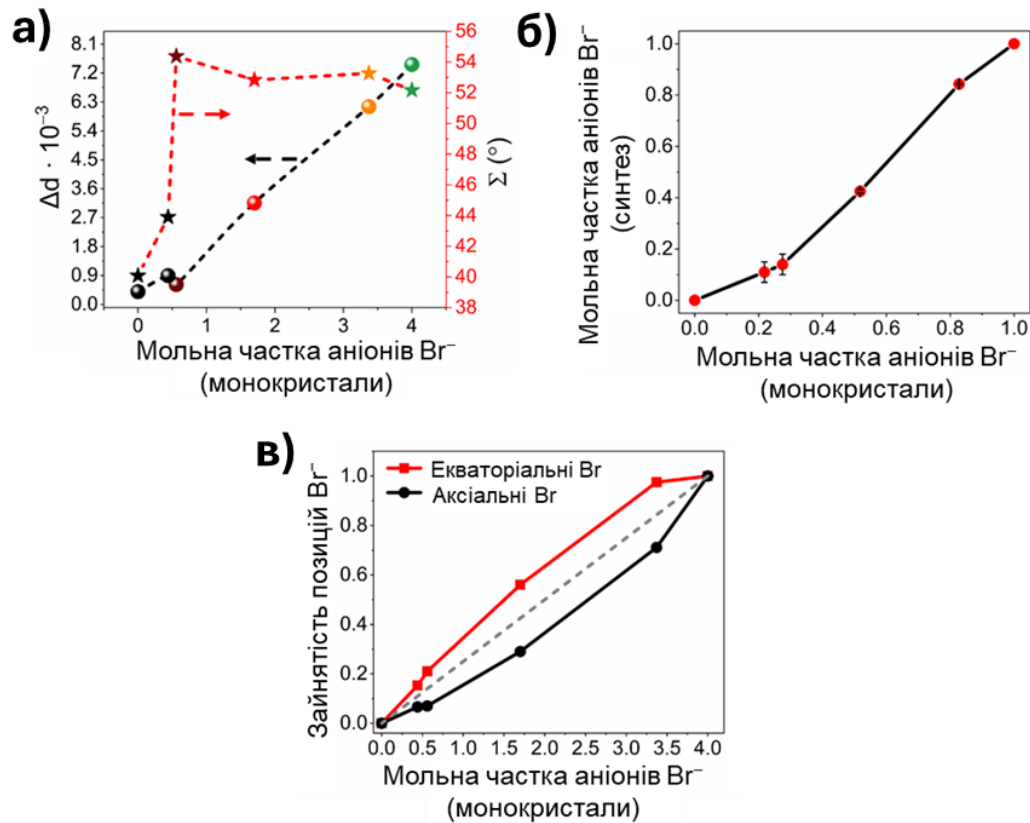


Рис. 6.2. (а) Залежність параметрів октаедричного спотворення  $\Delta d$  (зліва, червоний пунктир) і  $\Sigma$  (справа, чорний пунктир) від мольної частки Br на формульну одиницю  $(\text{L-HisH})_2\text{SnBr}_x\text{I}_{4-x}$ . б) Залежність мольної частки бромід-йонів, використаних у синтезі, від мольної частки бромід-йонів у формульній одиниці гібридного перовськіту. в) Залежність зайнятості екваторіальних та аксіальних положень станумгалогенідних октаедрів  $\text{SnHal}_6^-$  аніонами  $\text{Br}^-$  від мольної частки бромід-йонів в монокристалах гібридних перовськітів.

Значення  $\Delta d$  послідовно зменшуються в серії гібридних перовськітів  $(\text{L-HisH})_2\text{SnBr}_x\text{I}_{4-x}$  по мірі зростання мольної частки йодид-йонів в сполуках, причому найнижче значення  $\Delta d$  спостерігається для гібридного перовськіту **His-SnI<sub>4</sub>** (Табл. 6.3). Монотонне зменшення параметру  $\Delta d$  дещо порушується при переході від сполуки **His-SnBr<sub>0,56</sub>** до сполуки **His-SnBr<sub>0,44</sub>** (рис. 6.2а). Водночас, значення октаедричного спотворення  $\Sigma$  є подібними для ряду сполук **His-SnBr<sub>4</sub>**, **His-SnBr<sub>3,37</sub>**, **His-SnBr<sub>1,7</sub>** та **His-SnBr<sub>0,56</sub>** (рис. 6.2а).

Табл. 6.3. Параметри спотворення $\Sigma$ і $\Delta d$ октаедрів для серії гібридних перовськітів $(L\text{-HisH})_2\text{SnBr}_x\text{I}_{4-x}$						
	<b>His-SnBr<sub>4</sub></b>	<b>His-SnBr<sub>3,37</sub></b>	<b>His-SnBr<sub>1,7</sub></b>	<b>His-SnBr<sub>0,56</sub></b>	<b>His-SnBr<sub>0,44</sub></b>	<b>His-SnI<sub>4</sub></b>
$\Delta d \cdot 10^{-3}$	7,46	6,15	3,16	0,62	0,90	0,39
$\Sigma$	52,16	53,26	52,83	54,37	43,90	40,08

Однак для гібридних перовськітів **His-SnBr<sub>0,44</sub>** і **His-SnI<sub>4</sub>** спостерігається стрибкоподібне зменшення значення параметру  $\Sigma$ , що свідчить про помітне зменшення октаедричного спотворення в даних гібридних перовськітах.

На основі результатів монокристалної рентгенівської дифракції було встановлено, що йодид-аніони мають більшу схильність входити до структури гібридних перовськітів загального складу  $(L\text{-HisH})_2\text{SnBr}_x\text{I}_{4-x}$ . Це можна бачити із графіку залежності мольної частки бромід-йонів, що використовувались в синтезі від мольної частки бромід-йонів отриманих в монокристалах гібридних перовськітів (Рис. 6.2б).

Для розуміння знайдених залежностей октаедричних спотворень від мольної частки бромід-йонів у досліджуваних гібридних перовськітах було проаналізовано зайнятість позицій  $\text{Br}^-$  як в екваторіальних, так і в аксіальних положеннях станумгалогенідних октаедрів  $\text{SnHal}_6$  (Рис. 6.2в). Відповідно до отриманих залежностей було встановлено, що аніони  $\text{Br}^-$  віддають перевагу екваторіальним позиціям в октаедрі  $\text{SnHal}_6$ , а не аксіальним. Однак ця різниця зменшується при заміщенні бромід-йони на йодид-аніони в гібридних перовськітах. Примітно, що для **His-SnBr<sub>0,44</sub>** ця різниця є найменшою серед змішаногалогенідних гібридних перовськітів серії  $(L\text{-HisH})_2\text{SnBr}_x\text{I}_{4-x}$ . Крім того, станумгалогенідні октаедри  $\text{SnHal}_6$  в цих змішаногалогенідних гібридних перовськітах характеризуються спотворенням, яке проявляється в нерівномірному розподілі довжин екваторіальних та аксіальних зв'язків  $\text{Sn-Hal}$  (рис. 6.3а).

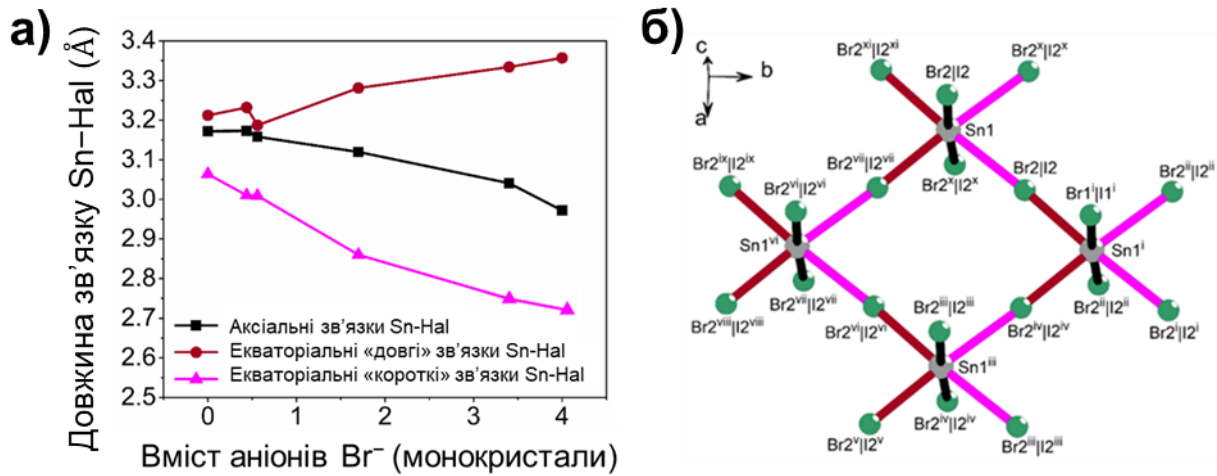


Рис. 6.3. а) Графік залежності довжин зв'язків Sn–Hal в станумгалогенідних октаедрах  $\text{SnHal}_6$  від мольної частки бромід-йонів на формульну одиницю перовськіту. б) Зображення фрагменту неорганічного каркасу, на основі якого побудовані неорганічні 2D шари гібридних перовськітів загального складу  $(\text{L-HisH})_2\text{SnBr}_x\text{I}_{4-x}$ . Коди симетрії: (i)  $1/2 + x, 1/2 + y, z$ ; (ii)  $1/2 - x, 1/2 + y, 2 - z$ ; (iii)  $1 + x, y, z$ ; (iv)  $1 - x, y, 2 - z$ ; (v)  $3/2 - x, -1/2 + y, 2 - z$ ; (vi)  $1/2 + x, -1/2 + y, z$ ; (vii)  $1/2 - x, -1/2 + y, 2 - z$ ; (viii)  $1 - x, -1 + y, 2 - z$ ; (ix)  $x, -1 + y, z$ ; (x)  $-x, y, 2 - z$ ; (xi)  $-1/2 + x, -1/2 + y, z$ .

Таке спотворення октаедрів  $\text{SnHal}_6$  суттєво зменшується при заміні бромід-йонів на йодид-йони (Табл. 6.2 і Рис. 6.3а). Чотири октаедри  $\text{SnHal}_6$  об'єднуються між собою вершинами, утворюючи примітивний будівельний блок, з якого побудовані неорганічні 2D шари перовськіту (Рис. 6.3б). На Рис. 6.3б короткі зв'язки Sn–Hal зображено бордовим кольором, середні – зеленим, а довгі – рожевим. У цьому будівельному блоці чотири атоми Sn лежать у вершинах ромба (Рис. 6.4а). Зміни кутів  $\alpha$  і  $\beta$  в цих ромбах, показано на Рис. 6.4б. Крім того, об'єм елементарної комірки гібридних перовськітів **His-SnBr<sub>4</sub>**, **His-SnBr<sub>0,44</sub>** і **His-SnI<sub>4</sub>** пропорційний об'єму октаедрів  $\text{SnHal}_6$  (Рис. 6.5), тоді як для гібридних перовськітів **His-SnBr<sub>3,37</sub>**, **His-SnBr<sub>1,7</sub>** і **His-SnBr<sub>0,56</sub>** знайдені об'єми елементарних комірок є дещо завищеними (Рис. 6.5).

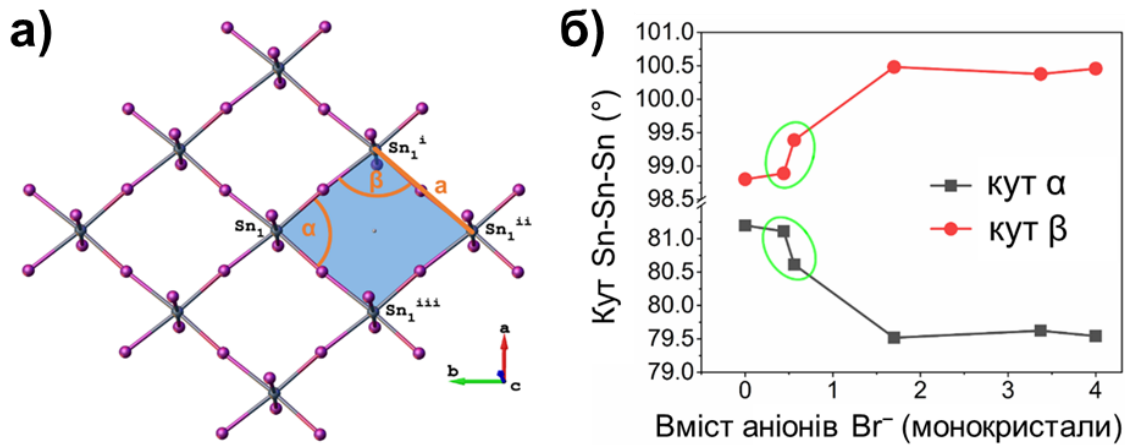


Рис. 6.4. (а) Фрагмент неорганічного шару гібридного перовськіту **His-SnI<sub>4</sub>**. (б) Залежність значення кутів  $\alpha$  і  $\beta$  від вмісту бромід-йонів на формульну одиницю гібридного перовськіту.

Також для серії гібридних перовськітів (L-HisH)<sub>2</sub>SnBr<sub>x</sub>I<sub>4-x</sub> було проведено додатковий аналіз викривлень неорганічних шарів з використанням параметрів  $L_d$ ,  $\beta_d$  та  $A$ , запропонованих Ханом та співавторами.<sup>189</sup> (Табл. 6.4) У той час як значення  $\Delta d$  і  $\Sigma$  дають змогу оцінити викривлення металгалогенідного октаедра, параметри  $L_d$ ,  $\beta_d$  та  $A$  відображають спотворення неорганічних шарів гібридних перовськітів.

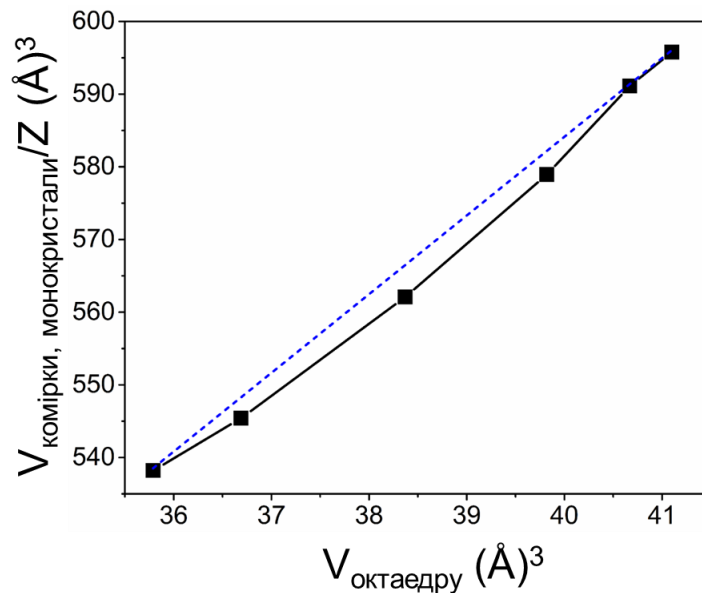


Рис. 6.5. Залежність об'єму елементарної комірки від об'єму станумгалогенідного октаедра для серії гібридних перовськітів (L-HisH)<sub>2</sub>SnBr<sub>x</sub>I<sub>4-x</sub>.

<b>Табл. 6.4.</b> Параметри ромба та параметри $L_d$ , $\beta_d$ , $A$ для серії гібридних перовськітів $(L\text{-HisH})_2\text{SnBr}_x\text{I}_{4-x}$						
	<b>His-SnBr<sub>4</sub></b>	<b>His-SnBr<sub>3,37</sub></b>	<b>His-SnBr<sub>1,7</sub></b>	<b>His-SnBr<sub>0,56</sub></b>	<b>His-SnBr<sub>0,44</sub></b>	<b>His-SnI<sub>4</sub></b>
Довжина сторони ромба (Å)	6,0653	6,06993	6,12848	6,19353	6,2393	6,2723
Кут $\alpha$ (°)	79,543	79,623	79,518	80,613	81,111	81,198
Кут $\beta$ (°)	100,457	100,377	100,482	99,387	98,889	98,802
$L_d$	0	0	0	0	0	0
$\beta_d$	41,828	41,508	41,928	37,548	35,556	35,208
$A$	360	360	360	360	360	360

Ці параметри визначаються наступними рівняннями:

$$L_d = \sum_{i=1}^4 |L_i - L|, \quad (6.1)$$

$$\beta_d = \sum_{i=1}^4 |90 - \beta_i|, \quad (6.2)$$

$$A = \sum \beta_i, \quad (6.3)$$

де  $L_d$  (зміщення довжини) – це сума відхилень довжини Sn–Sn від середньої відстані  $L$ , що є середнім значенням  $L_i$  (рівняння 1),  $\beta_d$  (відхилення кута) – сума значень відхилень кутів Sn–Sn–Sn від  $90^\circ$  (рівняння 2),  $A$  – сума значень кутів Sn–Sn–Sn (рівняння 3),  $L_i$  – довжина Sn–Sn–Sn, і  $\beta_i$  – значення  $i$ -того кута Sn–Sn–Sn. Параметри  $L_d$  і  $\beta_d$  кількісно визначають величину відхилення довжин і кутів чотирикутника від форми квадрата, тим самим вказуючи на ступінь горизонтального (в площині) спотворення чотирьох октаедрів. Параметр  $A$  позначає вертикальний зсув атома Sn відносно чотирьох сусідніх октаедрів, що його оточують. Якщо  $A$  не дорівнює  $360^\circ$ , це означає, що чотири іони Sn не знаходяться в одній площині, що

вказує на вертикальний зсув або позаплощинне викривлення. Коли значення  $A$  значно відхиляється від  $360^\circ$ , це свідчить про значний вертикальний зсув. Як правило, невелике викривлення вказує на те, що геометрія чотирикутника близька до квадрата, тоді як велике викривлення вказує на неквадратну геометрію.

Параметр  $A$  для всіх гібридних перовськітів становить  $360^\circ$ , тобто вертикальне зміщення катіонів  $\text{Sn}^{2+}$  відсутнє. У той же час  $\beta_a$ , що представляє собою відхилення кутів чотирикутника від ідеального значення  $90^\circ$ . Дане значення є одним із найвищих для двовимірних гібридних перовськітів серії  $(\text{L-HisH})_2\text{SnBr}_x\text{I}_{4-x}$ . Станумгалогенідні гібридні перовськіти на основі L-гістидину мають шарувату структуру подібну до плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів на основі L-гістидину (Рис. 6.6).

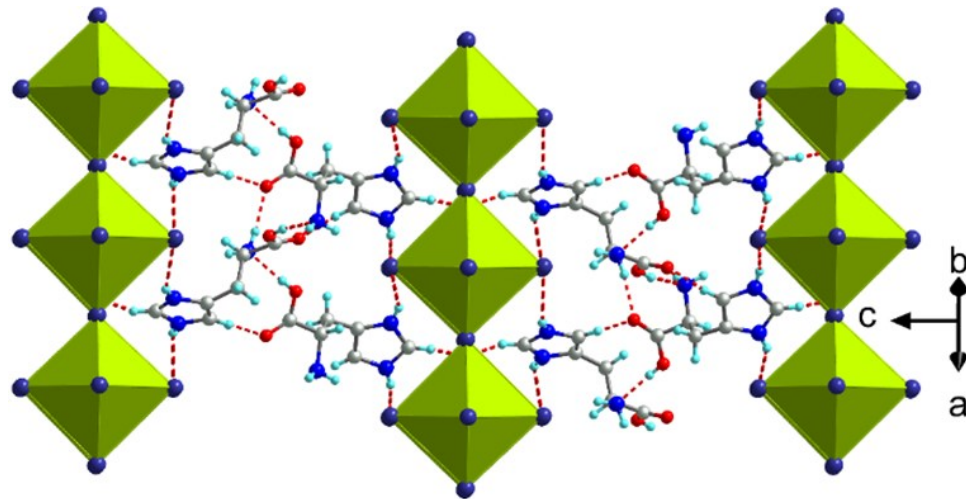


Рис. 6.6. Зображення фрагменту кристалічної структури гібридного перовськіту **His-SnI<sub>4</sub>**.

Катіони всередині органічних шарів даних гібридних перовськітів розміщуються паралельно осі  $c$  (Рис. 6.6). В елементарній комірці **His-SnI<sub>4</sub>** ХОНГП, який кристалізується в просторовій групі  $C222_1$ , існують два типи неорганічних шарів (Рис. 6.6). Середній неорганічний шар (виділений зеленим кольором) зміщений відносно двох сусідніх неорганічних шарів вздовж осі  $a$  (Рис. 6.6в). Однак, у випадку гібридного перовськіту **His-SnBr<sub>0,44</sub>**, який кристалізується в моноклінній просторовій групі  $C2$ , існує лише один тип неорганічних шарів (Рис. 6.7). Кожен наступний шар є

похідним від попереднього і утворюється шляхом трансляції вздовж осі  $c$ . Встановлено, що зсув середнього неорганічного шару відносно двох сусідніх неорганічних шарів у гібридних перовськітах, які кристалізуються в просторовій групі  $C222_1$ , залежить від співвідношення бромід-йонів до йодид-йонів у їхньому складі (Рис. 6.9а).

