

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

На правах рукописи

Петров

Петров Андрей Андреевич

**Кристаллизация гибридных перовскитов $APbX_3$
($A = CH_3NH_3^+$, $HC(NH_2)_2^+$; $X = I^-$, Br^-) из апротонных растворителей**

02.00.21 – химия твёрдого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научные руководители:
к.х.н. Алексей Борисович Тарасов,
д.х.н., профессор, член-корреспондент РАН Евгений Алексеевич Гудилин

Москва – 2021

Оглавление

1	Введение	6
2	Литературный обзор	11
2.1	Гибридные органо-неорганические перовскиты	11
2.1.1	Структура перовскита	11
2.1.2	Структурное разнообразие гибридных галогенидных перовскитов	12
2.1.3	Полиморфные модификации гибридных перовскитов $APbX_3$ ($A = MA^+, FA^+$; $X = I^-, Br^-$)	15
2.1.4	Размерность структур, производных от типа перовскита	18
2.2	Оптоэлектронные свойства гибридных перовскитов $APbX_3$ ($A = MA^+, FA^+$; $X = I^-, Br^-$)	19
2.2.1	Электронная структура	20
2.2.2	Подвижность носителей заряда	21
2.2.3	Оптическое поглощение	22
2.2.4	Ширина запрещённой зоны	23
2.3	Основные области применения гибридных перовскитов	25
2.3.1	Перовскитные солнечные элементы	25
2.3.2	Светоизлучающие устройства	30
2.3.3	Фотодетекторы и детекторы ионизирующего излучения	32
2.4	Методы получения гибридных перовскитов	34
2.4.1	Газофазные методы	35
2.4.2	Растворные методы	36
2.4.3	Альтернативные методы получения гибридного перовскита	40
2.5	Особенности кристаллизации гибридных перовскитов из апротонных растворителей	43
2.5.1	Растворители, применяющихся в синтезе гибридных перовскитов	43
2.5.2	Равновесия в растворах гибридных перовскитов в DMSO, DMF и GBL	46
2.5.3	Стадии формирования гибридных перовскитов при кристаллизации из DMSO, DMF и GBL	51
2.5.4	Влияние растворителей на морфологию и функциональные свойства плёнок перовскита	54
2.6	Структура и свойства кристаллосольватов	58
2.6.1	Кристаллосольваты с диметилсульфоксидом	58
2.6.2	Кристаллосольваты с диметилформамидом	61
2.6.3	Взаимодействие перовскита с другими основаниями Льюиса	64
2.7	Заключение	66

3	Экспериментальная часть.....	67
3.1	Исходные реактивы.....	67
3.2	Методы исследования.....	67
3.2.1	Рентгенофазовый анализ.....	67
3.2.2	Рентгеноструктурный анализ.....	68
3.2.3	Растровая электронная микроскопия.....	69
3.2.4	Оптическая микроскопия.....	69
3.2.5	Фотолюминесцентная спектроскопия.....	69
3.2.6	Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	70
3.3	Измерение растворимости.....	70
3.4	Построение изотермических сечений фазовых диаграмм.....	71
3.5	Получение нитевидных кристаллов перовскита MAPbI_3.....	71
3.5.1	Конверсия кристаллов PbI_2 в нитевидные кристаллы перовскита MAPbI_3	71
3.5.2	Конверсия плёнок PbX_2 ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-) в нитевидные кристаллы перовскита.....	72
3.6	Получение плёнок перовскита MAPbI_3 из оксолан-2-она и диметилформамида.....	76
3.7	Кристаллизация перовскитов смешанного катионного и анионного составов в тонком слое ..	77
4	Результаты и их обсуждение.....	78
4.1	Растворимость гибридных перовскитов MAPbI_3, FAPbI_3, MAPbBr_3 и FAPbBr_3 в диметилсульфоксиде, диметилформамиде и оксолан-2-оне.....	78
4.2	Фазовые равновесия в системах $\text{MAI-PbI}_2\text{-DMF}$ и $\text{MAI-PbI}_2\text{-DMSO}$.....	81
4.2.1	Растворимость PbI_2 и MAI в DMF и DMSO	81
4.2.2	Изотермические сечения фазовых диаграмм трёхкомпонентных систем $\text{MAI-PbI}_2\text{-DMF}$ и $\text{MAI-PbI}_2\text{-DMSO}$	83
4.2.3	Термическая стабильность кристаллосольватов $(\text{MA})_3\text{PbI}_5\cdot\text{DMF}$, $\text{MAPbI}_3\cdot\text{DMF}$ и $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8\cdot 2\text{DMF}$	86
4.3	Структура кристаллосольватов в системах $\text{MAI-PbI}_2\text{-DMF}$ и $\text{MAI-PbI}_2\text{-DMSO}$.....	89
4.4	Структура кристаллосольватов в системах $\text{FAX-PbX}_2\text{-S}$ ($\text{S} = \text{DMSO}, \text{DMF}$; $\text{X} = \text{I}^-, \text{Br}^-$).....	93
4.4.1	Продукты кристаллизации из систем $\text{FAI-PbI}_2\text{-DMF}$ и $\text{FABr-PbBr}_2\text{-DMF}$	93
4.4.2	Продукты кристаллизации из систем $\text{FAI-PbI}_2\text{-DMSO}$ и $\text{FABr-PbBr}_2\text{-DMSO}$	97
4.5	Кристаллизация гибридных перовскитов из оксолан-2-она.....	100
4.6	Структура кристаллосольватов в системах $\text{MAI-PbI}_2\text{-GBL}$ и $\text{FAI-PbI}_2\text{-GBL}$.....	104
4.7	Феноменологическая классификация структур кристаллосольватов в системах $\text{MAX-PbX}_2\text{-S}$ и $\text{FAX-PbX}_2\text{-S}$ ($\text{X} = \text{I}^-, \text{Br}^-$; $\text{S} = \text{DMSO}, \text{DMF}, \text{GBL}$).....	109