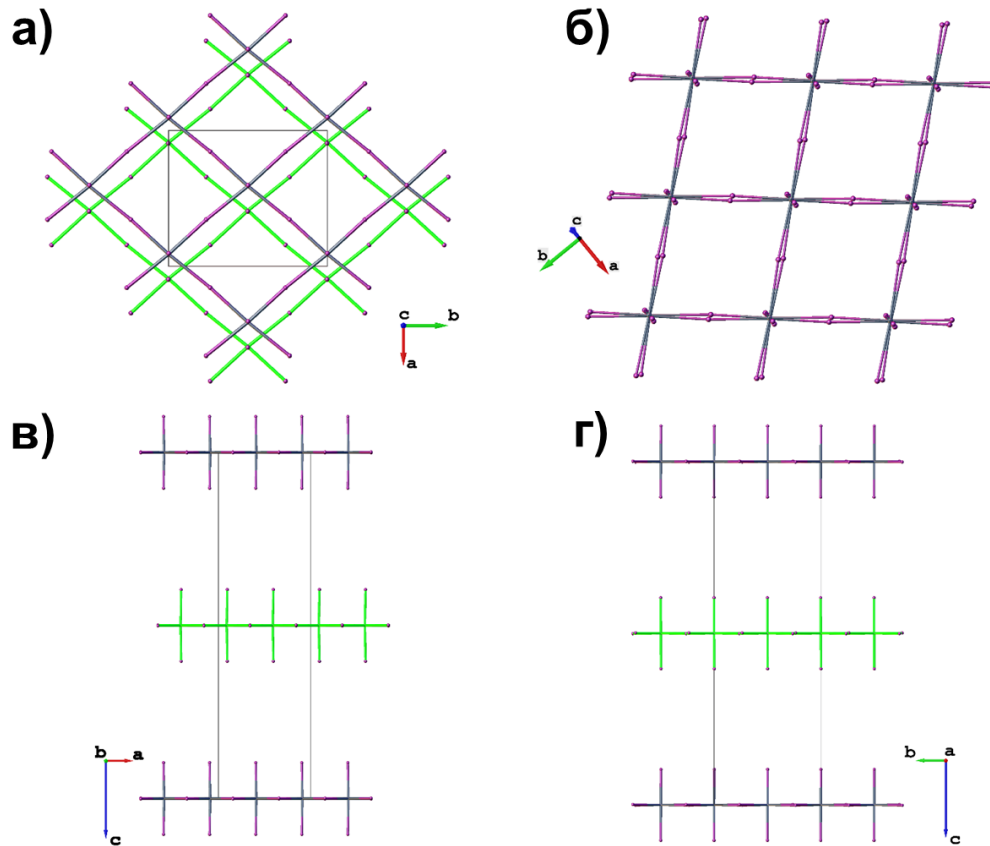


Рис. 6.7. (а) Фрагмент кристалічної структури сполуки **His-SnI<sub>4</sub>**, на якій відображено неорганічні шари **His-SnI<sub>4</sub>** вздовж осі  $c$ . (б) Фрагмент структури **His-SnI<sub>4</sub>** ілюструє взаємозв'язок між сусідніми неорганічними шарами. (в) Фрагмент неорганічних шарів **His-SnI<sub>4</sub>**, зображений вздовж осі  $b$ , показує чергування неорганічних шарів цього гібридного перовськіту вздовж осі  $c$ . (г) Фрагмент неорганічних шарів **His-SnI<sub>4</sub>**, проєкція вздовж осі  $a$ , що показує чергування неорганічних шарів цього гібридного перовськіту вздовж осі  $c$ .

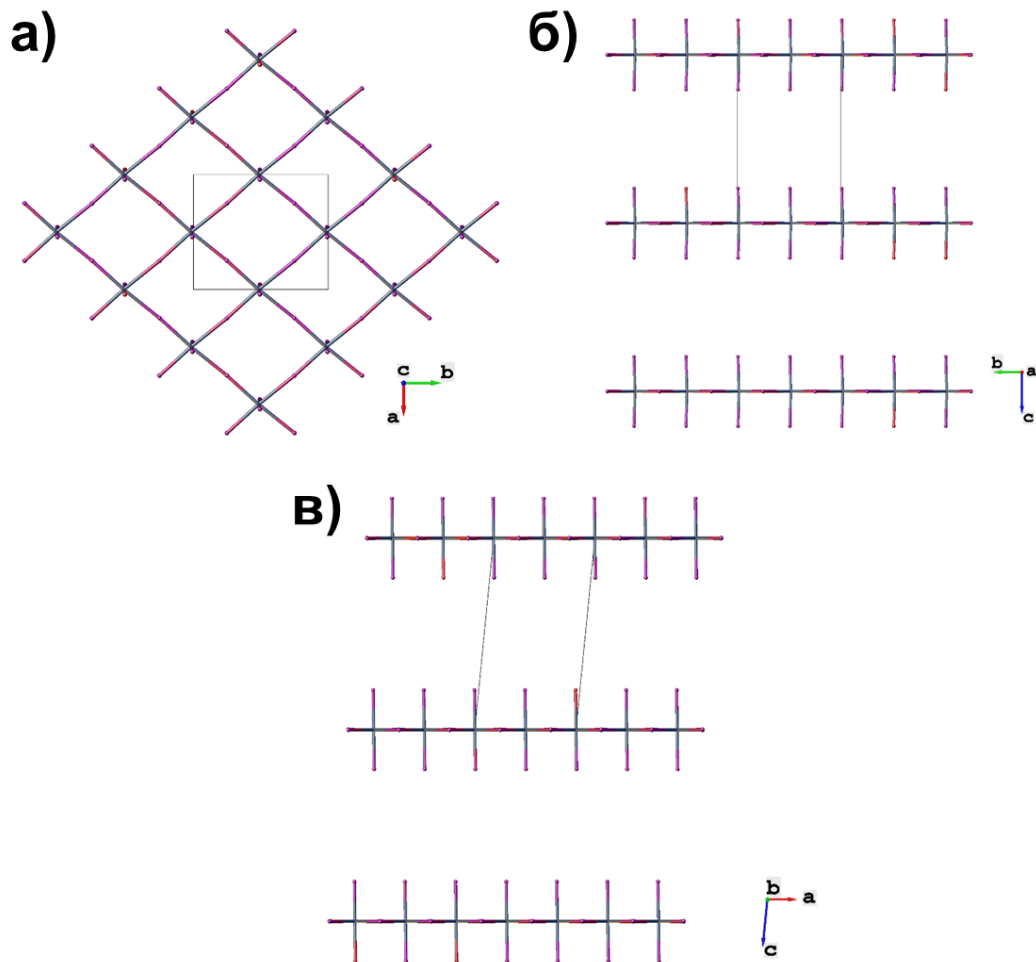


Рис. 6.8. (а) Фрагмент кристалічної структури, на якій відображено неорганічні шари **His-SnBr<sub>0.44</sub>** вздовж осі *c*. (б) Фрагмент кристалічної структури **His-SnBr<sub>0.44</sub>** вздовж осі *a*, який ілюструє взаємозв'язок між сусідніми неорганічними шарами. (в) Фрагмент неорганічних шарів **His-SnBr<sub>0.44</sub>** (проекція вздовж осі *b*), що демонструє чергування неорганічних шарів цього гібридного перовськіту вздовж осі *c*.

Цей зсув проявляється у зміні кута  $\gamma$ , між йонами  $\text{Sn}^{2+}$  трьох сусідніх неорганічних шарів (Рис. 6.8а). Встановлено тенденцію до зменшення кута  $\gamma$  (зменшення зсуву між двома сусідніми шарами) зі збільшенням вмісту бромід-йонів у гібридних перовськітах. На графіку залежності значення кута  $\gamma$  від мольної частки броду в формульній одиниці гібридних перовськітів спостерігається монотонне лінійне зменшення цього кута зі зростанням мольної частки броду (Рис. 6.9б).

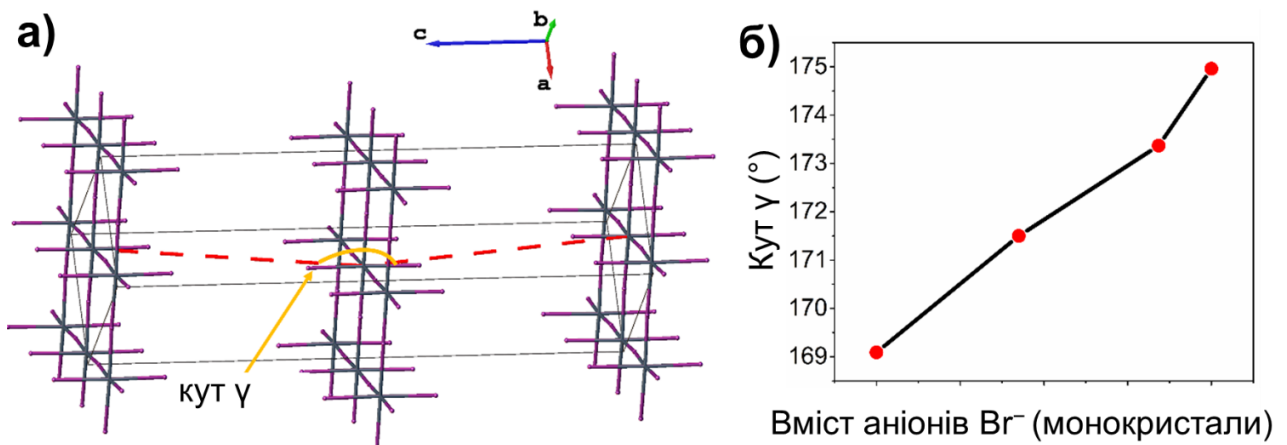


Рис. 6.9. (а) Елементарна комірка гібридного перовськіту **His-SnI<sub>4</sub>** з кутом  $\gamma$ , який визначає зміщення середнього шару відносно крайніх шарів. (б) Графік залежності кута  $\gamma$  від мольної частки  $\text{Br}^-$  на формульну одиницю перовськіту для серії змішаногалогенідних гібридних перовськітів, що кристалізуються в просторовій групі  $C222_1$ .

Це вказує на збільшення зсуву середнього неорганічного шару відносно сусідніх неорганічних шарів зі збільшенням мольної частки бромід-йонів в складі гібридного перовськіту.

Також для серії гібридних перовськітів загального складу  $(\text{L-HisH})_2\text{SnBr}_x\text{I}_{4-x}$  було встановлено залежність об'єму елементарної комірки від мольного вмісту бромід-йонів на формульну одиницю перовськіту (Рис. 6.10). Об'єм елементарної комірки гібридних перовськітів загального складу  $(\text{L-HisH})_2\text{SnBr}_x\text{I}_{4-x}$  зростає зі зростанням мольної частки бромід-йонів в даних сполуках. Об'єми елементарних комірок даної серії гібридних перовськітів, що отримані шляхом індексування порошкових дифрактограм, демонструють поступове зростання об'єму елементарних комірок зі зростанням мольної частки йоду (Рис. 6.10, Табл. 6.5).

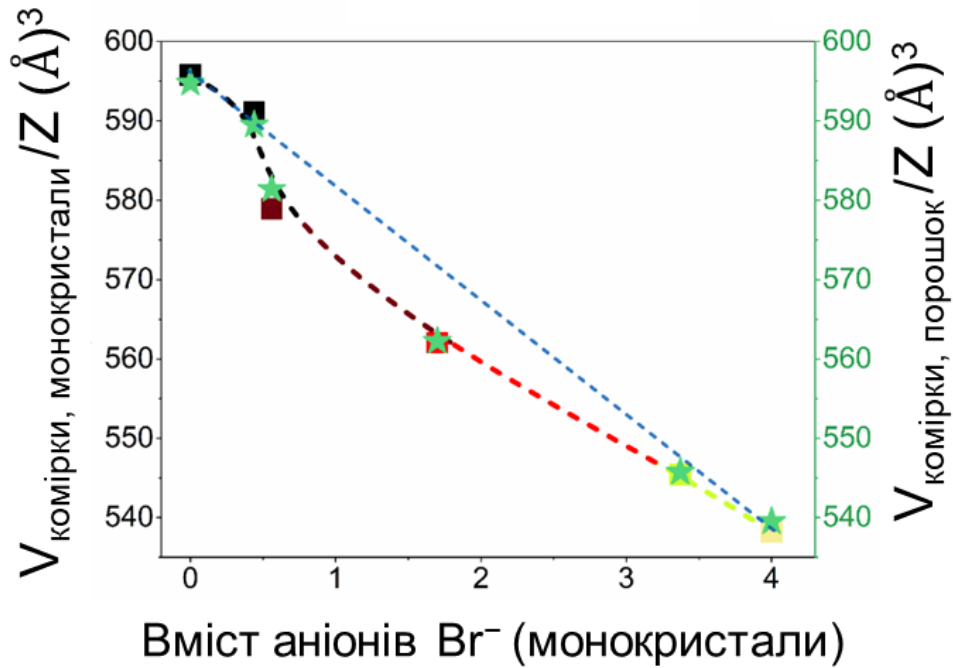


Рис. 6.10. Залежність об'єму елементарної комірки від мольного вмісту бромід-іонів на формульну одиницю гібридного перовськіту, відповідно до результатів монокристаліної рентгенівської дифракції (■), а також порошкової рентгенівської дифракції (★).

Табл 6.5. Об'єми комірок і ширина забороненої зони для серії гібридних перовськітів $(L\text{-HisH})_2\text{SnBr}_x\text{I}_{4-x}$					
Сполука	Мольна частка $\text{Br}^-$ (синтез)	Мольна частка $\text{Br}^-$ (монокристали)	$E_g$ [eV]	$V_{\text{комірки}}/Z$ (монокристали) [ $\text{\AA}^3$ ]	$V_{\text{комірки}}/Z$ (порошок) [ $\text{\AA}^3$ ]
<b>His-SnBr<sub>4</sub></b>	4	4	3,05	538,23(5)	539,50
<b>His-SnBr<sub>3,37</sub></b>	3,31	3,37(3)	2,81	545,40(3)	545,75
<b>His-SnBr<sub>1,7</sub></b>	2,07	1,70(14)	2,18	562,07(6)	562,33
<b>His-SnBr<sub>0,56</sub></b>	1,10	0,56(8)	1,94	578,93(3)	581,40
<b>His-SnBr<sub>0,44</sub></b>	1,10	0,44(8)	–	591,05(15)	591,90
<b>His-SnI<sub>4</sub></b>	0	0	1,82	595,8(1)	594,78

## 6.2. Супрамолекулярна структура станумгалогенідних гібридних перовськітів на основі L-гістидину

Аналіз поверхні Гіршфельда був проведений для встановлення відносного внеску різноманітних нековалентних взаємодій до кристалічної структури серії гібридних перовськітів  $(L\text{-HisH})_2\text{SnBr}_x\text{I}_{4-x}$ .

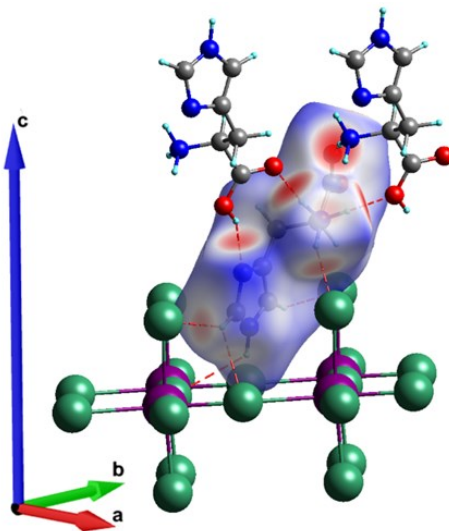


Рис. 6.11. Поверхня Гіршфельда для катіона L-гістидинію(+) в сполуці **His-SnBr<sub>3,37</sub>** з відображенням на її поверхні параметром  $d_{\text{норм}}$ .

На Рис. 6.11 червоні області на поверхні Гіршфельда, з відображеною на ній функцією  $d_{\text{норм}}$ , вказують на наявність розгалуженої мережі водневих зв'язків, які утворюються між станумгалогенідними неорганічними шарами та органічними шарами до складу яких входять катіони L-гістидинію(+), а також всередині органічних шарів даних гібридних перовськітів. Імідазольні цикли катіонів L-гістидинію в **His-SnI<sub>4</sub>** розупорядковані між двома положеннями. Таким чином, катіони L-гістидинію(+) структурно існують у вигляді катіонів *kat1* та *kat2* з однаковою зайнятістю. Розупорядкування катіонів L-гістидинію відбувається за рахунок повороту імідазольних циклів навколо зв'язків C3–C4 на  $180^\circ$  (Рис. 6.1).

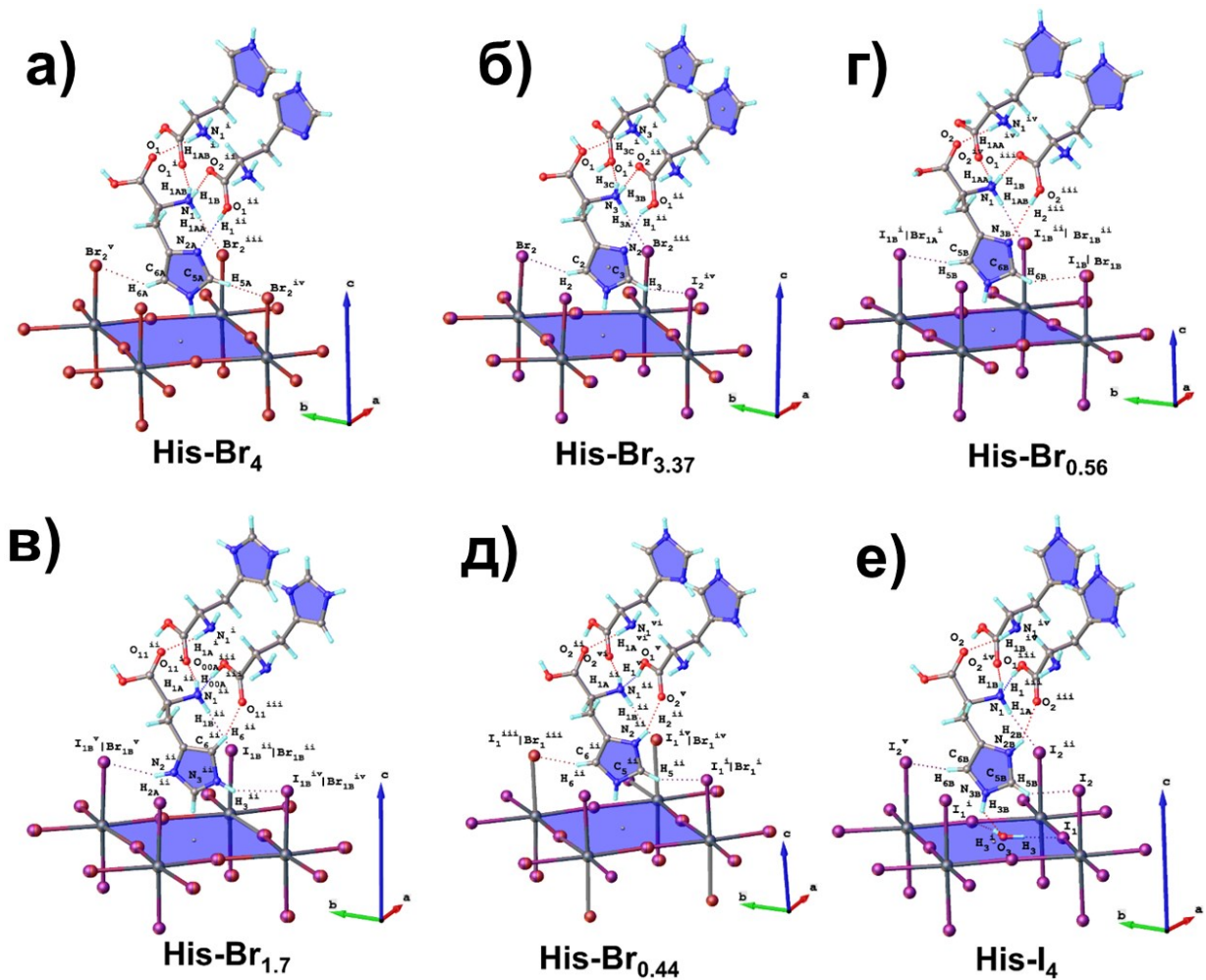


Рис. 6.12. Схема водневих зв'язків, що показує основні водневі зв'язки які утворюються між станумгалогенідними неорганічними шарами та органічними шарами до складу яких входять катіони L-гістидинію(+), а також всередині органічних шарів даних гібридних перовськітів серії  $(L\text{-HisH})_2\text{SnBr}_x\text{I}_{4-x}$ . Коди симетрії: (a) (i)  $1-x, +y, 3/2-z$ ; (ii)  $1/2-x, -1/2+y, 3/2-z$ ; (iii)  $+x, 1-y, 1-z$ ; (iv)  $-1/2+x, 1/2-y, 1-z$ ; (v)  $-1/2+x, 3/2-y, 1-z$ . (b) (i)  $1-x, +y, 3/2-z$ ; (ii)  $1/2-x, -1/2+y, 3/2-z$ ; (iii)  $1/2+x, -1/2+y, +z$ ; (iv)  $+x, -1+y, +z$ . (c) (i)  $1-x, 1-y, 1/2+z$ ; (ii)  $+x, 1-y, 1-z$ ; (iii)  $1/2-x, 1/2-y, 1/2+z$ ; (iv)  $-1/2+x, 1/2-y, 1-z$ . (d) (i)  $+x, +y, +z$ ; (ii)  $1/2+x, 1/2+y, +z$ ; (iii)  $3/2-x, -1/2+y, 1-z$ ; (iv)  $2-x, +y, 1-z$ . (e) (i)  $1/2+x, -1/2+y, +z$ ; (ii)  $1/2+x, -1/2+y, +z$ ; (iii)  $1/2+x, 1/2+y, +z$ ; (iv)  $1+x, +y, +z$ ; (v)  $1/2+x, -1/2+y, 1+z$ ; (vi)  $1+x, +y, 1+z$ . (f) (i)  $1+x, 3-y, 1-z$ ; (ii)  $1/2+x, 1/2+y, +z$ ; (iii)  $1/2-x, -1/2+y, 3/2-z$ ; (iv)  $1-x, +y, 3/2-z$ ; (v)  $+x, 1+y, +z$

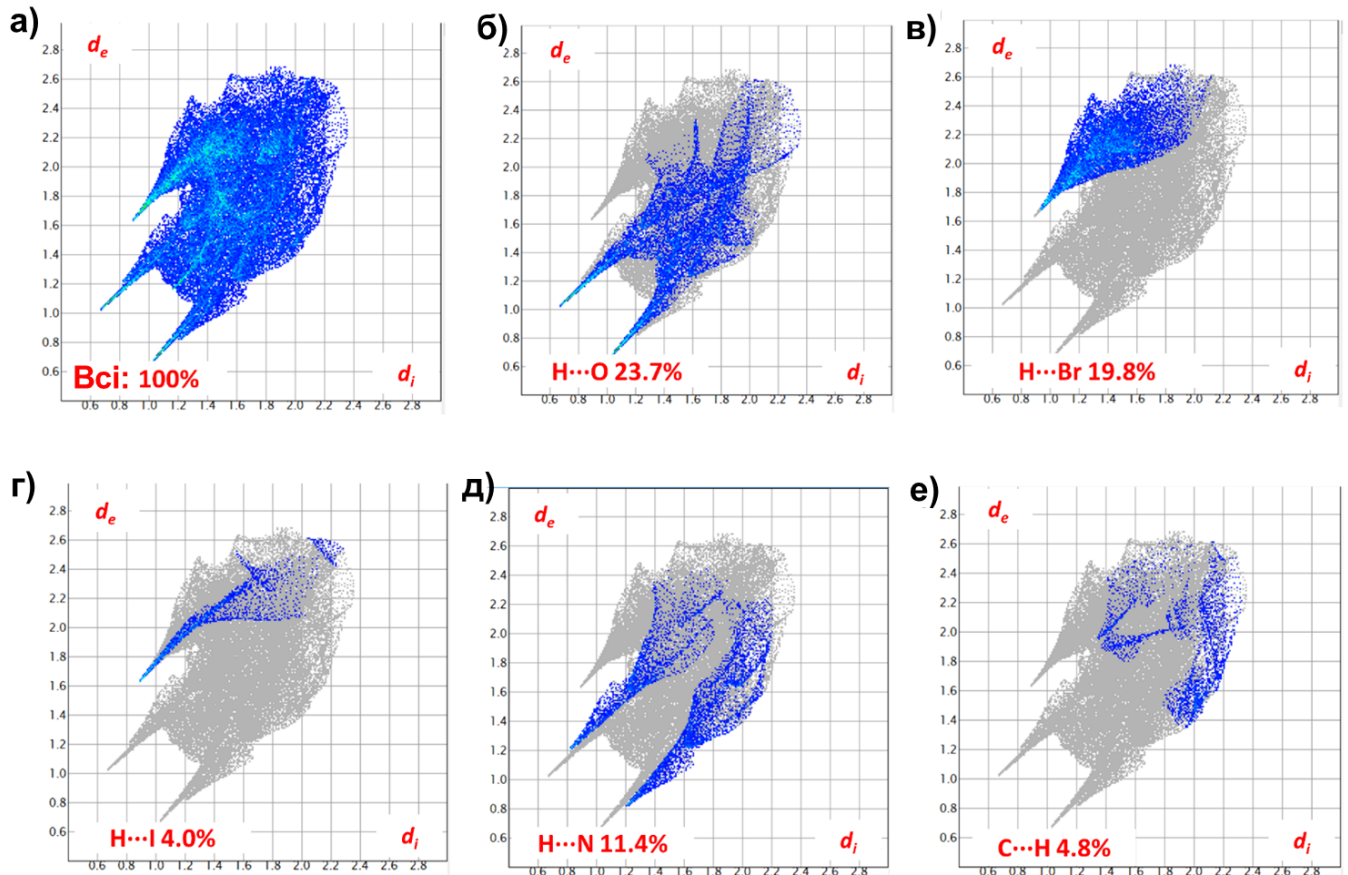


Рис. 6.13. Діаграми «відбитків пальців» для сполуки **His-Br<sub>3,37</sub>**, що відображають відносний внесок водневих зв'язків та різноманітних слабких контактів до поверхні Гіршфельда.

Для *kat1* гібридного перовськіту **His-SnI<sub>4</sub>** протонований фрагмент C5A–H5A орієнтований перпендикулярно до неорганічних шарів, тоді як фрагменти N2A–H2A і N3A–H3A спрямовані до аксіальних йодид-йонів. У випадку *kat2* фрагмент N3B–H3B спрямований перпендикулярно до неорганічних шарів, тоді як фрагменти C5B–H5B і C6B–H6B спрямовані до аксіальних йодид-йонів. Взаємодія між катіонами L-гістидинію(+) та неорганічними шарами відбувається за рахунок водневих зв'язків між протонованими аміногрупами та імідазольними циклами катіону L-гістидинію(+) (Рис. 6.8). Водневі зв'язки відіграють ключову роль у забезпеченні взаємодії між органічними та неорганічними шарами в цьому гібридному перовськіті. У випадку сполуки **His-SnI<sub>4</sub>** ко-кристалізовані молекули

води приймають участь у водневих зв'язках між катіонами L-гістидинію та неорганічними підгратками. Ці молекули води зв'язуються з екваторіальними атомами йоду неорганічних шарів за допомогою водневих зв'язків  $O-H \cdots I$ . Взаємодія всередині органічних шарів обох гібридних перовськітів забезпечується за рахунок утворення водневих зв'язків  $O-H \cdots N$ ,  $N-H \cdots O$  або навіть слабких контактів  $C-H \cdots O$ . Як наслідок, кристалічну упаковку гібридного перовськіту **His-SnI<sub>4</sub>** можна охарактеризувати як тривимірну супрамолекулярну структуру, як показано на Рис. 6.6. Параметри водневих зв'язків і слабких контактів  $C-H \cdots Hal$  (де Hal = Br та/або I, O) наведено в Додатку А. Відповідно до діаграм «відбитків пальців» найбільший внесок до поверхні Гіршвельда вносять контакти  $H \cdots O$  та  $H \cdots I/H \cdots Br$  (Рис. 6.13)

### 6.3. Фазовий аналіз станумгалогенідних гібридних перовськітів на основі L-гістидину

Порошкові дифрактограми підтверджують фазову чистоту зразків гібридних перовськітів **His-SnBr<sub>4</sub>** та **His-SnBr<sub>3,37</sub>** (Додаток А), які кристалізуються в просторовій групі  $C222_1$ , та гібридного перовськіту **His-SnBr<sub>0,44</sub>**, який кристалізується в просторовій групі  $C2$  (Додаток А). При аналізі порошкових дифрактограм сполук **His-SnBr<sub>1,7</sub>**, **His-SnBr<sub>0,56</sub>** та **His-SnI<sub>4</sub>** встановлено, що для зразків даних гібридних перовськітів спостерігається наявність суміші фаз  $C222_1$  та  $C2$  у різних співвідношеннях (Додаток А). Примітно, що у випадку сполуки **His-SnBr<sub>0,56</sub>** фаза  $C2$  переважає над фазою  $C222_1$ , тоді як для сполук **His-SnBr<sub>1,7</sub>** і **His-SnI<sub>4</sub>** спостерігався приблизно однаковий вміст фаз  $C222_1$  і  $C2$  у зразках.

### 6.4. Електронні спектри станумгалогенідних гібридних перовськітів на основі L-гістидину

Як було показано раніше, заміщення галогенів на аніонній позиції значною мірою впливає на оптичні властивості гібридних перовськітів. Цей підхід, зокрема, дозволяє регулювати оптичну ширину забороненої зони та фотолюмінесценцію

гібридних перовськітів.<sup>190–192</sup> Для дослідження оптичних властивостей серії гібридних перовськітів  $(\text{L-HisH})_2\text{SnBr}_x\text{I}_{4-x}$  нами були отримані електронні спектри для порошкових зразків гібридних перовськітів **His-SnBr<sub>4</sub>**, **His-SnBr<sub>3,37</sub>**, **His-SnBr<sub>1,7</sub>**, **His-SnBr<sub>0,56</sub>** та **His-SnI<sub>4</sub>**. Для цих гібридних перовськітів початок поглинання помітно зміщується в довгохвильову область зі зростанням мольної частки йодид-йонів в сполуках (Рис. 6.14б). Для сполуки **His-SnI<sub>4</sub>** початок поглинання знаходиться в червоній області спектру близько  $\sim 667$  нм. Початок інтенсивного поглинання на цій довжині хвилі пояснює чорний колір, характерний для сполуки **His-SnI<sub>4</sub>** (Рис. 6.14а). Оптичні заборонені зони цих гібридних перовськітів були отримані з електронних спектрів за допомогою використання функції Кубелки-Мунка (Рис. 6.14в). Відповідно, оптична ширина забороненої зони змінюється від 3,05 еВ для гібридного перовськіту **His-SnBr<sub>4</sub>** до 1,82 еВ для гібридного перовськіту **His-SnI<sub>4</sub>**. Залежність між енергією забороненої зони ( $E_g$ ) і мольною часткою бромід-йонів в гібридних перовськітах має лінійну залежність (Рис. 6.14в). Хоча 2D-ОНГП з регульованою забороненою зоною вивчалися раніше<sup>47–49</sup>, гібридні перовськіти загальної формули  $(\text{L-HisH})_2\text{SnBr}_x\text{I}_{4-x}$  демонструють надзвичайно високий рівень регульованості забороненої зони, що охоплює діапазон від 1,82 еВ для чистого йодидного перовськіту до 3,05 еВ для чистого бромідного перовськіту.

#### *6.5. Прототип широкопсмугового фотодетектору на основі гібридного перовськіту $(\text{L-HisH})_2\text{SnI}_4$*

Надзвичайно низька оптична ширина забороненої зони, характерна для гібридного перовськіту **His-SnI<sub>4</sub>**, зумовлює його чорний колір і робить його перспективним для різних оптоелектронних застосувань, включаючи широкопсмугові фотодетектори, сонячні елементи тощо. На основі гібридного перовськіту **His-SnI<sub>4</sub>** був виготовлений прототип фотодетектора з планарною архітектурою.<sup>193</sup> На Рис. 6.15а наведене фото отриманого фотодетектора.

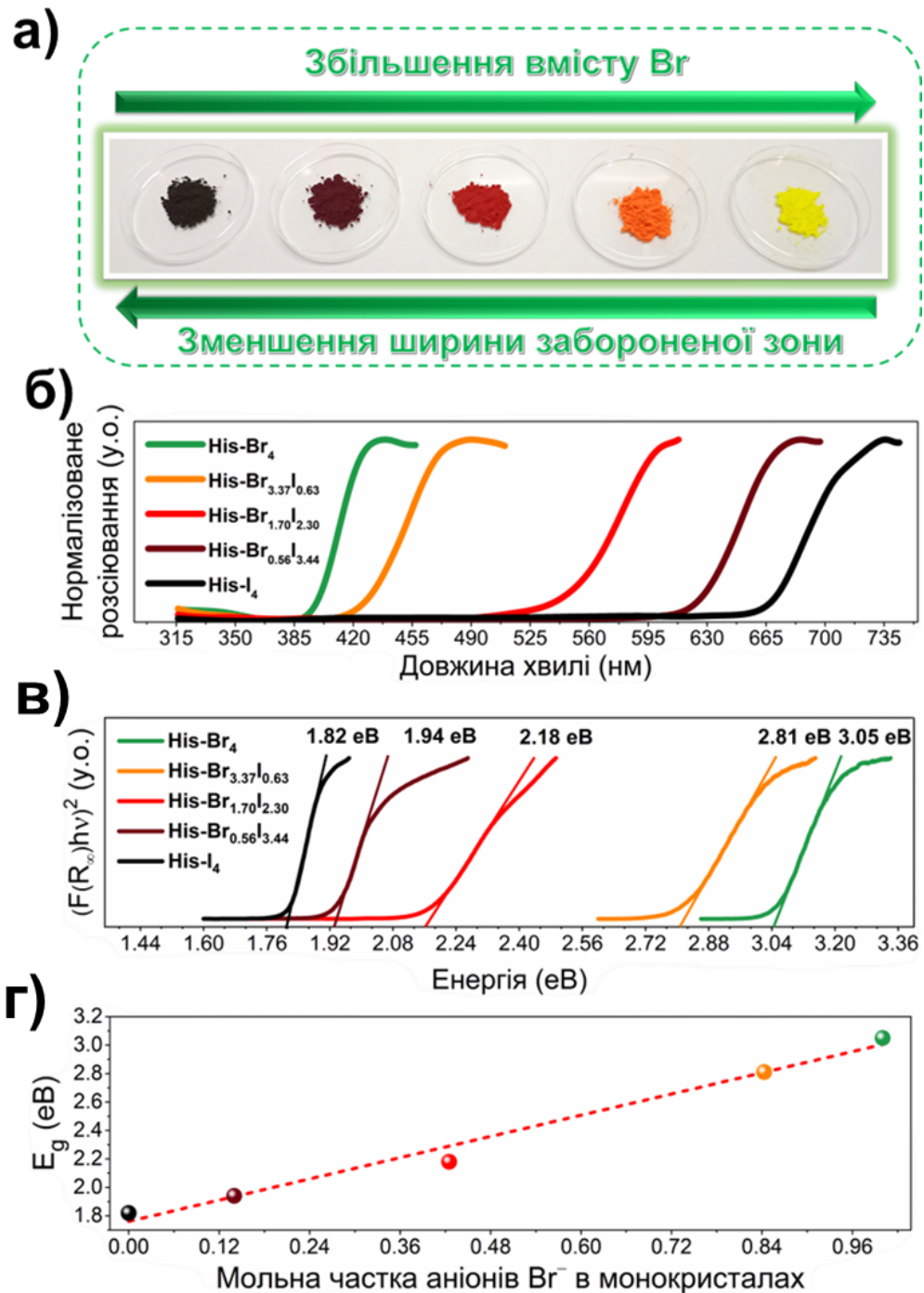


Рис. 6.14. а) Фотографії серії гібридних перовськітів  $(L\text{-HisH})_2\text{SnBr}_x\text{I}_{4-x}$ . б) електронні спектри серії гібридних перовськітів  $(L\text{-HisH})_2\text{SnBr}_x\text{I}_{4-x}$ . в) значення ширини забороненої зони, що були отримані з електронних спектрів з використанням функції Кубельки-Мунка; г) залежність значення ширини забороненої зони ( $E_g$ ) серії гібридних перовськітів  $(L\text{-HisH})_2\text{SnBr}_x\text{I}_{4-x}$  від молярної частки бромід-йонів в складі перовськітів.

Даний фотодетектор складається з електропровідного ІТО-скла на яке був нанесений активний шар на основі гібридного перовськіту **His-SnI<sub>4</sub>**. Площа активного шару фотодетектору становить 16 мм<sup>2</sup>. На Рис. 6.15б наведені вольт-амперні характеристики отриманого фотодетектора. При опроміненні світлодіодом білого світіння (потужність = 0,8 мВт/см<sup>2</sup>) були отримані типові вольтамперні характеристики як для темного струму, так і для струму при освітленні, які демонстрували лінійну залежність від прикладеної напруги. Примітно, що значення вихідного струму значно зростає зі зростанням інтенсивності світлового потоку. Відтворюваність сигналу фотодетектора (Рис. 6.15г) оцінювалась при періодичному освітленні монохроматичним світлом з довжиною хвилі 710 нм та при прикладеній до фотодетектора напрузі 8 В. Фотовідгук фотодетектора, виражений як  $S[\%] = (I_L - I_D)/I_L \cdot 100$ , досягає значення 21,62% при довжині хвилі 710 нм і напрузі 8 В. Фоточутливість ( $R_\phi = I_{\phi c}/P_{\text{ефф}}$ ), де  $I_{\phi c}$  - вихідний фотострум, а  $P_{\text{ефф}}$  - ефективна оптична потужність, що опромінює робочу область, є вирішальним параметром при оцінці ефективності фотодетекторів. На довжині хвилі 710 нм  $R_\phi$  для даного фотодетектору становить  $6,8 \cdot 10^{-5} \text{ AW}^{-1}$ . Зовнішня квантова ефективність (ЗКЕ =  $(hcR_\phi)/(\epsilon\lambda)$ ) на тій самій довжині хвилі для фотодетектора становить близько 1,2%. Ці результати свідчать про те, що ефективність цього фотодетектору є посередньою серед фотодетекторів з аналогічною архітектурою.

Питома здатність до виявлення  $D^*$ , що задається формулою:

$$D^* = \frac{(R_\phi S^{1/2})}{(2eI_{\phi c})^{1/2}}, \quad (6.4)$$

де  $S$  позначає робочу площу пристрою, а  $I_{\phi c}$  представляє темновий струм, становить приблизно  $7,8 \times 10^8$  Джонс. Отриманий пристрій здатний ефективно детектувати світло в широкому спектральному діапазоні від 200 нм до 900 нм, з максимумом чутливості при 714 нм (Рис. 6.15в). Інтенсивний пік поглинання в цій області з повною шириною на половині максимуму (FWHM) рівною 72 нм, можна пояснити різницею в поглинанні світла з енергією вищою і нижчою ніж ширина

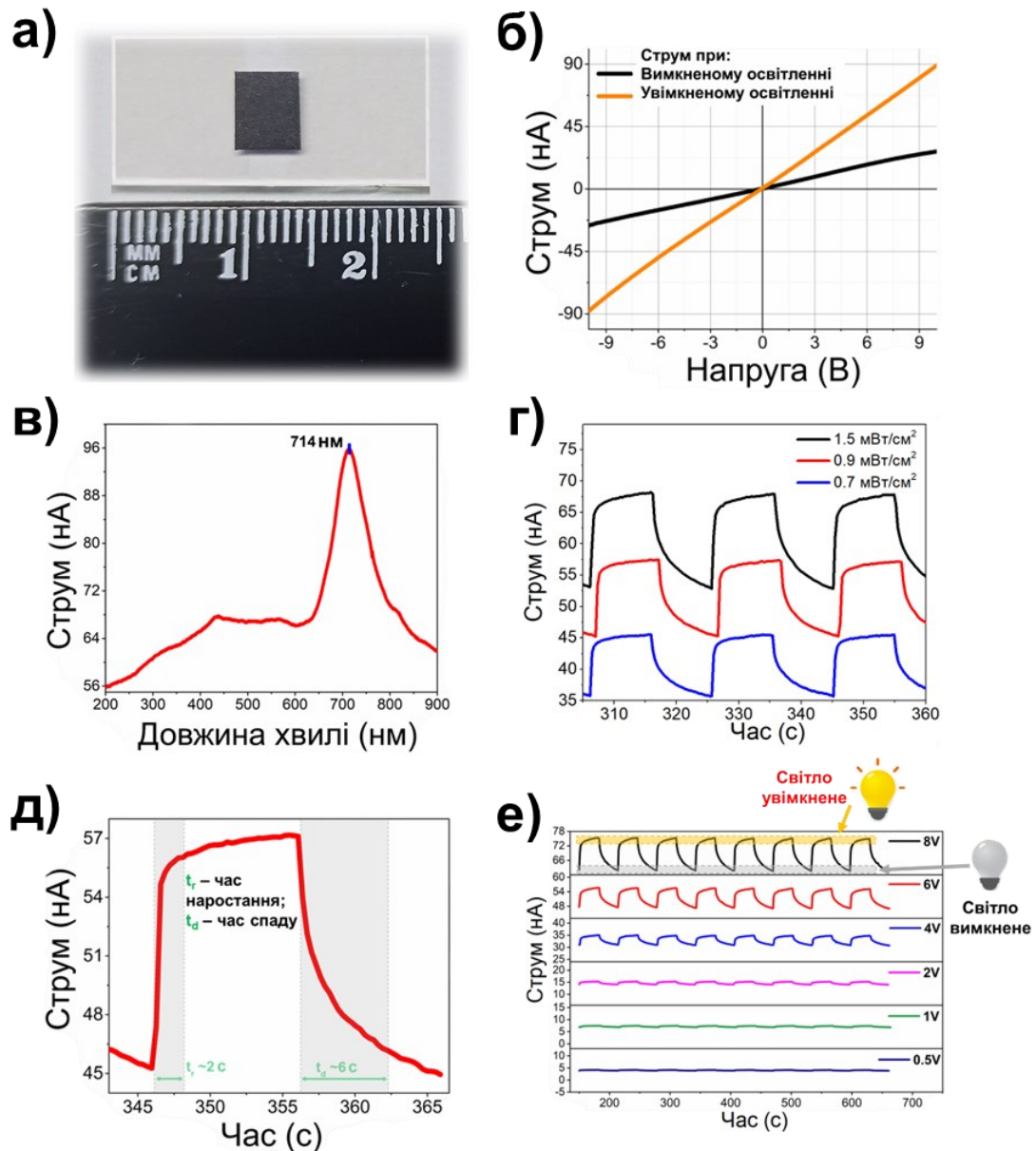


Рис. 6.15. (а) Фотодетектор, в якому в якості активного шару використовується гібридний перовськіт  $\text{His-SnI}_4$ ; (б) Вольт-амперна характеристика, що демонструє провідність фотодетектора при вимкненому (лінія чорного кольору) та увімкненому освітленні (лінія жовтого кольору); (в) Фотопровідність фотодетектора як функція довжини хвилі опромінювання. (г) Люкс-омічна характеристика фотодетектору в послідовних циклах увімкнення та вимкнення світла. (д) Час наростання ( $t_{\text{нар}}$ ) та спаду ( $t_{\text{сп}}$ ) фотопровідності пристрою. (е) Фотовідгук детектору в періодичних циклах увімкнення та вимкнення світлового потоку при прикладених напругах 8, 6, 4, 2, 1 та 0,5 В.