4.8	Контроль процессов кристаллизации в системах MAI – PbI₂ – DMF и MAI – PbI₂ – GBL	117
4.8.1	Получение нитевидных кристаллов гибридных перовскитов	117
4.8.1.1.	Условия формирования нитевидных кристаллов MAPbI ₃	118
4.8.1.2.	Получение нитевидных кристаллов MAPbI ₃ из поликристаллических плёнок PbI ₂	120
4.8.1.3.	Получение однофазных нитевидных кристаллов MAPbI ₃	131
4.8.1.4.	Получение нитевидных кристаллов FAPbI ₃ из поликристаллических плёнок PbI ₂	133
4.8.1.5.	Нитевидные кристаллы перовскита с различным анионным составом	135
4.8.2	Влияние равновесий в растворе на тип и состав кристаллизующихся фаз.....	142
4.8.3	Получение сплошных плёнок MAPbI ₃ из оксолан-2-она.....	150
4.8.4	Получение сплошных плёнок MAPbI ₃ из диметилформамида	152
4.9	Кристаллизация гибридных перовскитов смешанного состава	155
4.9.1	Кристаллизация перовскитов MAPbI ₃ , FAPbI ₃ , MAPbBr ₃ и FAPbBr ₃ из DMF и DMSO в тонком слое	155
4.9.2	Кристаллизация перовскитов смешанного состава в тонком слое	156
5	Выводы.....	161
6	Благодарности	162
7	Список литературы	163
Приложение 1. Мольные отношения PbI₂/MAI/DMSO и PbI₂/MAI/DMF в насыщенных растворах с различным соотношением PbI₂/MAI.....		182
Приложение 2. Дифрактограммы образцов, полученные при кристаллизации в тонком слое растворов гибридных перовскитов различного состава.....		184

Обозначения и сокращения:

- ДРС – динамическое рассеяние света
- КПД – коэффициент полезного действия
- КР – комбинационное рассеяние
- КЧ – координационное число
- РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс
- ЛНМСЭ ФНМ МГУ – Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики Факультета наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
- BA⁺ – бутиламмоний
- DMF – диметилформамид
- DMSO – диметилсульфоксид
- EC – этиленкарбонат
- FA⁺ – формамидиний
- FAI – иодид формамидиния
- GBL – оксолан-2-он
- MA⁺ – метиламмоний
- MAI – иодид метиламмония
- NMP – N-метилпирролидон
- PC – пропиленкарбонат
- Solv – растворитель (DMSO / DMF / GBL)

1 Введение

Материалы на основе гибридных перовскитов состава $APbX_3$ ($A = CH_3NH_3^+$, $CH(NH_2)_2^+$, др.; $X = I^-$, Br^- , др.) представляют большой интерес с точки зрения их применения в фотовольтаике и оптоэлектронике благодаря уникальному набору свойств, таких как прямозонные переходы, высокая подвижность и большая длина свободного пробега электронов и дырочных носителей заряда, высокий коэффициент поглощения видимого излучения, низкая концентрация дефектов и относительно малая чувствительность функциональных характеристик к их концентрации, а также возможность варьировать ширину запрещённой зоны в широких пределах путём изменения химического состава. Как следствие, на основе данных материалов на сегодняшний день созданы перспективные прототипы светодиодов, фотодетекторов, а также детекторов рентгеновского излучения с высокими функциональными характеристиками. При этом наиболее перспективной областью применения таких материалов являются фотоэлектрические преобразователи для солнечной энергетики, а рекордные значения КПД солнечных элементов на основе гибридных перовскитов уже превысили 25%, что больше аналогичных значений для широко распространённых коммерческих солнечных элементов на основе поликристаллического кремния.