забороненої зони гібридного перовськіту. Короткохвильове світло, яке має відносно невелику глибину проникнення, генерує заряди, які швидко рекомбінують на поверхні. Отже, тільки заряди, які згенеровані світлом з енергією поблизу краю смуги поглинання, ефективно збираються і вносять свій внесок у фотопровідність, роблячи фотодетектор чутливим переважно до світла з енергією, близькою до краю поглинання. Тому можна зробити висновок, що загальні характеристики фотодетектора можуть бути в подальшому оптимізовані за рахунок використання тонкого активного шару гібридного перовськіту **His-SnI<sub>4</sub>**, що сприятиме покращенню ефективності збору зарядів в усьому спектральному діапазоні. На Рис. 6.15г можна спостерігати стійку відтворюваність сигналу фотодетектора при зміні інтенсивності світлового опромінювання. Співвідношення інтенсивності струму при освітленні до темного струму становить 1,3 при прикладеній напрузі 8 В. Крім того, при різних прикладених напругах (8, 6, 4 і 2 В) фотодетектор на основі напівпровідникового гібридного перовськіту **His-SnI<sub>4</sub>** хорошу чудову відтворюваність сигналу в послідовних циклах увімкнення/вимкнення монохроматичного світла з довжиною хвилі 710 нм (як показано на Рис. 6.15е). При прикладеній напрузі 1 В і 0,5 В фотовідгук стає значно менш вираженим. Час відгуку фотодетектору є критичним параметром для оцінки фотодетекторів. Для отриманого фотодетектору час наростання становить приблизно 2 с після увімкнення світла і приблизно 6 с після вимкнення світла. Такий тривалий час фотовідгуку можна пояснити відносно низькою швидкістю рекомбінації носіїв в активному шарі фотодетектора. Ці результати підкреслюють багатообіцяючий потенціал станумгалогенідного гібридного перовськіту **His-SnI<sub>4</sub>** як активного шару у фотодетекторах, які здатні працювати в УФ, видимому та ближньому інфрачервоному діапазоні. Припускається, що тонкоплівковий фотодетектор на основі гібридного перовськіту **His-SnI<sub>4</sub>** може подолати деякі недоліки, характерні для товстоплівкового фотодетектора, зокрема час фотовідгуку, фоточутливість, питому здатність до виявлення, зовнішній квантовий вихід тощо.

### 6.6. Висновки до Розділу 6

1. Встановлено, що катіони L-гістидинію(+) в даних перовськітах утворюють водневі зв'язки з неорганічними шарами як через протоновані аміногрупи, так і через протоновані імідазолієві групи катіону L-гістидинію(+).

2. Для даних гібридних перовськітів на основі L-гістидину продемонстровано можливість застосувати стратегію заміщення галогенів на аніонній позиції.

3. Отримані гібридні перовськіти мають практично цінні напівпровідникові властивості, особливо йодидний гібридний перовськіт, який має низьке значення забороненої зони для сімейства 2D гібридних перовськітів, що становить 1,82 eV і зумовлює його чорний колір.

4. Встановлено, що дані гібридні перовськіти демонструють унікальну варіабельність ширини забороненої зони, яка охоплює діапазон від 3,05 eV для чистого бромідного перовськіту до 1,82 eV для чистого йодидного перовськіту. Крім того, встановлено, що залежність ширини забороненої зони від мольної частки бромід-йонів на формульну одиницю перовськіту є лінійною. Ці результати вказують на можливість точного та гнучкого налаштування забороненої зони даних перовськітів у широкому діапазоні. Також, отримані результати демонструють перспективу використання  $\alpha$ -амінокислот для отримання гібридних перовськітів з низькими значеннями забороненої зони.

5. Також було продемонстровано можливість застосування чистого йодидного перовськіту для створення широкосмугових детекторів, що можуть ефективно працювати в діапазоні від 200 нм (ближній УФ діапазон) до 750 нм (ІЧ діапазон). Показано, що дані фотодетектори демонструватимуть високе співвідношення сигналу до шуму та матимуть чудову відтворюваність сигналу в послідовних циклах увімкнення/вимкнення світла. Результати отримані в даному дослідженні відкривають перспективи для створення фотодетекторів на основі легкодоступних  $\alpha$ -амінокислот.

## ВИСНОВКИ

Таким чином, дана дисертаційна робота спрямована на вирішення актуальної наукової проблеми синтезу та вивчення нових хіральних гібридних перовськітів з контрольованими оптичними властивостями, що має значний потенціал для розвитку сучасних технологій у галузі оптоелектроніки.

1. Встановлено, що хіральні  $\alpha$ -амінокислоти, такі як аланін, пролін та гістидин, можуть бути використані для синтезу нових низьковимірних хіральних гібридних перовськітів з різними оптичними характеристиками. Використання  $\alpha$ -амінокислот дозволяє отримати гібридні перовськіти, які кристалізуються в хіральних нецентросиметричних просторових групах, що значно розширює їх функціональність. Ці матеріали можуть мати унікальні оптоелектричні властивості, зумовлені хіральністю, наприклад, круговий дихроїзм.

2. Використання амінокислот дозволяє отримати гібридні перовськіти, структура яких включає класичні неорганічні каркаси, побудовані з металгалогенідних октаедрів, з'єднаних вершинами (для гібридних перовськітів на основі гістидину), а також інші унікальні типи неорганічних каркасів (для гібридних перовськітів на основі аланіну та проліну). Ці результати демонструють потенціал хіральних амінокислот, таких як аланін і пролін, для створення нових гібридних перовськітів з незвичайними типами неорганічних підґраток.

3. Встановлено, що L-пролін може використовуватися для отримання гібридних перовськітів з різними структурними мотивами неорганічних підґраток. Продемонстровано, що цього можна досягти варіюванням мольної частки L-проліну в синтетичній суміші. Встановлено, що зі зростанням мольної частки L-проліну, використаного для синтезу, структура плюмбумбромідних гібридних перовськітів змінюється від одновимірної, що складається з нескінченних аніонних плюмбумбромідних ланцюгів  $[\text{PbBr}_3]^-_\infty$ , побудованих з плюмбумбромідних октаедрів, що сполучені між собою гранями, до двовимірної, яка включає нескінченні

неорганічні аніонні шари  $[\text{Pb}_3\text{Br}_{10}]_{\infty}^{4-}$ , побудовані з плюмбумбромідних октаедрів, що сполучені як гранями, так і вершинами.

4. Продемонстровано, що для плюмбумгалогенідних та станумгалогенідних гібридних перовськітів на основі L-гістидину можна використовувати підхід зі змішуванням галогенів, що дозволяє отримувати змішаногалогенідні перовськіти в широкому діапазоні складів. Встановлено, що змішування галогенів на аніонній позиції дозволяє прецизійно керувати оптичними властивостями цих гібридних перовськітів. На електронних спектрах цих перовськітів спостерігається зсув краю поглинання в короткохвильову область при поступовій заміні йоду на бром. Для плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів зсув краю поглинання відбувається в діапазоні від 594 нм до 440 нм, а для станумгалогенідних перовськітів — у діапазоні від 667 нм до 397 нм. На спектрах фотолюмінесценції плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів максимуми емісії також зміщуються в короткохвильову область при поступовій заміні галогену: зокрема, максимум емісії зміщується від 610 нм для чистого йодидного перовськіту до 444 нм для чистого бромідного перовськіту. Ці результати демонструють перспективність плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів на основі L-гістидину як фотолюмінесцентних матеріалів, оптичними властивостями яких можна легко керувати шляхом зміни співвідношення галогенів у цільовому перовськіті.

5. Встановлено, що змішування галогенів на аніонній позиції плюмбумгалогенідних гібридних перовськітів на основі L-гістидину призводить до зниження симетрії їх кристалічних структур в усьому діапазоні складів. Показано, що йодидні та бромідні плюмбумгалогенідні і станумгалогенідні гібридні перовськіти на основі L-гістидину кристалізуються в нецентросиметричній хіральній просторовій групі  $C222_1$  орторомбічної сингонії. Однак змішаногалогенідні перовськіти можуть кристалізуватись в нецентросиметричній просторовій групі  $C2$  моноклінної сингонії.

6. Встановлено, що оптичні та напівпровідникові властивості гібридних перовськітів на основі  $\alpha$ -амінокислот залежать від амінокислоти, що

використовувалась для їх синтезу. Це насамперед зумовлено зміною характеру сполучення металгалогенідних октаедрів в цих перовськітах під дією різних амінокислот.

7. Встановлено, що  $\alpha$ -аланін може використовуватися для створення гібридних перовскітів, які характеризуються фазовими переходами (плавленням) при унікально низьких температурах, зокрема 400 К для плюмбумйодидних гібридних перовскітів. Було з'ясовано, що порошкові дифрактограми зразків цих гібридних перовскітів до та після плавлення є однаковими, що свідчить про незмінність структури сполук після плавлення та кристалізації.

8. На основі результатів спектроскопії кругового дихроїзму продемонстровано, що гібридні перовскіти на основі L-проліну характеризуються вираженим хірооптичним відгуком.

9. Встановлено, що плюмбумгалогенідні гібридні перовскіти на основі  $\alpha$ -амінокислот характеризуються вираженою фотолюмінесценцією, як за кімнатної температури (перовскіти на основі L-гістидину та аланіну), так і лише за низьких температур (перовскіти на основі L-проліну). Також встановлено, що інтенсивність фотолюмінесценції гібридних перовскітів залежить від температури і зменшується з її підвищенням.

10. Встановлено, що станумгалогенідний гібридний перовскіт загального складу  $(L\text{-HisH})_2\text{SnI}_4$ , який має унікально низьке для 2D гібридних перовскітів значення ширини забороненої зони (1,82 eV), може бути використаний для розробки ефективних широкосмугових фотодетекторів, здатних працювати в УФ, видимому та ближньому ІЧ спектральних діапазонах. Цей результат підкреслює багатообіцяючий потенціал станумгалогенідних гібридних перовскітів на основі L-гістидину як матеріалів активних шарів у фотодетекторах, що можуть ефективно функціонувати в усьому видимому спектрі. Також дана сполука може знайти використання в інших оптоелектронних конструкціях за рахунок своїх унікальним для 2D-ОНГП напівпровідниковим властивостям.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- <sup>1</sup> D.B. Mitzi, “Introduction: Perovskites,” *Chem. Rev.* **119**(5), 3033–3035 (2019).
- <sup>2</sup> J. Even, L. Pedesseau, C. Katan, M. Kepenekian, J.-S. Lauret, D. Saponi, and E. Deleporte, “Solid-State Physics Perspective on Hybrid Perovskite Semiconductors,” *J. Phys. Chem. C* **119**(19), 10161–10177 (2015).
- <sup>3</sup> S. Chakraborty, W. Xie, N. Mathews, M. Sherburne, R. Ahuja, M. Asta, and S.G. Mhaisalkar, “Rational Design: A High-Throughput Computational Screening and Experimental Validation Methodology for Lead-Free and Emergent Hybrid Perovskites,” *ACS Energy Lett.* **2**(4), 837–845 (2017).
- <sup>4</sup> M.A. Green, A. Ho-Baillie, and H.J. Snaith, “The emergence of perovskite solar cells,” *Nat. Photonics* **8**(7), 506–514 (2014).
- <sup>5</sup> E. Yablonovitch, “Lead halides join the top optoelectronic league,” *Science* (80-. ). **351**(6280), 1401–1401 (2016).
- <sup>6</sup> Q. Ou, Y. Zhang, Z. Wang, J.A. Yuwono, R. Wang, Z. Dai, W. Li, C. Zheng, Z. Xu, X. Qi, S. Duhm, N. V Medhekar, H. Zhang, and Q. Bao, “Strong Depletion in Hybrid Perovskite p–n Junctions Induced by Local Electronic Doping,” *Adv. Mater.* **30**(15), 1705792 (2018).
- <sup>7</sup> K.P. Bhandari, and R.J. Ellingson, “An Overview of Hybrid Organic–Inorganic Metal Halide Perovskite Solar Cells,” in *A Compr. Guid. to Sol. Energy Syst.*, (Elsevier, 2018), pp. 233–254.
- <sup>8</sup> K. Chondroudou, and D.B. Mitzi, “Electroluminescence from an Organic–Inorganic Perovskite Incorporating a Quaterthiophene Dye within Lead Halide Perovskite Layers,” *Chem. Mater.* **11**(11), 3028–3030 (1999).
- <sup>9</sup> D.B. Mitzi, K. Chondroudou, and C.R. Kagan, “Organic-inorganic electronics,” *IBM J. Res. Dev.* **45**(1), 29–45 (2001).
- <sup>10</sup> B. Saparov, and D.B. Mitzi, “Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design,” *Chem. Rev.* **116**(7), 4558–4596 (2016).
- <sup>11</sup> J.C. Tan, and A.K. Cheetham, “Mechanical properties of hybrid inorganic–organic framework materials: establishing fundamental structure–property relationships,” *Chem. Soc. Rev.* **40**(2), 1059 (2011).
- <sup>12</sup> S. Parmar, S. Pal, A. Biswas, S. Gosavi, S. Chakraborty, M.C. Reddy, and S. Ogale, “Designing a new family of oxonium-cation based structurally diverse organic–inorganic hybrid iodoantimonate crystals,” *Chem. Commun.* **55**(52), 7562–7565 (2019).

- <sup>13</sup> D. Weber, “CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur / CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure,” *Zeitschrift Für Naturforsch. B* **33**(12), 1443–1445 (1978).
- <sup>14</sup> D. Weber, “Das Perowskitesystem CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>[Pb<sub>n</sub>Sn<sub>1-n</sub>X<sub>3</sub>] (X = Cl, Br, I) / The Perovskite System CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>[Pb<sub>n</sub>Sn<sub>1-n</sub>X<sub>3</sub>] (X = Cl, Br, I),” *Zeitschrift Für Naturforsch. B* **34**(7), 939–941 (1979).
- <sup>15</sup> D.B. Mitzi, “Templating and structural engineering in organic–inorganic perovskites,” *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1), 1–12 (2001).
- <sup>16</sup> M.R. Filip, and F. Giustino, “The geometric blueprint of perovskites,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **115**(21), 5397–5402 (2018).
- <sup>17</sup> L.N. Quan, M. Yuan, R. Comin, O. Voznyy, E.M. Beauregard, S. Hoogland, A. Buin, A.R. Kirmani, K. Zhao, A. Amassian, D.H. Kim, and E.H. Sargent, “Ligand-Stabilized Reduced-Dimensionality Perovskites,” *J. Am. Chem. Soc.* **138**(8), 2649–2655 (2016).
- <sup>18</sup> X. Ren, P. Lian, D. Xie, Y. Yang, Y. Mei, X. Huang, Z. Wang, and X. Yin, “Properties, preparation and application of black phosphorus/phosphorene for energy storage: a review,” *J. Mater. Sci.* **52**(17), 10364–10386 (2017).
- <sup>19</sup> W. Chen, K. Li, Y. Wang, X. Feng, Z. Liao, Q. Su, X. Lin, and Z. He, “Black Phosphorus Quantum Dots for Hole Extraction of Typical Planar Hybrid Perovskite Solar Cells,” *J. Phys. Chem. Lett.* **8**(3), 591–598 (2017).
- <sup>20</sup> Y. Wang, H. Zhang, T. Zhang, W. Shi, M. Kan, J. Chen, and Y. Zhao, “Photostability of MAPbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells by Incorporating Black Phosphorus,” *Sol. RRL* **3**(9), 1900197 (2019).
- <sup>21</sup> P. Huang, Z. Wang, Y. Liu, K. Zhang, L. Yuan, Y. Zhou, B. Song, and Y. Li, “Water-Soluble 2D Transition Metal Dichalcogenides as the Hole-Transport Layer for Highly Efficient and Stable p–i–n Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**(30), 25323–25331 (2017).
- <sup>22</sup> Y. Choi, S. Jung, N.K. Oh, J. Lee, J. Seo, U. Kim, D. Koo, and H. Park, “Enhanced Charge Transport via Metallic 1T Phase Transition Metal Dichalcogenides-Mediated Hole Transport Layer Engineering for Perovskite Solar Cells,” *ChemNanoMat* **5**(8), 1050–1058 (2019).
- <sup>23</sup> Q. Zhou, J. Du, J. Duan, Y. Wang, X. Yang, Y. Duan, and Q. Tang, “Photoactivated transition metal dichalcogenides to boost electron extraction for all-inorganic tri-brominated planar perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A* **8**(16), 7784–7791 (2020).
- <sup>24</sup> B. Wang, J. Iocozzia, M. Zhang, M. Ye, S. Yan, H. Jin, S. Wang, Z. Zou, and Z. Lin, “The

charge carrier dynamics, efficiency and stability of two-dimensional material-based perovskite solar cells,” *Chem. Soc. Rev.* **48**(18), 4854–4891 (2019).

<sup>25</sup> C. Zhang, S. Wang, H. Zhang, Y. Feng, W. Tian, Y. Yan, J. Bian, Y. Wang, S. Jin, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, and Y. Shi, “Efficient stable graphene-based perovskite solar cells with high flexibility in device assembling via modular architecture design,” *Energy Environ. Sci.* **12**(12), 3585–3594 (2019).

<sup>26</sup> F. Biccari, F. Gabelloni, E. Burzi, M. Gurioli, S. Pescetelli, A. Agresti, A.E. Del Rio Castillo, A. Ansaldo, E. Kymakis, F. Bonaccorso, A. Di Carlo, and A. Vinattieri, “Graphene-Based Electron Transport Layers in Perovskite Solar Cells: A Step-Up for an Efficient Carrier Collection,” *Adv. Energy Mater.* **7**(22), 1701349 (2017).

<sup>27</sup> J. Zhang, J. Fan, B. Cheng, J. Yu, and W. Ho, “Graphene-Based Materials in Planar Perovskite Solar Cells,” *Sol. RRL* **4**(11), 2000502 (2020).

<sup>28</sup> I.C. Smith, E.T. Hoke, D. Solis-Ibarra, M.D. McGehee, and H.I. Karunadasa, “A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability,” *Angew. Chemie Int. Ed.* **53**(42), 11232–11235 (2014).

<sup>29</sup> D.B. Straus, and C.R. Kagan, “Photophysics of Two-Dimensional Semiconducting Organic–Inorganic Metal-Halide Perovskites,” *Annu. Rev. Phys. Chem.* **73**(1), 403–428 (2022).

<sup>30</sup> Y. Zhang, and N.-G. Park, “Quasi-Two-Dimensional Perovskite Solar Cells with Efficiency Exceeding 22%,” *ACS Energy Lett.* **7**(2), 757–765 (2022).

<sup>31</sup> NREL, “Best Research-Cell Efficiency Chart,” (2024).

<sup>32</sup> Y. Zou, Y. Gao, and Y. Liu, “The role of organic spacers in 2D/3D hybrid perovskite solar cells,” *Mater. Chem. Front.* **8**(1), 82–103 (2024).

<sup>33</sup> D. Ghosh, D. Acharya, L. Pedesseau, C. Katan, J. Even, S. Tretiak, and A.J. Neukirch, “Charge carrier dynamics in two-dimensional hybrid perovskites: Dion–Jacobson vs. Ruddlesden–Popper phases,” *J. Mater. Chem. A* **8**(42), 22009–22022 (2020).

<sup>34</sup> Y. Gao, X. Dong, and Y. Liu, “Recent Progress of Layered Perovskite Solar Cells Incorporating Aromatic Spacers,” *Nano-Micro Lett.* **15**(1), 169 (2023).

<sup>35</sup> A.D. Wright, C. Verdi, R.L. Milot, G.E. Eperon, M.A. Pérez-Osorio, H.J. Snaith, F. Giustino, M.B. Johnston, and L.M. Herz, “Electron–phonon coupling in hybrid lead halide perovskites,” *Nat. Commun.* **7**(1), 11755 (2016).

<sup>36</sup> H.L. Kagdada, S.K. Gupta, S. Sahoo, and D.K. Singh, “Rashba Splitting in Two Dimensional Hybrid Perovskite Materials for High Efficient Solar and Heat Energy Harvesting,” *J. Phys. Chem. Lett.* **11**(18), 7679–7686 (2020).

- <sup>37</sup> F. Zhang, H. Lu, J. Tong, J.J. Berry, M.C. Beard, and K. Zhu, “Advances in two-dimensional organic–inorganic hybrid perovskites,” *Energy Environ. Sci.* **13**(4), 1154–1186 (2020).
- <sup>38</sup> G. Wu, R. Liang, Z. Zhang, M. Ge, G. Xing, and G. Sun, “2D Hybrid Halide Perovskites: Structure, Properties, and Applications in Solar Cells,” *Small* **17**(43), (2021).
- <sup>39</sup> A.Z. Chen, and J.J. Choi, “Crystallographic orientation and layer impurities in two-dimensional metal halide perovskite thin films,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **38**(1), (2020).
- <sup>40</sup> L. Mao, C.C. Stoumpos, and M.G. Kanatzidis, “Two-Dimensional Hybrid Halide Perovskites: Principles and Promises,” *J. Am. Chem. Soc.* **141**(3), 1171–1190 (2019).
- <sup>41</sup> M.D. Smith, E.J. Crace, A. Jaffe, and H.I. Karunadasa, “The Diversity of Layered Halide Perovskites,” *Annu. Rev. Mater. Res.* **48**(1), 111–136 (2018).
- <sup>42</sup> S.-Q. Luo, J.-F. Wang, B. Yang, and Y.-B. Yuan, “Recent advances in controlling the crystallization of two-dimensional perovskites for optoelectronic device,” *Front. Phys.* **14**(5), 53401 (2019).
- <sup>43</sup> Y. Xu, M. Wang, Y. Lei, Z. Ci, and Z. Jin, “Crystallization Kinetics in 2D Perovskite Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.* **10**(43), 2002558 (2020).
- <sup>44</sup> K. Zheng, and T. Pullerits, “Two Dimensions Are Better for Perovskites,” *J. Phys. Chem. Lett.* **10**(19), 5881–5885 (2019).
- <sup>45</sup> X. Hong, T. Ishihara, and A. Nurmikko, “Dielectric confinement effect on excitons in PbI<sub>4</sub>-based layered semiconductors,” *Phys. Rev. B. Condens. Matter* **45**(12), 6961–6964 (1992).
- <sup>46</sup> Z. Guo, X. Wu, T. Zhu, X. Zhu, and L. Huang, “Electron–Phonon Scattering in Atomically Thin 2D Perovskites,” *ACS Nano* **10**(11), 9992–9998 (2016).
- <sup>47</sup> R.L. Milot, R.J. Sutton, G.E. Eperon, A.A. Haghighirad, J. Martinez Hardigree, L. Miranda, H.J. Snaith, M.B. Johnston, and L.M. Herz, “Charge-Carrier Dynamics in 2D Hybrid Metal–Halide Perovskites,” *Nano Lett.* **16**(11), 7001–7007 (2016).
- <sup>48</sup> P. Gao, A.R. Bin Mohd Yusoff, and M.K. Nazeeruddin, “Dimensionality engineering of hybrid halide perovskite light absorbers,” *Nat. Commun.* **9**(1), 5028 (2018).
- <sup>49</sup> J.A. Sichert, Y. Tong, N. Mutz, M. Vollmer, S. Fischer, K.Z. Milowska, R. García Cortadella, B. Nickel, C. Cardenas-Daw, J.K. Stolarczyk, A.S. Urban, and J. Feldmann, “Quantum Size Effect in Organometal Halide Perovskite Nanoplatelets,” *Nano Lett.* **15**(10), 6521–6527 (2015).

- <sup>50</sup> L. Mao, H. Tsai, W. Nie, L. Ma, J. Im, C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, F. Hao, M.R. Wasielewski, A.D. Mohite, and M.G. Kanatzidis, "Role of Organic Counterion in Lead- and Tin-Based Two-Dimensional Semiconducting Iodide Perovskites and Application in Planar Solar Cells," *Chem. Mater.* **28**(21), 7781–7792 (2016).
- <sup>51</sup> Q. Zhang, R. Su, W. Du, X. Liu, L. Zhao, S.T. Ha, and Q. Xiong, "Advances in Small Perovskite-Based Lasers," *Small Methods* **1**(9), (2017).
- <sup>52</sup> T.M. Koh, V. Shanmugam, J. Schlipf, L. Oesinghaus, P. Müller-Buschbaum, N. Ramakrishnan, V. Swamy, N. Mathews, P.P. Boix, and S.G. Mhaisalkar, "Nanostructuring Mixed-Dimensional Perovskites: A Route Toward Tunable, Efficient Photovoltaics," *Adv. Mater.* **28**(19), 3653–3661 (2016).
- <sup>53</sup> D.B. Straus, S. Hurtado Parra, N. Iotov, J. Gebhardt, A.M. Rappe, J.E. Subotnik, J.M. Kikkawa, and C.R. Kagan, "Direct Observation of Electron–Phonon Coupling and Slow Vibrational Relaxation in Organic–Inorganic Hybrid Perovskites," *J. Am. Chem. Soc.* **138**(42), 13798–13801 (2016).
- <sup>54</sup> M. Braun, W. Tuffentsammer, H. Wachtel, and H.C. Wolf, "Tailoring of energy levels in lead chloride based layered perovskites and energy transfer between the organic and inorganic planes," *Chem. Phys. Lett.* **303**(1–2), 157–164 (1999).
- <sup>55</sup> H. Lee, M.J. Huttunen, K.-J. Hsu, M. Partanen, G.-Y. Zhuo, M. Kauranen, and S.-W. Chu, "Chiral imaging of collagen by second-harmonic generation circular dichroism," *Biomed. Opt. Express* **4**(6), 909 (2013).
- <sup>56</sup> R. Bentley, "Role of sulfur chirality in the chemical processes of biology," *Chem. Soc. Rev.* **34**(7), 609 (2005).
- <sup>57</sup> Y. Dong, Y. Zhang, X. Li, Y. Feng, H. Zhang, and J. Xu, "Chiral Perovskite: Chiral Perovskites: Promising Materials toward Next-Generation Optoelectronics (Small 39/2019)," *Small* **15**(39), 1970209 (2019).
- <sup>58</sup> R. Wang, S. Hu, X. Yang, X. Yan, H. Li, and C. Sheng, "Circularly polarized photoluminescence and Hanle effect measurements of spin relaxation in organic–inorganic hybrid perovskite films," *J. Mater. Chem. C* **6**(12), 2989–2995 (2018).
- <sup>59</sup> H. Tsumatori, T. Nakashima, and T. Kawai, "Observation of Chiral Aggregate Growth of Perylene Derivative in Opaque Solution by Circularly Polarized Luminescence," *Org. Lett.* **12**(10), 2362–2365 (2010).
- <sup>60</sup> Y. Peng, Y. Yao, L. Li, X. Liu, X. Zhang, Z. Wu, S. Wang, C. Ji, W. Zhang, and J. Luo, "Exploration of Chiral Organic–Inorganic Hybrid Semiconducting Lead Halides," *Chem. – An Asian J.* **14**(13), 2273–2277 (2019).

- <sup>61</sup> R. Naaman, and D.H. Waldeck, “Chiral-Induced Spin Selectivity Effect,” *J. Phys. Chem. Lett.* **3**(16), 2178–2187 (2012).
- <sup>62</sup> P.C. Mondal, W. Mtangi, and C. Fontanesi, “Chiro-Spintronics: Spin-Dependent Electrochemistry and Water Splitting Using Chiral Molecular Films,” *Small Methods* **2**(4), (2018).
- <sup>63</sup> A.J. Miles, and B.A. Wallace, “Circular dichroism spectroscopy of membrane proteins,” *Chem. Soc. Rev.* **45**(18), 4859–4872 (2016).
- <sup>64</sup> H.-Y. Zhang, Y.-Y. Tang, P.-P. Shi, and R.-G. Xiong, “Toward the Targeted Design of Molecular Ferroelectrics: Modifying Molecular Symmetries and Homochirality,” *Acc. Chem. Res.* **52**(7), 1928–1938 (2019).
- <sup>65</sup> Y. Yang, R.C. da Costa, M.J. Fuchter, and A.J. Campbell, “Circularly polarized light detection by a chiral organic semiconductor transistor,” *Nat. Photonics* **7**(8), 634–638 (2013).
- <sup>66</sup> D.G. Billing, and A. Lemmerer, “Synthesis and crystal structures of inorganic–organic hybrids incorporating an aromatic amine with a chiral functional group,” *CrystEngComm* **8**(9), 686–695 (2006).
- <sup>67</sup> J. Ahn, E. Lee, J. Tan, W. Yang, B. Kim, and J. Moon, “A new class of chiral semiconductors: chiral-organic-molecule-incorporating organic–inorganic hybrid perovskites,” *Mater. Horizons* **4**(5), 851–856 (2017).
- <sup>68</sup> Z.N. Georgieva, B.P. Bloom, S. Ghosh, and D.H. Waldeck, “Imprinting Chirality onto the Electronic States of Colloidal Perovskite Nanoplatelets,” *Adv. Mater.* **30**(23), (2018).
- <sup>69</sup> J. Ma, C. Fang, C. Chen, L. Jin, J. Wang, S. Wang, J. Tang, and D. Li, “Chiral 2D Perovskites with a High Degree of Circularly Polarized Photoluminescence,” *ACS Nano* **13**(3), 3659–3665 (2019).
- <sup>70</sup> P.-J. Huang, K. Taniguchi, and H. Miyasaka, “Bulk Photovoltaic Effect in a Pair of Chiral–Polar Layered Perovskite-Type Lead Iodides Altered by Chirality of Organic Cations,” *J. Am. Chem. Soc.* **141**(37), 14520–14523 (2019).
- <sup>71</sup> H. Lu, J. Wang, C. Xiao, X. Pan, X. Chen, R. Brunecky, J.J. Berry, K. Zhu, M.C. Beard, and Z.V. Vardeny, “Spin-dependent charge transport through 2D chiral hybrid lead-iodide perovskites,” *Sci. Adv.* **5**(12), (2019).
- <sup>72</sup> Y. Hu, F. Florio, Z. Chen, W.A. Phelan, M.A. Siegler, Z. Zhou, Y. Guo, R. Hawks, J. Jiang, J. Feng, L. Zhang, B. Wang, Y. Wang, D. Gall, E.F. Palermo, Z. Lu, X. Sun, T.-M. Lu, H. Zhou, Y. Ren, E. Wertz, R. Sundararaman, and J. Shi, “A chiral switchable photovoltaic ferroelectric 1D perovskite,” *Sci. Adv.* **6**(9), (2020).

- <sup>73</sup> M.K. Jana, R. Song, H. Liu, D.R. Khanal, S.M. Janke, R. Zhao, C. Liu, Z. Vally Vardeny, V. Blum, and D.B. Mitzi, “Organic-to-inorganic structural chirality transfer in a 2D hybrid perovskite and impact on Rashba-Dresselhaus spin-orbit coupling,” *Nat. Commun.* **11**(1), 4699 (2020).
- <sup>74</sup> Y. Dang, X. Liu, B. Cao, and X. Tao, “Chiral halide perovskite crystals for optoelectronic applications,” *Matter* **4**(3), 794–820 (2021).
- <sup>75</sup> L.-L. Zhu, Y.-E. Huang, Y.-P. Lin, X.-Y. Huang, H.-Q. Liu, D.B. Mitzi, and K.-Z. Du, “Stereochemically active lead chloride enantiomers mediated by homochiral organic cation,” *Polyhedron* **158**, 445–448 (2019).
- <sup>76</sup> Y. Kousaka, H. Ohsumi, T. Komesu, T. Arima, M. Takata, S. Sakai, M. Akita, K. Inoue, T. Yokobori, Y. Nakao, E. Kaya, and J. Akimitsu, “Crystallographic Chirality of CsCuCl<sub>3</sub> Probed by Resonant Circularly-Polarized Hard X-ray Diffraction,” *J. Phys. Soc. Japan* **78**(12), 123601 (2009).
- <sup>77</sup> H.-R. Zhao, D.-P. Li, X.-M. Ren, Y. Song, and W.-Q. Jin, “Larger Spontaneous Polarization Ferroelectric Inorganic–Organic Hybrids: [PbI<sub>3</sub>]<sub>∞</sub> Chains Directed Organic Cations Aggregation to Kagomé-Shaped Tubular Architecture,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**(1), 18–19 (2010).
- <sup>78</sup> L. Sohncke, “Entwicklung einer Theorie der Krystallstruktur,” B.G. Teubner, (1879).
- <sup>79</sup> R. Gautier, J.M. Klingsporn, R.P. Van Duyne, and K.R. Poeppelmeier, “Optical activity from racemates,” *Nat. Mater.* **15**(6), 591–592 (2016).
- <sup>80</sup> F. Hajlaoui, I. Ben Hadj Sadok, H.A. Aeshah, N. Audebrand, T. Roisnel, and N. Zouari, “Synthesis, crystal structures, second harmonic generation response and temperature phase transitions of two noncentrosymmetric Cu(II)-hybrid halides compounds: [(R)-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>][CuX<sub>4</sub>] (X = Cl or Br),” *J. Mol. Struct.* **1182**, 47–53 (2019).
- <sup>81</sup> T. He, J. Li, X. Li, C. Ren, Y. Luo, F. Zhao, R. Chen, X. Lin, and J. Zhang, “Spectroscopic studies of chiral perovskite nanocrystals,” *Appl. Phys. Lett.* **111**(15), (2017).
- <sup>82</sup> Y. Tang, Y. Ai, W. Liao, P. Li, Z. Wang, and R. Xiong, “H/F-Substitution-Induced Homochirality for Designing High- T<sub>c</sub> Molecular Perovskite Ferroelectrics,” *Adv. Mater.* **31**(29), (2019).
- <sup>83</sup> H.M. Mande, P.S. Ghalsasi, and N. Arulsamy, “Racemic and conglomerate 1-(4-haloaryl)ethylammonium tetrachlorocobaltate salts: formation of helical structures,” *RSC Adv.* **5**(77), 62719–62723 (2015).
- <sup>84</sup> F.-F. Di, H. Peng, H. Zhang, X.-Q. Huang, W.-J. Chen, Y.-L. Liu, and Y.-Y. Tang, “Monofluorine substitution achieved high-T<sub>c</sub> dielectric transition in a one-dimensional lead

bromide hybrid photoluminescent perovskite semiconductor,” *Mater. Chem. Front.* **5**(6), 2842–2848 (2021).

<sup>85</sup> D.Y. Leshok, N.N. Golovnev, and S.D. Kirik, “Cystamindium tetrachlorocuprate  $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{SS}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3][\text{CuCl}_4]$ : synthesis, crystal structure, and thermal decomposition,” *Powder Diffr.* **30**(2), 163–169 (2015).

<sup>86</sup> A.M. Ben Salah, N. Sayari, H. Naïli, and A.J. Norquist, “Chiral and achiral copper(II) complexes: structure, bonding and biological activities,” *RSC Adv.* **6**(64), 59055–59065 (2016).

<sup>87</sup> T.H. Moon, S.J. Oh, and K.M. Ok, “[ $\text{Bi}_2\text{Br}_{10}$ ] and  $[\text{((S)-C}_8\text{H}_{12}\text{N)}_4][\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]$ : Chiral Hybrid Bismuth Bromides Templated by Chiral Organic Cations,” *ACS Omega* **3**(12), 17895–17903 (2018).

<sup>88</sup> W. Bi, N. Louvain, N. Mercier, J. Luc, I. Rau, F. Kajzar, and B. Sahraoui, “A Switchable NLO Organic-Inorganic Compound Based on Conformationally Chiral Disulfide Molecules and  $\text{Bi(III)I}_5$  Iodobismuthate Networks,” *Adv. Mater.* **20**(5), 1013–1017 (2008).

<sup>89</sup> Y. Dang, Y. Zhou, X. Liu, D. Ju, S. Xia, H. Xia, and X. Tao, “Formation of Hybrid Perovskite Tin Iodide Single Crystals by Top-Seeded Solution Growth,” *Angew. Chemie Int. Ed.* **55**(10), 3447–3450 (2016).

<sup>90</sup> Y. Dang, C. Zhong, G. Zhang, D. Ju, L. Wang, S. Xia, H. Xia, and X. Tao, “Crystallographic Investigations into Properties of Acentric Hybrid Perovskite Single Crystals  $\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{SnX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ),” *Chem. Mater.* **28**(19), 6968–6974 (2016).

<sup>91</sup> L. He, H. Gu, X. Liu, P. Li, Y. Dang, C. Liang, L.K. Ono, Y. Qi, and X. Tao, “Efficient Anti-solvent-free Spin-Coated and Printed Sn-Perovskite Solar Cells with Crystal-Based Precursor Solutions,” *Matter* **2**(1), 167–180 (2020).

<sup>92</sup> Y. Dang, Y. Liu, Y. Sun, D. Yuan, X. Liu, W. Lu, G. Liu, H. Xia, and X. Tao, “Bulk crystal growth of hybrid perovskite material  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ,” *CrystEngComm* **17**(3), 665–670 (2015).

<sup>93</sup> L. Zhu, H. Zhang, Q. Lu, Y. Wang, Z. Deng, Y. Hu, Z. Lou, Q. Cui, Y. Hou, and F. Teng, “Synthesis of ultrathin two-dimensional organic–inorganic hybrid perovskite nanosheets for polymer field-effect transistors,” *J. Mater. Chem. C* **6**(15), 3945–3950 (2018).

<sup>94</sup> D. Ma, Z. Xu, F. Wang, and X. Deng, “Syntheses of two-dimensional propylammonium lead halide perovskite microstructures by a solution route,” *CrystEngComm* **21**(9), 1458–1465 (2019).

<sup>95</sup> L. Dou, A.B. Wong, Y. Yu, M. Lai, N. Kornienko, S.W. Eaton, A. Fu, C.G. Bischak, J. Ma, T. Ding, N.S. Ginsberg, L.-W. Wang, A.P. Alivisatos, and P. Yang, “Atomically thin

two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites,” *Science* (80-. ). **349**(6255), 1518–1521 (2015).

<sup>96</sup> J. Wang, C. Fang, J. Ma, S. Wang, L. Jin, W. Li, and D. Li, “Aqueous Synthesis of Low-Dimensional Lead Halide Perovskites for Room-Temperature Circularly Polarized Light Emission and Detection,” *ACS Nano* **13**(8), 9473–9481 (2019).

<sup>97</sup> L. Yao, G. Niu, J. Li, L. Gao, X. Luo, B. Xia, Y. Liu, P. Du, D. Li, C. Chen, Y. Zheng, Z. Xiao, and J. Tang, “Circularly Polarized Luminescence from Chiral Tetranuclear Copper(I) Iodide Clusters,” *J. Phys. Chem. Lett.* **11**(4), 1255–1260 (2020).

<sup>98</sup> J. Ma, H. Wang, and D. Li, “Recent Progress of Chiral Perovskites: Materials, Synthesis, and Properties,” *Adv. Mater.* **2008785**, 1–22 (2021).

<sup>99</sup> Y. Dang, X. Liu, Y. Sun, J. Song, W. Hu, and X. Tao, “Bulk Chiral Halide Perovskite Single Crystals for Active Circular Dichroism and Circularly Polarized Luminescence,” *J. Phys. Chem. Lett.* **11**(5), 1689–1696 (2020).

<sup>100</sup> D. Shi, V. Adinolfi, R. Comin, M. Yuan, E. Alarousu, A. Buin, Y. Chen, S. Hoogland, A. Rothenberger, K. Katsiev, Y. Losovyj, X. Zhang, P.A. Dowben, O.F. Mohammed, E.H. Sargent, and O.M. Bakr, “Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals,” *Science* (80-. ). **347**(6221), 519–522 (2015).

<sup>101</sup> M.I. Saidaminov, A.L. Abdelhady, B. Murali, E. Alarousu, V.M. Burlakov, W. Peng, I. Dursun, L. Wang, Y. He, G. Maculan, A. Goriely, T. Wu, O.F. Mohammed, and O.M. Bakr, “High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization,” *Nat. Commun.* **6**(1), 7586 (2015).

<sup>102</sup> G. Maculan, A.D. Sheikh, A.L. Abdelhady, M.I. Saidaminov, M.A. Haque, B. Murali, E. Alarousu, O.F. Mohammed, T. Wu, and O.M. Bakr, “CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub> Single Crystals: Inverse Temperature Crystallization and Visible-Blind UV-Photodetector,” *J. Phys. Chem. Lett.* **6**(19), 3781–3786 (2015).

<sup>103</sup> F. Hao, C.C. Stoumpos, Z. Liu, R.P.H. Chang, and M.G. Kanatzidis, “Controllable Perovskite Crystallization at a Gas–Solid Interface for Hole Conductor-Free Solar Cells with Steady Power Conversion Efficiency over 10%,” *J. Am. Chem. Soc.* **136**(46), 16411–16419 (2014).

<sup>104</sup> F. Hao, C.C. Stoumpos, P. Guo, N. Zhou, T.J. Marks, R.P.H. Chang, and M.G. Kanatzidis, “Solvent-Mediated Crystallization of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub> Films for Heterojunction Depleted Perovskite Solar Cells,” *J. Am. Chem. Soc.* **137**(35), 11445–11452 (2015).

<sup>105</sup> Y. Rong, Z. Tang, Y. Zhao, X. Zhong, S. Venkatesan, H. Graham, M. Patton, Y. Jing, A.M. Guloy, and Y. Yao, “Solvent engineering towards controlled grain growth in perovskite planar heterojunction solar cells,” *Nanoscale* **7**(24), 10595–10599 (2015).