Перовскитные солнечные элементы – современные тонкоплёночные устройства, в которых светопоглощающий слой перовскита имеет толщину 400 – 700 нм. Основным подходом к получению плёнок гибридных перовскитов являются растворные методы, позволяющие при комнатной температуре с помощью недорогого оборудования и доступных реагентов получать материалы с заданными свойствами. При этом применение находят три основных растворителя: диметилсульфоксид, диметилформамид и оксолан-2-он. Несмотря на широкое применение растворных методов, процесс кристаллизации растворов гибридных перовскитов из данных растворителей неизбежно осложняется формированием кристаллосольватов различного состава, что существенно осложняет контроль микроструктуры плёнок и может приводить к ухудшению функциональных свойств получаемых материалов, а также затрудняет разработку воспроизводимых и масштабируемых методик формирования светопоглощающих слоёв на основе гибридных перовскитов. Отсутствие систематических и достоверных данных о возможных продуктах кристаллизации и способах контроля пути кристаллизации представляет собой одну из ключевых проблем, которые препятствуют эффективному развитию растворных методов получения гибридных перовскитов.

В связи с этим, **актуальность фундаментальных и практико-ориентированных исследований** процессов кристаллизации растворов гибридных перовскитов и разработки подходов к направленному получению гибридных перовскитов за счёт контроля промежуточных

продуктов кристаллизации не вызывает сомнений и позволяет решить важнейшую проблему формирования светопоглощающих материалов нового поколения с заданными составом и функциональными характеристиками.

Цель настоящей работы – выявление особенностей процессов кристаллизации, установление и контроль факторов, влияющих на состав и морфологию тонкоплёночных материалов на основе гибридных перовскитов $APbX_3$ ($A = CH_3NH_3^+$, $CH(NH_2)_2^+$; $X = I^-, Br^-$), кристаллизующихся из диметилсульфоксида, диметилформамида и оксолан-2-она. Для достижения указанной цели решали следующие **задачи**:

- 1) построение изотермических сечений трёхкомпонентных фазовых диаграмм MAI – PbI_2 – DMF и MAI – PbI_2 – DMSO при давлении 1 атм. и равновесной упругости паров растворителей;
- 2) установление состава и кристаллической структуры промежуточных продуктов кристаллизации гибридных перовскитов $APbX_3$ ($A = CH_3NH_3^+$, $CH(NH_2)_2^+$; $X = I^-, Br^-$) из диметилсульфоксида, диметилформамида и оксолан-2-она, в том числе для смешанных катионных и анионных составов;
- 3) анализ взаимосвязи между составом раствора, характеристиками апротонных растворителей, условиями кристаллизации и составом кристаллизующихся фаз;
- 4) кристаллохимический анализ и систематизация структур кристаллосольватов, образующихся при кристаллизации гибридных перовскитов из растворов, установление взаимосвязи морфологии образующихся гибридных перовскитов с кристаллической структурой предшественников;
- 5) определение условий формирования и разработка методик получения массивов нитевидных кристаллов гибридных перовскитов с контролируемым составом и морфологией;
- 6) установление факторов и разработка подходов, позволяющих экспериментально контролировать фазовый состав, структуру и морфологию получаемых материалов на основе гибридных перовскитов.

Основными **объектами исследования** в работе являются растворы гибридных перовскитов состава $APbX_3$ ($A = CH_3NH_3^+$, $CH(NH_2)_2^+$; $X = I^-, Br^-$) в диметилсульфоксиде, диметилформамиде и оксолан-2-оне и продукты их кристаллизации, в частности, гибридные перовскиты различного состава и кристаллосольваты в виде изолированных кристаллов и поликристаллических плёнок.

В работе использован комплекс современных **методов исследования** материалов, включающий оптическую и растровую электронную микроскопию, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ с использованием синхротронного излучения, фотолюминесцентную спектроскопию, а также спектроскопию комбинационного рассеяния.