- <sup>106</sup> C. Yuan, X. Li, S. Semin, Y. Feng, T. Rasing, and J. Xu, “Chiral Lead Halide Perovskite Nanowires for Second-Order Nonlinear Optics,” *Nano Lett.* **18**(9), 5411–5417 (2018).
- <sup>107</sup> J. Ahn, S. Ma, J.-Y. Kim, J. Kyhm, W. Yang, J.A. Lim, N.A. Kotov, and J. Moon, “Chiral 2D Organic Inorganic Hybrid Perovskite with Circular Dichroism Tunable Over Wide Wavelength Range,” *J. Am. Chem. Soc.* **142**(9), 4206–4212 (2020).
- <sup>108</sup> Y. Asensio, H. Bahmani Jalali, S. Marras, M. Gobbi, F. Casanova, A. Mateo-Alonso, F. Di Stasio, I. Rivilla, L.E. Hueso, and B. Martín-García, “Circularly Polarized Photoluminescence in Chiral Hybrid Organic–Inorganic Manganese Halide Perovskites: From Bulk Materials to Exfoliated Flakes,” *Adv. Opt. Mater.* **12**(21), (2024).
- <sup>109</sup> W. Li, Y. Ma, H. Xu, J. Luo, and Z. Sun, “Perovskite-Type Hybrid Ferroelectric Semiconductors: A Potential Photosensitive Candidate Family for New Optoelectronic Applications,” *Adv. Phys. Res.* **2**(2), (2023).
- <sup>110</sup> H. Ye, Y. Peng, M. Wei, X. Zhang, T. Zhu, Q. Guan, L. Li, S. Chen, X. Liu, and J. Luo, “Bulk Photovoltaic Effect in Chiral Layered Hybrid Perovskite Enables Highly Sensitive Near-Infrared Circular Polarization Photodetection,” *Chem. Mater.* **35**(17), 6591–6597 (2023).
- <sup>111</sup> C. Chen, L. Gao, W. Gao, C. Ge, X. Du, Z. Li, Y. Yang, G. Niu, and J. Tang, “Circularly polarized light detection using chiral hybrid perovskite,” *Nat. Commun.* **10**(1), 1927 (2019).
- <sup>112</sup> A. Maiti, and A.J. Pal, “Spin-Selective Charge Transport in Lead-Free Chiral Perovskites: The Key towards High-Anisotropy in Circularly-Polarized Light Detection,” *Angew. Chemie Int. Ed.* **61**(52), (2022).
- <sup>113</sup> J. Gawronski, and P. Skowronek, “Electronic circular dichroism for chiral analysis,” in *Chiral Anal.*, (Elsevier, 2006), pp. 397–459.
- <sup>114</sup> R. Kuroda, and T. Honma, “CD spectra of solid-state samples,” *Chirality* **12**(4), 269–277 (2000).
- <sup>115</sup> E. Castiglioni, and P. Albertini, “An integrating sphere to measure CD from difficult samples,” *Chirality* **12**(4), 291–294 (2000).
- <sup>116</sup> R. Kuroda, T. Harada, and Y. Shindo, “A solid-state dedicated circular dichroism spectrophotometer: Development and application,” *Rev. Sci. Instrum.* **72**(10), 3802–3810 (2001).
- <sup>117</sup> T. Harada, T. Sato, and R. Kuroda, “Inversion of the sign of the solid-state circular dichroism at low temperature,” *Chem. Phys. Lett.* **456**(4–6), 268–271 (2008).
- <sup>118</sup> T. Harada, H. Hayakawa, and R. Kuroda, “Vertical-type chiroptical spectrophotometer (I): Instrumentation and application to diffuse reflectance circular dichroism measurement,”

Rev. Sci. Instrum. **79**(7), (2008).

<sup>119</sup> J. Lin, D. Chen, L. Yang, T. Lin, Y. Liu, Y. Chao, P. Chou, and C. Chiu, “Tuning the Circular Dichroism and Circular Polarized Luminescence Intensities of Chiral 2D Hybrid Organic–Inorganic Perovskites through Halogenation of the Organic Ions,” *Angew. Chemie Int. Ed.* **60**(39), 21434–21440 (2021).

<sup>120</sup> T. Liu, W. Shi, W. Tang, Z. Liu, B.C. Schroeder, O. Fenwick, and M.J. Fuchter, “High Responsivity Circular Polarized Light Detectors based on Quasi Two-Dimensional Chiral Perovskite Films,” *ACS Nano* **16**(2), 2682–2689 (2022).

<sup>121</sup> A. Ishii, and T. Miyasaka, “Direct detection of circular polarized light in helical 1D perovskite-based photodiode,” *Sci. Adv.* **6**(46), (2020).

<sup>122</sup> G. Long, C. Jiang, R. Sabatini, Z. Yang, M. Wei, L.N. Quan, Q. Liang, A. Rasmita, M. Askerka, G. Walters, X. Gong, J. Xing, X. Wen, R. Quintero-Bermudez, H. Yuan, G. Xing, X.R. Wang, D. Song, O. Voznyy, M. Zhang, S. Hoogland, W. Gao, Q. Xiong, and E.H. Sargent, “Spin control in reduced-dimensional chiral perovskites,” *Nat. Photonics* **12**(9), 528–533 (2018).

<sup>123</sup> J. Hao, H. Lu, L. Mao, X. Chen, M.C. Beard, and J.L. Blackburn, “Direct Detection of Circularly Polarized Light Using Chiral Copper Chloride–Carbon Nanotube Heterostructures,” *ACS Nano* **15**(4), 7608–7617 (2021).

<sup>124</sup> G. Long, G. Adamo, J. Tian, M. Klein, H.N.S. Krishnamoorthy, E. Feltri, H. Wang, and C. Soci, “Perovskite metasurfaces with large superstructural chirality,” *Nat. Commun.* **13**(1), 1551 (2022).

<sup>125</sup> M. Ahmadi, T. Wu, and B. Hu, “A Review on Organic–Inorganic Halide Perovskite Photodetectors: Device Engineering and Fundamental Physics,” *Adv. Mater.* **29**(41), (2017).

<sup>126</sup> Y. Fang, Q. Dong, Y. Shao, Y. Yuan, and J. Huang, “Highly narrowband perovskite single-crystal photodetectors enabled by surface-charge recombination,” *Nat. Photonics* **9**(10), 679–686 (2015).

<sup>127</sup> L. Dou, Y. Yang, J. You, Z. Hong, W.-H. Chang, G. Li, and Y. Yang, “Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity,” *Nat. Commun.* **5**(1), 5404 (2014).

<sup>128</sup> Akriti, E. Shi, and L. Dou, “A Leap towards High-Performance 2D Perovskite Photodetectors,” *Trends Chem.* **1**(4), 365–367 (2019).

<sup>129</sup> Y. Wang, T. Zhang, M. Kan, Y. Li, T. Wang, and Y. Zhao, “Efficient  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> Photovoltaics with Surface Terminated Organic Cations,” *Joule* **2**(10), 2065–2075 (2018).

- <sup>130</sup> Y. Liu, Z. Xu, Z. Yang, Y. Zhang, J. Cui, Y. He, H. Ye, K. Zhao, H. Sun, R. Lu, M. Liu, M.G. Kanatzidis, and S. (Frank) Liu, “Inch-Size 0D-Structured Lead-Free Perovskite Single Crystals for Highly Sensitive Stable X-Ray Imaging,” *Matter* **3**(1), 180–196 (2020).
- <sup>131</sup> G.M. Sheldrick, “Crystal structure refinement with SHELXL,” *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71**(1), 3–8 (2015).
- <sup>132</sup> Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, “Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization,” (2014).
- <sup>133</sup> O. V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, and H. Puschmann, “OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program,” *J. Appl. Crystallogr.* **42**(2), 339–341 (2009).
- <sup>134</sup> A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, R. Rizzi, and P.-E. Werner, “New techniques for indexing: N-TREOR in EXPO,” *J. Appl. Crystallogr.* **33**(4), 1180–1186 (2000).
- <sup>135</sup> A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, and A. Falcicchio, “EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data,” *J. Appl. Crystallogr.* **46**(4), 1231–1235 (2013).
- <sup>136</sup> M.J. Turner, J.J. McKinnon, D. Jayatilaka, and M.A. Spackman, “Visualisation and characterisation of voids in crystalline materials,” *CrystEngComm* **13**(6), 1804–1813 (2011).
- <sup>137</sup> M.A. Spackman, and D. Jayatilaka, “Hirshfeld surface analysis,” *CrystEngComm* **11**(1), 19–32 (2009).
- <sup>138</sup> M.A. Spackman, and J.J. McKinnon, “Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals,” *CrystEngComm* **4**(66), 378–392 (2002).
- <sup>139</sup> “I-V Software,” (2015).
- <sup>140</sup> V.Y. Sirenko, O.I. Kucheriv, D.D. Naumova, I. V. Fesych, R.P. Linnik, I.-A. Dascălu, S. Shova, I.O. Fritsky, and I.A. Gural’skiy, “Chiral organic–inorganic lead halide perovskites based on  $\alpha$ -alanine,” *New J. Chem.* **45**(28), 12606–12612 (2021).
- <sup>141</sup> G. Xu, G.C. Guo, M.S. Wang, Z.J. Zhang, W.T. Chen, and J.S. Huang, “Photochromism of a methyl viologen bismuth(III) chloride: Structural variation before and after UV irradiation,” *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**(18), 3249–3251 (2007).
- <sup>142</sup> T. Li, W.A. Dunlap-Shohl, E.W. Reinheimer, P. Le Magueres, and D.B. Mitzi, “Melting temperature suppression of layered hybrid lead halide perovskites via organic ammonium cation branching,” *Chem. Sci.* **10**(4), 1168–1175 (2019).

- <sup>143</sup> D.B. Mitzi, “Synthesis, crystal structure, and optical and thermal properties of  $(C_4H_9NH_3)_2MI_4$  ( $M = Ge, Sn, Pb$ ),” *Chem. Mater.* **8**(3), 791–800 (1996).
- <sup>144</sup> P. Dey, H. Singh, R.K. Gupta, D. Goswami, and T. Maiti, “Organic-inorganic hybrid halide perovskites impregnated with Group 1 and 15 elements for solar cell application,” *J. Phys. Chem. Solids* **144**(December 2019), 109518 (2020).
- <sup>145</sup> S.S. Yu, S.X. Jiang, H. Zhang, and H.B. Duan, “Crystal structural and thermochromic luminescence properties modulation by ion liquid cations in bromoplumbate perovskites,” *Inorg. Chem. Commun.* **112**(October 2019), 107690 (2020).
- <sup>146</sup> D.B. Mitzi, D.R. Medeiros, and P.W. DeHaven, “Low-temperature melt processing of organic-inorganic hybrid films,” *Chem. Mater.* **14**(7), 2839–2841 (2002).
- <sup>147</sup> T. Li, W.A. Dunlap-Shohl, Q. Han, and D.B. Mitzi, “Melt Processing of Hybrid Organic–Inorganic Lead Iodide Layered Perovskites,” *Chem. Mater.* **29**(15), 6200–6204 (2017).
- <sup>148</sup> D.B. Mitzi, C.D. Dimitrakopoulos, and L.L. Kosbar, “Structurally tailored organic-inorganic perovskites: Optical properties and solution-processed channel materials for thin-film transistors,” *Chem. Mater.* **13**(10), 3728–3740 (2001).
- <sup>149</sup> J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, “Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium,” *Phys. Status Solidi* **15**(2), 627–637 (1966).
- <sup>150</sup> A. García-Fernández, I. Marcos-Cives, C. Platas-Iglesias, S. Castro-García, D. Vázquez-García, A. Fernández, and M. Sánchez-Andújar, “Diimidazolium Halobismuthates  $[Dim]_2[Bi_2X_{10}]$  ( $X = Cl^-, Br^-, or I^-$ ): A New Class of Thermochromic and Photoluminescent Materials,” *Inorg. Chem.* **57**(13), 7655–7664 (2018).
- <sup>151</sup> V.Y. Sirenko, O.I. Kucheriv, I.O. Fritsky, E. Gumienna-Kontecka, I.-A. Dascălu, S. Shova, and I.A. Gural’skiy, “Structural diversity in proline-based lead bromide chiral perovskites,” *Dalt. Trans.* **42**(25), 9148 (2023).
- <sup>152</sup> M. Xin, P. Cheng, X. Han, R. Shi, Y. Zheng, J. Guan, H. Chen, C. Wang, Y. Liu, J. Xu, and X. Bu, “Resonant Second Harmonic Generation in Proline Hybrid Lead Halide Perovskites,” *Adv. Opt. Mater.* **2202700**, 2202700 (2023).
- <sup>153</sup> S. Wang, D.B. Mitzi, C.A. Feild, and A. Guloy, “Synthesis and Characterization of  $[NH_2C(I):NH_2]_3MI_5$  ( $M = Sn, Pb$ ): Stereochemical Activity in Divalent Tin and Lead Halides Containing Single  $[110]$  Perovskite Sheets,” *J. Am. Chem. Soc.* **117**(19), 5297–5302 (1995).
- <sup>154</sup> P.N. Bartlett, J. Burt, M.M. Hasan, A.L. Hector, W. Levason, G. Reid, and P.W. Richardson, “Haloplumbate salts as reagents for the non-aqueous electrodeposition of lead,” *RSC Adv.* **6**(77), 73323–73330 (2016).

- <sup>155</sup> B. Febriansyah, C.S.D. Neo, D. Giovanni, S. Srivastava, Y. Lekina, T.M. Koh, Y. Li, Z.X. Shen, M. Asta, T.C. Sum, N. Mathews, and J. England, “Targeted Synthesis of Trimeric Organic-Bromoplumbate Hybrids That Display Intrinsic, Highly Stokes-Shifted, Broadband Emission,” *Chem. Mater.* **32**(11), 4431–4441 (2020).
- <sup>156</sup> D. Cortecchia, S. Neutzner, A.R. Srimath Kandada, E. Mosconi, D. Meggiolaro, F. De Angelis, C. Soci, and A. Petrozza, “Broadband Emission in Two-Dimensional Hybrid Perovskites: The Role of Structural Deformation,” *J. Am. Chem. Soc.* **139**(1), 39–42 (2017).
- <sup>157</sup> Y.Y. Li, C.K. Lin, G.L. Zheng, Z.Y. Cheng, H. You, W.D. Wang, and J. Lin, “Novel <110>-Oriented Organic–Inorganic Perovskite Compound Stabilized by N-(3-Aminopropyl)imidazole with Improved Optical Properties,” *Chem. Mater.* **18**(15), 3463–3469 (2006).
- <sup>158</sup> Y. Zheng, J. Xu, and X.H. Bu, “1D Chiral Lead Halide Perovskites with Superior Second-Order Optical Nonlinearity,” *Adv. Opt. Mater.* **10**(1), 1–7 (2022).
- <sup>159</sup> A. Kaltzoglou, C.C. Stoumpos, A.G. Kontos, G.K. Manolis, K. Papadopoulos, K.G. Papadokostaki, V. Psycharis, C.C. Tang, Y.K. Jung, A. Walsh, M.G. Kanatzidis, and P. Falaras, “Trimethylsulfonium Lead Triiodide: An Air-Stable Hybrid Halide Perovskite,” *Inorg. Chem.* **56**(11), 6302–6309 (2017).
- <sup>160</sup> Z. Li, M.A. Najeeb, L. Alves, A.Z. Sherman, V. Shekar, P. Cruz Parrilla, I.M. Pendleton, W. Wang, P.W. Nega, M. Zeller, J. Schrier, A.J. Norquist, and E.M. Chan, “Robot-Accelerated Perovskite Investigation and Discovery,” *Chem. Mater.* **32**(13), 5650–5663 (2020).
- <sup>161</sup> M.D. Smith, B.L. Watson, R.H. Dauskardt, and H.I. Karunadasa, “Broadband Emission with a Massive Stokes Shift from Sulfonium Pb–Br Hybrids,” *Chem. Mater.* **29**(17), 7083–7087 (2017).
- <sup>162</sup> H. Steinfink, and G.D. Brunton, “Crystal structure of  $\text{Cs}_4\text{Mg}_3\text{F}_{10}$ ,” *Inorg. Chem.* **8**(8), 1665–1668 (1969).
- <sup>163</sup> T. Wiest, R. Blachnik, and H. Reuter, “Crystal structure of  $[\text{PhMe}_3\text{N}]_4[\text{Pb}_3\text{Br}_{10}]$ ,” *Zeitschrift Fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* **54**(9), 1099–1102 (1999).
- <sup>164</sup> B.H. Toby, and R.B. Von Dreele, “GSAS-II : the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package,” *J. Appl. Crystallogr.* **46**(2), 544–549 (2013).
- <sup>165</sup> C. Su, M. Lun, Y. Chen, Y. Zhou, Z. Zhang, M. Chen, P. Huang, D. Fu, and Y. Zhang, “Hybrid Optical-Electrical Perovskite Can Be a Ferroelastic Semiconductor,” *CCS Chem.* **4**(6), 2009–2019 (2022).
- <sup>166</sup> E.M.J. Weber, A. V Dotsenko, L.B. Glebov, and V.A. Tsekhomsky, “Handbook of

optical materials,” *Choice Rev. Online* **40**(08), 40-4668-40-4668 (2003).

<sup>167</sup> H.-J. Li, Y.-L. Liu, X.-G. Chen, J.-X. Gao, Z.-X. Wang, and W.-Q. Liao, “High-Temperature Dielectric Switching and Photoluminescence in a Corrugated Lead Bromide Layer Hybrid Perovskite Semiconductor,” *Inorg. Chem.* **58**(15), 10357–10363 (2019).

<sup>168</sup> K. Fedoruk, D. Drozdowski, M. Maczka, J.K. Zareba, D. Stefańska, A. Gagor, and A. Sieradzki, “[Methylhydrazinium]<sub>2</sub>PbCl<sub>4</sub>, a Two-Dimensional Perovskite with Polar and Modulated Phases,” *Inorg. Chem.* **61**(39), 15520–15531 (2022).

<sup>169</sup> L.I. Katzin, and E. Gulyas, “Absorption, Rotatory Dispersion, and Circular Dichroism Studies on Some Hydroxy and Amino Acids,” *J. Am. Chem. Soc.* **90**(2), 247–251 (1968).

<sup>170</sup> E.A. Prasetyanto, S.M. Jeong, and S.E. Park, “Asymmetric catalysis in confined space provided by L-proline functionalized mesoporous silica with plugs in the pore,” *Top. Catal.* **53**(3–4), 192–199 (2010).

<sup>171</sup> D. Drozdowski, K. Fedoruk, A. Kabanski, M. Maczka, A. Sieradzki, and A. Gagor, “Broadband yellow and white emission from large octahedral tilting in (110)-oriented layered perovskites: imidazolium-methylhydrazinium lead halides,” *J. Mater. Chem. C* **11**(14), 4907–4915 (2023).

<sup>172</sup> S. Smółka, M. Mączka, D. Drozdowski, D. Stefańska, A. Gagor, A. Sieradzki, J.K. Zaręba, and M. Ptak, “Effect of Dimensionality on Photoluminescence and Dielectric Properties of Imidazolium Lead Bromides,” *Inorg. Chem.* **61**(38), 15225–15238 (2022).

<sup>173</sup> M. Mączka, J.K. Zaręba, A. Gagor, D. Stefańska, M. Ptak, K. Roleder, D. Kajewski, A. Soszyński, K. Fedoruk, and A. Sieradzki, “[Methylhydrazinium]<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub>, a Ferroelectric Hybrid Organic-Inorganic Perovskite with Multiple Nonlinear Optical Outputs,” *Chem. Mater.* **33**(7), 2331–2342 (2021).

<sup>174</sup> L. Mao, Y. Wu, C.C. Stoumpos, M.R. Wasielewski, and M.G. Kanatzidis, “White-Light Emission and Structural Distortion in New Corrugated Two-Dimensional Lead Bromide Perovskites,” *J. Am. Chem. Soc.* **139**(14), 5210–5215 (2017).

<sup>175</sup> L. Mao, P. Guo, M. Kepenekian, I. Hadar, C. Katan, J. Even, R.D. Schaller, C.C. Stoumpos, and M.G. Kanatzidis, “Structural Diversity in White-Light-Emitting Hybrid Lead Bromide Perovskites,” *J. Am. Chem. Soc.* **140**(40), 13078–13088 (2018).

<sup>176</sup> E.R. Dohner, A. Jaffe, L.R. Bradshaw, and H.I. Karunadasa, “Intrinsic White-Light Emission from Layered Hybrid Perovskites,” *J. Am. Chem. Soc.* **136**(38), 13154–13157 (2014).

<sup>177</sup> S. Wang, Y. Yao, Z. Wu, Y. Peng, L. Li, and J. Luo, “Realization of ‘warm’ white light via halide substitution in polar two-dimensional hybrid perovskites (2meptH<sub>2</sub>)PbCl<sub>x</sub>Br<sub>4-x</sub>,”

J. Mater. Chem. C **6**(45), 12267–12272 (2018).

<sup>178</sup> J.L. Knutson, J.D. Martin, and D.B. Mitzi, “Tuning the Band Gap in Hybrid Tin Iodide Perovskite Semiconductors Using Structural Templating,” *Inorg. Chem.* **44**(13), 4699–4705 (2005).

<sup>179</sup> K.Z. Du, Q. Tu, X. Zhang, Q. Han, J. Liu, S. Zauscher, and D.B. Mitzi, “Two-Dimensional Lead(II) Halide-Based Hybrid Perovskites Templated by Acene Alkylamines: Crystal Structures, Optical Properties, and Piezoelectricity,” *Inorg. Chem.* **56**(15), 9291–9302 (2017).

<sup>180</sup> M.D. Smith, A. Jaffe, E.R. Dohner, A.M. Lindenberg, and H.I. Karunadasa, “Structural origins of broadband emission from layered Pb–Br hybrid perovskites,” *Chem. Sci.* **8**(6), 4497–4504 (2017).

<sup>181</sup> G. Kieslich, S. Sun, and A.K. Cheetham, “Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: New tricks for an old dog,” *Chem. Sci.* **5**(12), 4712–4715 (2014).

<sup>182</sup> A. Zanetta, Z. Andaji-Garmaroudi, V. Pirota, G. Pica, F.U. Kosasih, L. Gouda, K. Frohna, C. Ducati, F. Doria, S.D. Stranks, and G. Grancini, “Manipulating Color Emission in 2D Hybrid Perovskites by Fine Tuning Halide Segregation: A Transparent Green Emitter,” *Adv. Mater.* **34**(1), 2105942 (2022).

<sup>183</sup> S.-K. Yu, Z.-R. Zhang, Z.-H. Ren, H.-L. Zhai, Q.-Y. Zhu, and J. Dai, “2D Lead Iodide Perovskite with Mercaptan-Containing Amine and Its Exceptional Water Stability,” *Inorg. Chem.* **60**(12), 9132–9140 (2021).

<sup>184</sup> Y. Zhang, Y. Liu, Z. Xu, H. Ye, Q. Li, M. Hu, Z. Yang, and S. (Frank) Liu, “Two-dimensional (PEA)<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub> perovskite single crystals for a high performance UV-detector,” *J. Mater. Chem. C* **7**(6), 1584–1591 (2019).

<sup>185</sup> Y. Li, C. Lin, G. Zheng, and J. Lin, “Synthesis, structure and optical properties of new organic–inorganic haloplumbates complexes (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>)PbX<sub>4</sub> (X = Br, Cl), (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>4</sub>)PbBr<sub>3</sub>,” *J. Solid State Chem.* **180**(1), 173–179 (2007).

<sup>186</sup> B. Febriansyah, D. Giovanni, S. Ramesh, T.M. Koh, Y. Li, T.C. Sum, N. Mathews, and J. England, “Inducing formation of a corrugated, white-light emitting 2D lead-bromide perovskite via subtle changes in templating cation,” *J. Mater. Chem. C* **8**(3), 889–893 (2020).

<sup>187</sup> Z. Wu, C. Ji, Z. Sun, S. Wang, S. Zhao, W. Zhang, L. Li, and J. Luo, “Broadband white-light emission with a high color rendering index in a two-dimensional organic–inorganic hybrid perovskite,” *J. Mater. Chem. C* **6**(5), 1171–1175 (2018).

<sup>188</sup> V.Y. Sirenko, O.I. Kucheriv, E. Gumienna-Kontecka, S. Shova, and I.A. Gural’skiy,

“Chiral 2D organic–inorganic hybrid perovskites based on L-histidine,” *Dalt. Trans.* **51**(43), 16536–16544 (2022).

<sup>189</sup> X.-B. Han, C.-Q. Jing, H.-Y. Zu, and W. Zhang, “Structural Descriptors to Correlate Pb Ion Displacement and Broadband Emission in 2D Halide Perovskites,” *J. Am. Chem. Soc.* **144**(40), 18595–18606 (2022).

<sup>190</sup> P. Cheng, T. Wu, J. Liu, W.-Q. Deng, and K. Han, “Lead-Free, Two-Dimensional Mixed Germanium and Tin Perovskites,” *J. Phys. Chem. Lett.* **9**(10), 2518–2522 (2018).

<sup>191</sup> L. Lanzetta, J.M. Marin-Beloqui, I. Sanchez-Molina, D. Ding, and S.A. Haque, “Two-Dimensional Organic Tin Halide Perovskites with Tunable Visible Emission and Their Use in Light-Emitting Devices,” *ACS Energy Lett.* **2**(7), 1662–1668 (2017).

<sup>192</sup> A. Pisanu, M. Coduri, M. Morana, Y.O. Ciftci, A. Rizzo, A. Listorti, M. Gaboardi, L. Bindi, V.I.E. Queloz, C. Milanese, G. Grancini, and L. Malavasi, “Exploring the role of halide mixing in lead-free  $BZA_2SnX_4$  two dimensional hybrid perovskites,” *J. Mater. Chem. A* **8**(4), 1875–1886 (2020).

<sup>193</sup> W. Tian, H. Zhou, and L. Li, “Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Photodetectors,” *Small* **13**(41), 1702107 (2017).

## ДОДАТКИ

## ДОДАТОК А

## ПОРОШКОВІ ДИФРАКТОГРАМИ ПЛЮМБУМГАЛОГЕНІДНИХ ГІБРИДНИХ ПЕРОВСЬКІТІВ НА ОСНОВІ L-ГІСТИДИНУ

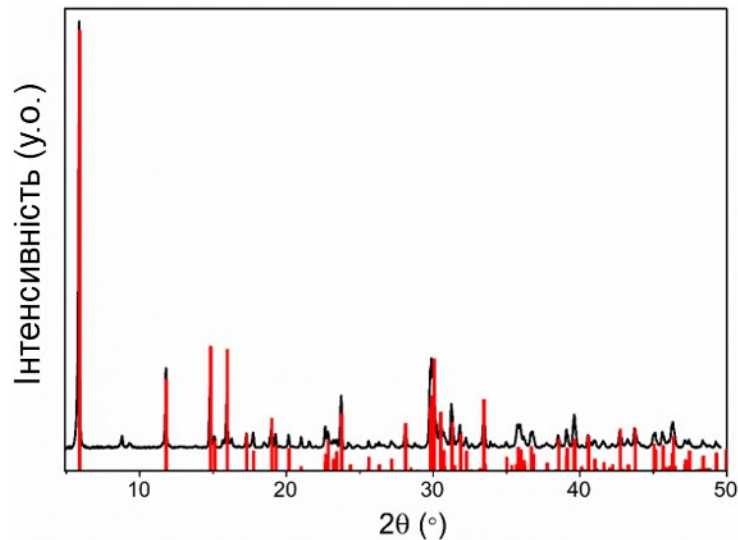


Рис. Д1. Теоретична (зображена червоним кольором) та експериментальна (зображена чорним кольором) порошкова дифрактограма мікрокристалічного зразку перовськіту **His-PbBr<sub>4</sub>**

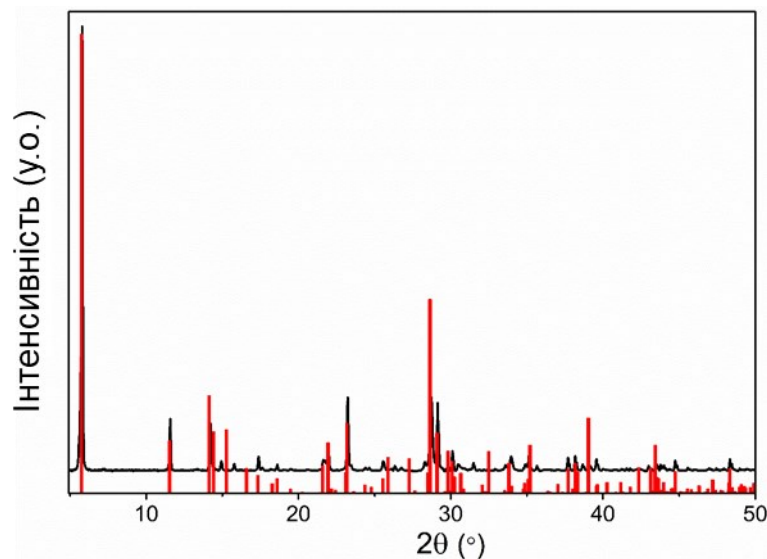


Рис. Д2. Теоретична (зображена червоним кольором) та експериментальна (зображена чорним кольором) порошкова дифрактограма мікрокристалічного зразку перовськіту **His-PbI<sub>4</sub>**

ВИБРАНІ ДОВЖИНИ ЗВ'ЯЗКІВ ТА ПАРАМЕТРИ КУТІВ ДЛЯ ГІБРИДНИХ ПЕРОВСЬКІТІВ НА ОСНОВІ L-ГІСТИДИНУ

Вибрані параметри кутів для серії гібридних перовськітів (L-HisH)<sub>2</sub>SnBr<sub>x</sub>I<sub>4-x</sub>

<b>His-SnBr<sub>4</sub></b>			
Br1–Sn1–Br1 <sup>i</sup>	91,50(8)	Br1 <sup>v</sup> –Sn1–Br1 <sup>iii</sup>	107,726(34)
Br1–Sn1–Br2 <sup>i</sup>	88,71(8)	Br1 <sup>v</sup> –Sn1–Br1	80,390(39)
Br1 <sup>i</sup> –Sn1–Br2 <sup>i</sup>	87,57(8)	Br1 <sup>i</sup> –Sn1–Br1 <sup>iii</sup>	80,390(39)
Br1–Sn1–Br2	87,57(8)	Br1 <sup>v</sup> –Sn1–Br2	90,882(74)
Br1 <sup>i</sup> –Sn1–Br2	88,71(8)	Br1 <sup>iii</sup> –Sn1–Br2	92,259(73)
Br2–Sn1–Br2 <sup>i</sup>	174,67(9)	Br1 <sup>v</sup> –Sn1–Br2 <sup>i</sup>	92,259(73)
Sn1–Br1–Sn1 <sup>ii</sup>	171,89(7)	Br1 <sup>iii</sup> –Sn1–Br2 <sup>i</sup>	90,882(74)
Br1 <sup>iii</sup> –H3B–N3B	133,158(1220)	Br1 <sup>v</sup> –Sn1–Br1 <sup>i</sup>	171,883(39)
Br2 <sup>iv</sup> –H3B–N3B	137,998(1182)	Br1 <sup>iii</sup> –Sn1–Br1	171,883(39)
Br2 <sup>v</sup> –H6A–C6A	143,348(982)		
Br2 <sup>v</sup> –H2B–N2B	156,058(1121)		
<sup>i</sup> x, 1 – y, 1 – z ; <sup>ii</sup> 0,5 + x, 0,5 + y, z ; <sup>iii</sup> –0,5 + x, –0,5 + y, z ; <sup>iv</sup> –0,5 + x, 0,5 – y, 1 – z ; <sup>v</sup> –0,5 + x, 1,5 – y, 1 – z			
<b>His-SnBr<sub>3,37</sub></b>			
Br2–Sn1–Br1 <sup>i</sup>	92,31(7)	I2 <sup>ii</sup> –Sn1–I2	174,30(7)
Br1 <sup>ii</sup> –Sn1–I2 <sup>ii</sup>	87,62(7)	I1–Sn1–I2 <sup>ii</sup>	88,43(7)
Br1–Sn1–I2 <sup>ii</sup>	88,43(7)		
<sup>i</sup> –½ + x, ½ + y, +z; <sup>ii</sup> + x, 2 – y, 1 – z			
<b>His-SnBr<sub>1,7</sub></b>			
I1A <sup>i</sup> –Sn1–I1B <sup>i</sup>	88,93(11)	I1A–Sn1–I1A <sup>i</sup>	92,86(11)
I1A–Sn1–I1B <sup>i</sup>	87,62(11)	Br1A–Sn1–I1A <sup>i</sup>	92,86(11)
<sup>i</sup> +x, 1 – y, 1 – z			
<b>His-SnBr<sub>0,56</sub></b>			
I1B1–Sn1–I1B	177,32(8)	I1A1–Sn1–I1A	84,34(8)
I1B–Sn1–I1A2	88,80(5)	I1A1–Sn1–I1A2	176,29(8)
I1B1–Sn1–I1A2	89,10(5)	I1A–Sn1–I1A3	176,29(8)
I1A–Sn1–I1B1	92,02(5)	I1A1–Sn1–I1A3	99,285(5)

I1A1-Sn1-I1B1	89,97(5)	I1A2-Sn1-I1A3	77,10(7)
I1A-Sn1-I1A2	99,285(4)	Br1A-Sn1-I1A2	99,285(4)
		Sn1-I1A-Sn14	176,29(8)

<sup>i</sup>  $1 - x, +y, -z$ ; <sup>ii</sup>  $3/2 - x, 1/2 + y, -z$ ; <sup>iii</sup>  $-1/2 + x, 1/2 + y, +z$ ; <sup>iv</sup>  $1/2 + x, -1/2 + y, +z$

---

**His-SnBr<sub>0,44</sub>**


---

I1 <sup>i</sup> -Sn1-I1	177,1(2)	I2 <sup>iii</sup> -Sn1-I1 <sup>i</sup>	90,13(13)
I2 <sup>ii</sup> -Sn1-I1 <sup>i</sup>	92,02(11)	I2 <sup>iii</sup> -Sn1-I2 <sup>ii</sup>	84,72(19)

<sup>i</sup>  $-x, +y, 2 - z$ ; <sup>ii</sup>  $1/2 - x, -1/2 + y, 2 - z$ ; <sup>iii</sup>  $-1/2 + x, -1/2 + y, +z$

---

**His-SnI4**


---

I1 <sup>i</sup> -Sn1-I1	94,98(7)	I2 <sup>i</sup> -Sn1-I1 <sup>ii</sup>	90,13(7)
I1 <sup>ii</sup> -Sn1-I1 <sup>iii</sup>	102,46(7)	I2-Sn1-I1 <sup>iii</sup>	90,13(7)
I1-Sn1-I1 <sup>iii</sup>	81,293(8)	I2-Sn1-I1 <sup>ii</sup>	90,99(7)
I1-Sn1-I1 <sup>ii</sup>	176,08(7)	I2 <sup>i</sup> -Sn1-I2	178,22(8)
I1 <sup>i</sup> -Sn1-I1 <sup>ii</sup>	81,293(8)	Sn1-I1-Sn1 <sup>iv</sup>	176,08(7)
I1 <sup>i</sup> -Sn1-I1 <sup>iii</sup>	176,08(7)	Sn1 <sup>iv</sup> -I1-H3	61,9
I1-Sn1-I2 <sup>i</sup>	88,65(7)	Sn1-I1-H3	114,4
I1 <sup>i</sup> -Sn1-I2	88,65(7)	Sn1 <sup>v</sup> -I1-Sn1 <sup>i</sup>	176,076(50)
I1-Sn1-I2	90,15(7)		
I1 <sup>i</sup> -Sn1-I2 <sup>i</sup>	90,15(7)		
I2 <sup>i</sup> -Sn1-I1 <sup>iii</sup>	90,99(7)		

<sup>i</sup>  $x, 2 - y, 1 - z$ ; <sup>ii</sup>  $-0,5 + x, -0,5 + y, z$ ; <sup>iii</sup>  $-1/2 + x, 5/2 - y, 1 - z$ ; <sup>iv</sup>  $0,5 + x, 0,5 + y, z$ ; <sup>v</sup>  $0,5 + x, 2,5 - y, 1 - z$

---

Вибрані довжини зв'язків (Å) для серії гібридних перовськітів (L-HisH)<sub>2</sub>SnBr<sub>x</sub>I<sub>4-x</sub>

<b>His-SnBr<sub>4</sub></b>			
Sn1-Br1	2,7233(18)	Sn1-Br2 <sup>i</sup>	2,9719(13)
Sn1-Br1 <sup>i</sup>	2,7233(18)	Sn1-Br1 <sup>ii</sup>	3,3570(17)
Sn1-Br2	2,9719(13)	Sn1-Br1 <sup>iii</sup>	3,3570(17)
<sup>i</sup> x, 1 - y, 1 - z; <sup>ii</sup> -0,5 + x, 1,5 - y, 1 - z; <sup>iii</sup> -0,5 + x, -0,5 + y, z			
<b>His-SnBr<sub>3,37</sub></b>			
Sn1-Br2	3,0413(13)	Sn1-Br1 <sup>ii</sup>	3,3336(14)
Sn1-Br1	2,7491(15)	Sn1-I2 <sup>i</sup>	3,0412(13)
Sn1-Br1 <sup>i</sup>	2,7492(15)	Sn1-I2	3,0413(13)
<sup>i</sup> +x, 2 - y, 1 - z; <sup>ii</sup> -1/2 + x, 1/2 + y, +z			
<b>His-SnBr<sub>1,7</sub></b>			
Sn1-I1B	3,1198(17)	Sn1-I1A	2,859(2)
Sn1-I1B <sup>i</sup>	3,1199(17)	Sn1-Br1A	2,859(2)
Sn1-I1A <sup>i</sup>	2,859(3)		
<sup>i</sup> +x, 1 - y, 1 - z			
<b>His-SnBr<sub>0,56</sub></b>			
Sn1-I1B <sup>i</sup>	3,1580(9)	Sn1-I1A <sup>ii</sup>	3,188(2)
Sn1-I1B	3,1580(9)	Sn1-I1A <sup>iii</sup>	3,188(2)
Sn1-I1A <sup>i</sup>	3,009(2)	Sn1-I1A	3,009(2)
		Sn1-Br1A	3,009(2)
<sup>i</sup> 1 - x, +y, -z; <sup>ii</sup> 3/2 - x, 1/2 + y, -z; <sup>iii</sup> -1/2 + x, 1/2 + y, +x			
<b>His-SnBr<sub>0,44</sub></b>			
Sn1-I1	3,1732(13)	Sn1-I2 <sup>ii</sup>	3,010(4)
Sn1-I1 <sup>i</sup>	3,1732(13)	Sn1-I2 <sup>iii</sup>	3,010(4)
<sup>i</sup> -x, +y, 2 - z; <sup>ii</sup> -1/2 + x, -1/2 + y, +z; <sup>iii</sup> 1/2 - x, -1/2 + y, 2 - z			
<b>His-SnI<sub>4</sub></b>			
Sn1-I1 <sup>ii</sup>	3,0639(16)	Sn1-I1 <sup>iii</sup>	3,2120(16)
Sn1-I1 <sup>ii</sup>	3,2120(16)	Sn1-I2 <sup>i</sup>	3,1718(12)
Sn1-I1	3,0639(16)	Sn1-I2	3,1718(12)
<sup>i</sup> x, 2 - y, 1 - z; <sup>ii</sup> -0,5 + x, -0,5 + y, z; <sup>iii</sup> -0,5 + x, 2,5 - y, 1 - z			

ВИБРАНІ ПАРАМЕТРИ ВОДНЕВИХ ЗВ'ЯЗКІВ ТА СЛАБКИХ КОНТАКТІВ C–H...Hal У КРИСТАЛІЧНІЙ СТРУКТУРІ СЕРІЇ ГІБРИДНИХ ПЕРОВСЬКІТІВ (L-HisH)<sub>2</sub>SnBr<sub>x</sub>I<sub>4-x</sub>

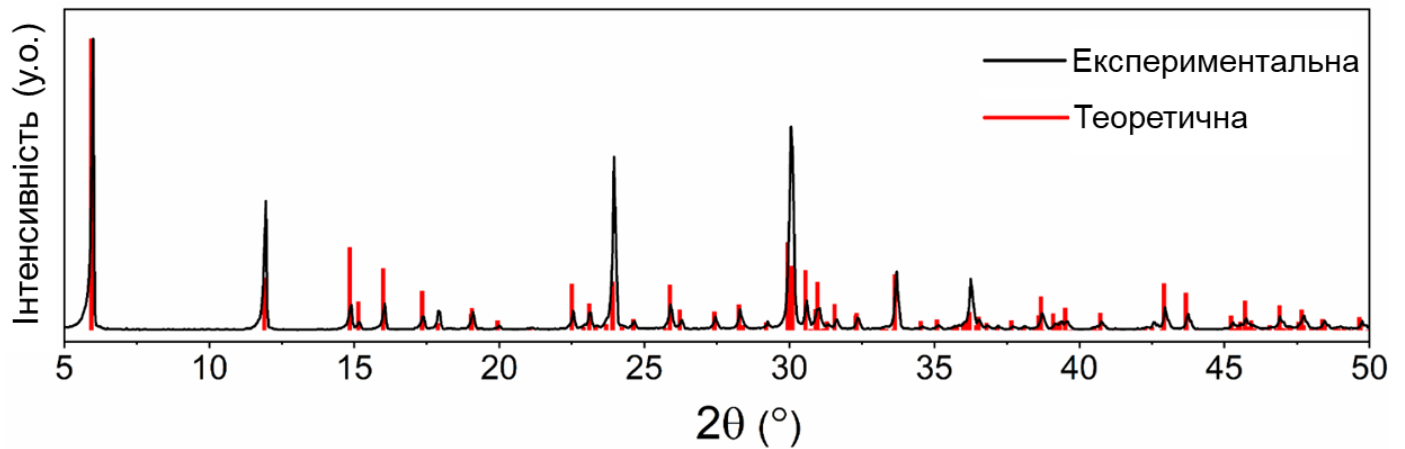
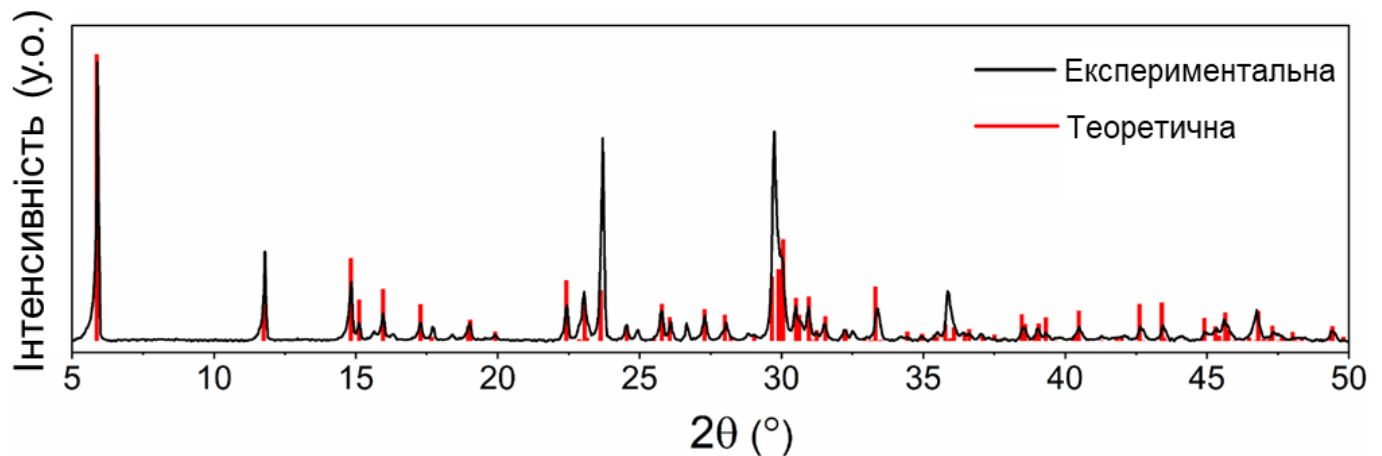
D–H...A	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	∠DNA, °	Коди симетрії
<b>His-SnBr<sub>4</sub></b>					
<i>кам1</i>					
N1–H1AB...O1 <sup>i</sup>	0,8899	1,903	2,778(18)	167,1	1 – x, +y, 3/2 – z
N1–H1AA...Br2 <sup>ii</sup>	0,8905	2,596	3,428(10)	156,0	+x, 1 – y, 1 – z
N1–H1B...O2 <sup>iii</sup>	0,8897	1,807	2,695(16)	175,8	½ – x, –1/2 + y, 3/2 – z
O2 <sup>iii</sup> –H2 <sup>iii</sup> ...N1	0,8092	1,894	2,695(16)	170,8	½ – x, –1/2 + y, 3/2 – z
O1 <sup>i</sup> –H1 <sup>i</sup> ...N2A	0,8564	1,973	2,729(19)	146,6	1 – x, +y, 3/2 – z
C5A–H5A...Br2 <sup>v</sup>	0,93	2,533	3,407(17)	156,5	–1/2 + x, 1/2 – y, 1 – z
C6A–H6A...Br2 <sup>iv</sup>	0,93	2,917	3,705(16)	143,3	–1/2 + x, 3/2 – y, 1 – z
<i>кам2</i>					
C5B–H5B...Br1 <sup>vi</sup>	0,93	2,607	3,364(19)	138,7	–1 + x, +y, +z
C6B–H6B...O1 <sup>i</sup>	0,93	2,175	2,99(2)	145,2	1/2 – x, –1/2 + y, 3/2 – z
N3B–H3B...Br2 <sup>v</sup>	0,86	2,983	3,667(18)	138,0	–1/2 + x, 1/2 – y, 1 – z
N2B–H2B...Br2 <sup>iv</sup>	0,86	2,658	3,462(17)	156,1	–1/2 + x, 3/2 – y, 1 – z
<b>His-SnBr<sub>3,37</sub></b>					
N3–H3A...I2 <sup>i</sup>	0,9	2,631	3,477(12)	156,7	½ + x, –1/2 + y, +z
N3–H3B...O2 <sup>ii</sup>	0,9	1,811	2,70(2)	172,6	½ – x, –1/2 + y, 3/2 – z
O1 <sup>ii</sup> –H1 <sup>ii</sup> ...N2	0,83	2,165	2,91(2)	150,4	½ – x, –1/2 + y, 3/2 – z
N3 <sup>iv</sup> –H3C <sup>iv</sup> ...O1 <sup>ii</sup>	0,9	1,857	2,75(2)	168,6	<sup>iv</sup> –1/2+x, –1/2 + y, +z; ½ – x, –1/2 + y, 3/2 – z
N3 <sup>iv</sup> –H3A <sup>iv</sup> ...I2 <sup>i</sup>	0,9	2,631	3,477(12)	156,7	<sup>iv</sup> –1/2+x, –1/2 + y, +z; +x, –1 + y, +z
C3–H3...I2 <sup>i</sup>	0,94	2,795	3,60(3)	143,9	+x, –1 + y, +z
O1 <sup>ii</sup> –H1 <sup>ii</sup> ...N2	0,83	2,165	2,91(2)	150,4	½ – x, –1/2 + y, 3/2 – z
C2–H2...I2	0,94	2,746	3,611(19)	153,9	–

<b>His-SnBr<sub>1,7</sub></b>					
<i>kam1</i>					
C6 <sup>i</sup> -H6 <sup>i</sup> ...O11	0,95	1,984	2,91(5)	164	$1/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$
N1 <sup>ii</sup> -H1A <sup>ii</sup> ...O11	0,9097	1,845	2,74(3)	167,3	$1 - x, +y, 1/2 - z$
O00A- H00A...N1 <sup>i</sup>	0,84	1,964	2,74(3)	153,0	$1/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$
N1-H1B...Br1B	0,9101	2,687	3,55(2)	158,0	–
C6-H6...O11 <sup>iii</sup>	0,95	1,984	2,91(5)	164	$1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$
N2-H2A...I1B <sup>iv</sup>	0,88	2,824	3,65(4)	156	$-1/2 + x, -1/2 + y, 1 - z$
N3-H3...I1B <sup>v</sup>	0,88	2,938	3,70(4)	146	$-1/2 + x, 1/2 + y, +z$
<b>His-SnBr<sub>0,56</sub></b>					
<i>kam1</i>					
O2-H2...N3B <sup>i</sup>	0,8439	2,23	3,05(3)	164,9	$3/2 - x, 1/2 + y, 1 - z$
C5A <sup>i</sup> -H5A <sup>i</sup> ...O2	0,93	1,814	2,74(2)	177,8	$3/2 - x, 1/2 + y, 1 - z$
N1 <sup>v</sup> -H1AA <sup>v</sup> ...O2	0,89	1,887	2,764(19)	168,6	$2 - x, +y, 1 - z$
N1 <sup>i</sup> -H1B <sup>i</sup> ...O1	0,89	1,804	2,69(2)	177,6	$3/2 - x, 1/2 + y, 1 - z$
N3A-H3A...I1B <sup>ii</sup>	0,86	2,996	3,753	148,1	$+x, 1 + y, +z$
		1			
N1-H1AB...I1B <sup>iv</sup>	0,89	2,810	3,611(14)	150,5	$1/2 + x, 1/2 + y, +z$
N2A-H2A...Br1B	0,86	2,653	3,456(16)	155,7	–
		9			
<i>kam2</i>					
C6B-H6B...Br1B	0,93	2,957	3,72(3)	140,5	–
		7			
C5B-H5B...I1B <sup>ii</sup>	0,93	2,694	3,59(3)	162	$+x, 1 + y, +z$
		1			
<b>His-SnBr<sub>0,44</sub></b>					
O1-H1...N1 <sup>v</sup>	0,82	1,936	2,69(3)	153,2	$1/2 - x, 1/2 + y, 1 - z$
N2 <sup>v</sup> -H2 <sup>v</sup> ...O2	0,86	2,085	2,91(2)	160,6	$1/2 - x, 1/2 + y, 1 - z$
N1-H1A...O2 <sup>iv</sup>	0,89	1,895	2,77(3)	166,7	$-x, +y, 1 - z$
N1-H1B...I1 <sup>iii</sup>	0,8902	2,819	3,61(2)	149,4	$-x, +y, 2 - z$
O1 <sup>vi</sup> -H1 <sup>vi</sup> ...N1	0,82	1,936	2,69(3)	153,2	$1/2 - x, -1/2 + y, 1 - z$
C6-H6...I1 <sup>ii</sup>	0,93	2,669	3,555(13 2)	159,4	$1/2 - x, 1/2 + y, 2 - z$
C5-H5...I1 <sup>i</sup>	0,93	2,914	3,693(14)	142,2	$1/2 - x, -1/2 + y, 2 - z$

N2-H2...O2 <sup>vi</sup>	0,86	2,085	2,91(2)	160,6	$\frac{1}{2} - x, -1/2 + y, 1 - z$
<b>His-SnI<sub>4</sub></b>					
<i>kam1</i>					
N1-H1B...O2 <sup>i</sup>	0,9041	1,902	2,79(3)	169,5	$1 - x, +y, 3/2 - z$
N1-H1A...I2 <sup>iii</sup>	0,8737	2,773	3,609(18)	160,7	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, +z$
O1 <sup>ii</sup> -H1 <sup>ii</sup> ...N1	0,808	1,940	2,74(3)	168,8	$\frac{1}{2} - x, -1/2 + y, 3/2 - z$
C6A-H6A...O2 <sup>ii</sup>	0,93	1,903	2,83(3)	174	$\frac{1}{2} - x, -1/2 + y, 3/2 - z$
N2B-H2B...O2 <sup>ii</sup>	0,86	2,192	2,99(3)	155	$\frac{1}{2} - x, -1/2 + y, 3/2 - z$
N2A-H2A...I2 <sup>iv</sup>	0,86	2,937	3,68(3)	146	$+x, 1 + y, +z$
N3A-H3A...I2	0,86	2,877	3,65(3)	150	–
C5A-H5A...O3	0,93	1,59	2,49(3)	160	–
<i>kam2</i>					
C6B-H6B...I2 <sup>iv</sup>	0,93	2,609	3,506(19)	162	$+x, 1 + y, +z$
C5B-H5B...I2	0,93	3,049	3,799(19)	138,7	–
N3B-H3B...O3	0,8602	1,931	2,51(3)	130	–

Продовження додатку А

## ПОРОШКОВІ ДИФРАКТОГРАМИ СТАНУМГАЛОГЕНІДНИХ ГІБРИДНИХ ПЕРОВСЬКІТІВ НА ОСНОВІ L-ГІСТИДИНУ

Рис. Д3. Експериментальна (чорна лінія) та розрахована (червоні смуги) порошкова дифрактограма гібридного перовськіту **His-SnBr<sub>4</sub>**Рис. Д4. Експериментальна (чорна лінія) та розрахована (червоні смуги) порошкова дифрактограма гібридного перовськіту **His-SnBr<sub>3,7</sub>**

Продовження додатку А

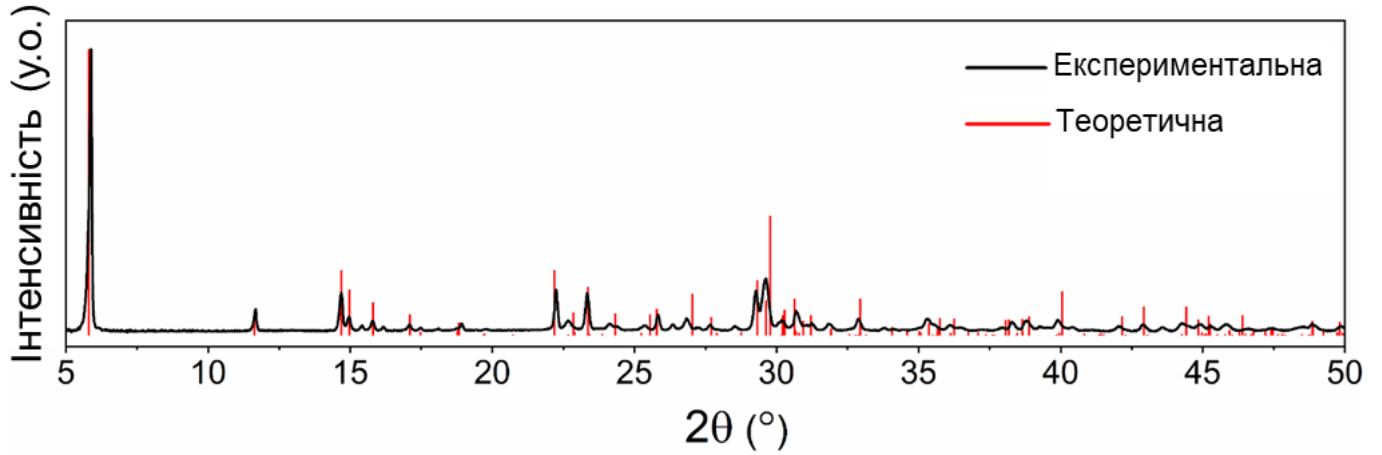


Рис. Д5. Експериментальна (чорна лінія) та розрахована (червоні смуги) порошкові дифрактограми гібридного перовськіту **His-SnBr<sub>1.7</sub>**

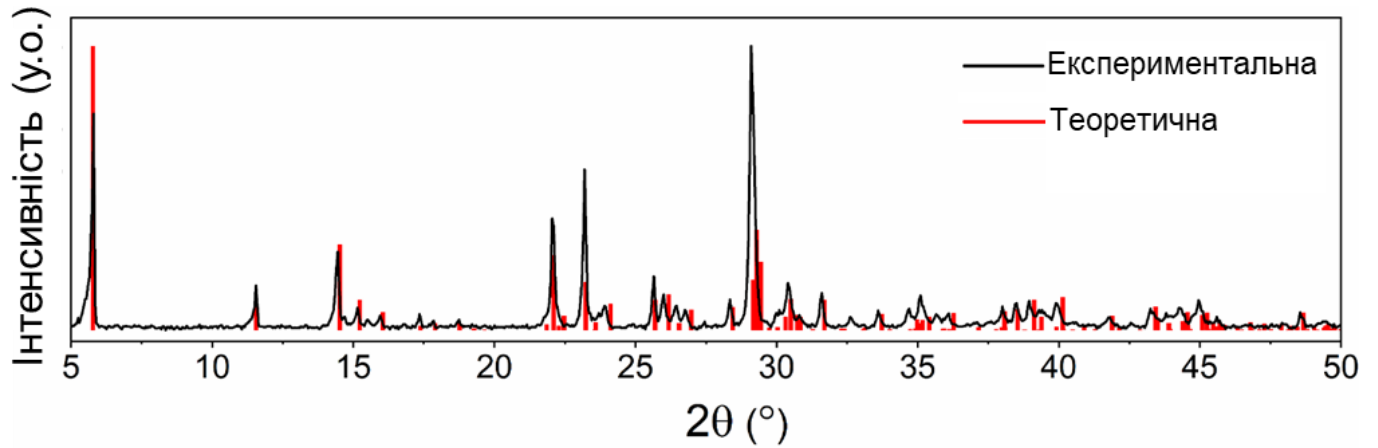


Рис. Д6. Експериментальна (чорна лінія) та розрахована (червоні смуги) порошкові дифрактограми гібридного перовськіту **His-SnBr<sub>0.56</sub>**

Продовження додатку А

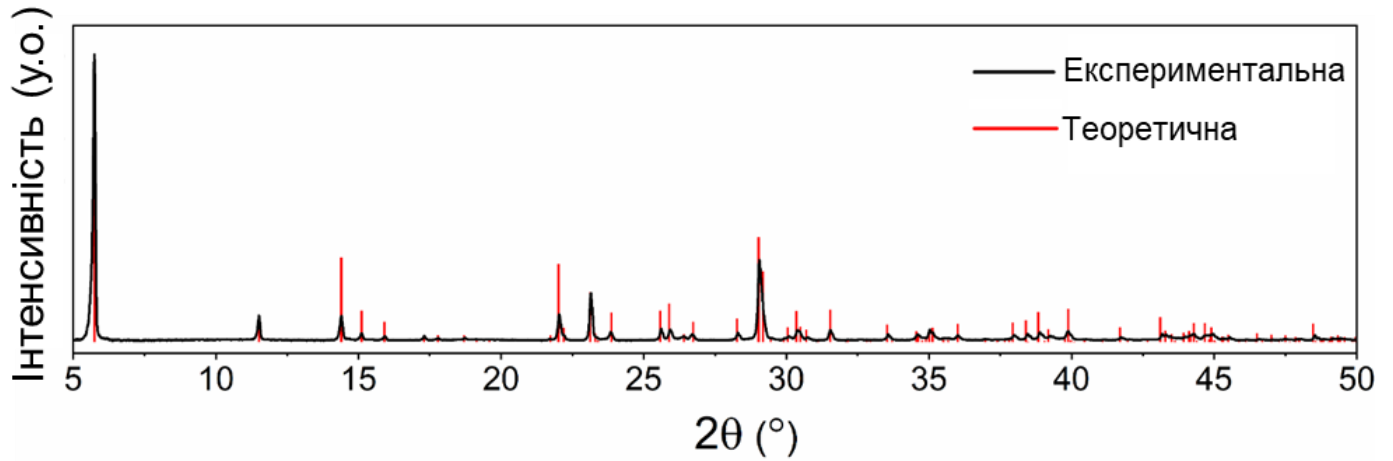


Рис. Д7. Експериментальна (чорна лінія) та розрахована (червоні смуги) порошкові дифрактограми гібридного перовськіту **His-SnBr<sub>0.44</sub>**

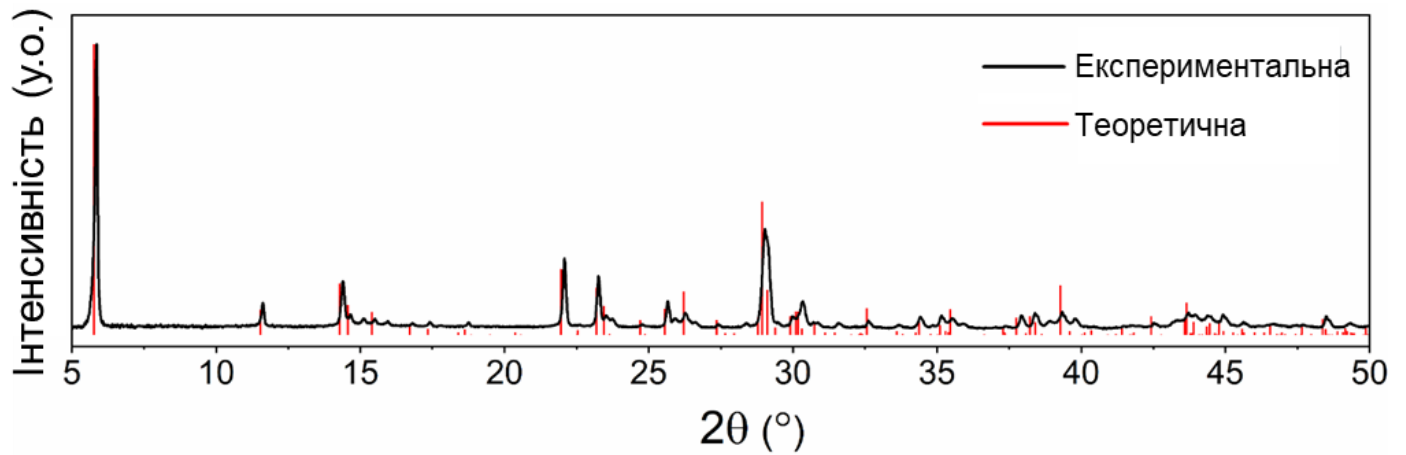


Рис. Д8. Експериментальна (чорна лінія) та розрахована (червоні смуги) порошкові дифрактограми гібридного перовськіту **His-SnI<sub>4</sub>**

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

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

1. **Sirenko, V. Y.** Structural diversity in proline-based lead bromide chiral perovskites / O. I. Kucheriv, I. O. Fritsky, E. Gumienna-Kontecka, I.-A. Dascălu, S. Shova, I. A. Gural'skiy // Dalton Transactions. – 2023. – Vol. 52. – P. 10545–10556. DOI: <https://doi.org/10.1039/D3DT02056H>. (Особистий внесок: планування експерименту, отримання та дослідження гібридних перовськітів, обробка та узагальнення інформації, написання манускрипту статті) (Q1)

2. **Sirenko, V. Y.** Chiral 2D organic–inorganic hybrid perovskites based on L-histidine / O. I. Kucheriv, E. Gumienna-Kontecka, S. Shova, I. A. Gural'skiy // Dalton Transactions. – 2022. – Vol. 51. – P. 16536–16544. DOI: <https://doi.org/10.1039/D2DT03025J>. (Особистий внесок: планування експерименту, отримання та дослідження гібридних перовськітів, обробка та узагальнення інформації, написання манускрипту статті) (Q1)

3. **Sirenko V. Y.** Chiral organic–inorganic lead halide perovskites based on  $\alpha$ -alanine / O. I. Kucheriv, D. D. Naumova, I. V. Fesykh, R. P. Linnik, I.-A. Dascălu, S. Shova, I. O. Fritsky, I. A. Gural'skiy // New Journal of Chemistry. – 2021. – Vol. 45. – P. 12606 – 12612. DOI <https://doi.org/10.1039/D1NJ01089A>. (Особистий внесок: планування експерименту, отримання та дослідження гібридних перовськітів, обробка та узагальнення інформації, написання манускрипту статті) (Q1)

## Патенти України на винахід

1. Гуральський І.О., Сіренко В.Ю., Фрицький І.О. Плюмбумгалогенідний 2D-перовськіт на основі  $\alpha$ -аланіну // Патент України на винахід № 127221 від 14.06.2023 <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1743417/>

*Тези доповідей конференцій*

1. **Сіренко В.Ю.** Хіральні гібридні перовськіти як перспективні функціональні матеріали / В.Ю. Сіренко, О.І. Кучерів, І.О. Фрицький, С. Шова, І.О. Гуральський // IX Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Об'єднані наукою: перспективи міждисциплінарних досліджень». – Київ, 2022. – С. 156

2. **Сіренко В.Ю.** Хіральні гібридні перовськіти на основі  $\alpha$ -аланіну / В.Ю. Сіренко, О.І. Кучерів, І.О. Фрицький, І.О. Гуральський // XXIII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 2022. – С. 100

3. **Сіренко В.Ю.** Хіральні гібридні перовськіти на основі  $\alpha$ -амінокислот як перспективні функціональні матеріали / В.Ю. Сіренко, О.І. Кучерів, С. Шова, І.О. Фрицький, І.О. Гуральський // XV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2023» (ХКЧ'23). – Харків, 2023. – С. 46

4. **Сіренко В.Ю.** Протоновані  $\alpha$ -амінокислоти як будівельні блоки перспективних перовскітних функціональних матеріалів / В.Ю. Сіренко, О.І. Кучерів, С. Шова, І.О. Фрицький, І.О. Гуральський // Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвяченій 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Київ, 2023. – С. 43 – 44

5. **Сіренко В.Ю.** Хіральні гібридні перовськіти на основі  $\alpha$ -амінокислот як нові перспективні функціональні матеріали / В.Ю. Сіренко, О.І. Кучерів, І.О. Фрицький, Гуральський І.О. // XIX Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2023» присвячена 150-річчю Наукового товариства імені Шевченка. – Львів, 2023. – С. 29

6. **Сіренко В.Ю.** Катіони протонованих  $\alpha$ -амінокислот як будівельні блоки перовскітних функціональних матеріалів / В.Ю. Сіренко, О.І. Кучерів, С. Шова, І.О.

Фрицький, І.О. Гуральський // XXIV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 2023. – С. 143

7. **Сіренко В.Ю.** Протоновані  $\alpha$ -амінокислоти як будівельні блоки хіральних гібридних перовськітів / В.Ю. Сіренко, О.І. Кучерів, С. Шова, І.О. Фрицький, І.О. Гуральський // XIV Всеукраїнська конференція молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії. – Харків, 2023. – С. 56

8. **Сіренко В.Ю.** Напівпровідникові 2D гібридні перовськіти як перспективні матеріали для широкопугової фотодетекції / В.Ю. Сіренко, О.І. Кучерів, С. Шова, І.О. Гуральський // XXV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 2024. – С. 182