Научная новизна работы:

1) Установлено формирование 14 промежуточных фаз – кристаллосольватов при кристаллизации гибридных перовскитов из диметилсульфоксида, диметилформамида и оксолан-2-она: $\text{PbI}_2 \cdot 2\text{DMSO}$, $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMF}$, $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot \text{DMSO}$, $\text{MAI} \cdot \text{DMSO}$, $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$, $(\text{MA})_3\text{PbI}_5 \cdot \text{DMF}$, $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$, $(\text{FA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 4\text{DMF}$, $\text{FAPbI}_3 \cdot 2\text{DMF}$, $(\text{FA})_5\text{Pb}_2\text{I}_9 \cdot 0,5\text{DMSO}$, $\text{FA}_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{DMSO}$, $(\text{MA})_8\text{Pb}_{18}\text{I}_{44} \cdot x\text{GBL}$, $(\text{MA})_{8-z}\text{Pb}_{18-\delta/2}\text{I}_{44-\delta-z} \cdot y\text{GBL}$ и $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{GBL}$, из которых 10 фаз получены и структурно охарактеризованы впервые.

2) Проведены кристаллохимический анализ и систематизация структур промежуточных фаз – кристаллосольватов, обнаруженных в системах $\text{MAX} - \text{PbX}_2 - \text{S}$ и $\text{FAX} - \text{PbX}_2 - \text{S}$ ($\text{X} = \text{I}^-$, Br^- ; $\text{S} = \text{DMSO}$, DMF , GBL).

3) Экспериментально выявлены основные группы параметров и их взаимосвязь, в том числе катионный и анионный состав исходного раствора, природа растворителя и температурно-временные условия синтеза, в совокупности позволяющие контролировать фазовый состав, структуру, морфологию и функциональные характеристики целевых материалов на основе гибридных перовскитов. Установлено, что при использовании растворных методов гибридные перовскиты наследуют морфологию промежуточно образующихся кристаллосольватов в силу топотактического характера фазовых превращений, поэтому структура и химическая природа использованных апротонных растворителей проявляет себя в качестве ключевого фактора синтеза в широком диапазоне условий.

Положения, выносимые на защиту:

1) Условия формирования и кристаллическая структура промежуточных фаз при кристаллизации гибридных перовскитов из растворов в диметилсульфоксиде, диметилформамиде и оксолан-2-оне: $\text{PbI}_2 \cdot 2\text{DMSO}$, $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMF}$, $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot \text{DMSO}$, $\text{MAI} \cdot \text{DMSO}$, $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$, $(\text{MA})_3\text{PbI}_5 \cdot \text{DMF}$, $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$, $(\text{FA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 4\text{DMF}$, $\text{FAPbI}_3 \cdot 2\text{DMF}$, $(\text{FA})_5\text{Pb}_2\text{I}_9 \cdot 0,5\text{DMSO}$, $\text{FA}_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{DMSO}$, $(\text{MA})_8\text{Pb}_{18}\text{I}_{44} \cdot x\text{GBL}$, $(\text{MA})_{8-z}\text{Pb}_{18-\delta/2}\text{I}_{44-\delta-z} \cdot y\text{GBL}$ и $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{GBL}$.

2) Результаты кристаллохимического анализа и систематизации структур промежуточных фаз – кристаллосольватов, обнаруженных в системах $\text{MAX} - \text{PbX}_2 - \text{S}$ и $\text{FAX} - \text{PbX}_2 - \text{S}$ ($\text{X} = \text{I}^-$, Br^- ; $\text{S} = \text{DMSO}$, DMF , GBL).

3) Основные группы факторов и их взаимосвязь, позволяющие контролировать фазовый состав, структуру, морфологию и функциональные характеристики целевых материалов на основе гибридных перовскитов.

Практическая значимость работы заключается в выявлении экспериментальных факторов и разработке практических подходов, позволяющих контролировать состав и морфологию кристаллизующихся фаз на всех этапах синтеза, а также функциональные свойства целевых материалов. В частности, разработаны методики, позволяющие получать сплошные плёнки гибридных перовскитов из оксолан-2-она, а также методики получения массивов нитевидных кристаллов гибридных перовскитов различного состава с контролируемым размером и отношением длины к диаметру. Полученные результаты представляют большой практический интерес для развития растворных методов получения материалов на основе гибридных перовскитов, в том числе, для применения в фотовольтаике и оптоэлектронике.

Личный вклад автора работы состоит в анализе литературных источников, планировании и реализации экспериментов по исследованию процессов кристаллизации гибридных перовскитов из апротонных растворителей, разработке методик получения плёнок гибридных перовскитов, комплексной характеристизации полученных образцов с использованием большинства методов, использованных в настоящей работе, а также подготовке публикаций по результатам настоящей работы. Основная часть работы выполнена лично автором в Лаборатории новых материалов для солнечной энергетики Факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова. Часть работ по синтезу и исследованию нитевидных кристаллов гибридных перовскитов выполнялась в сотрудничестве с лабораторией профессора М. Гретцеля (Федеральная политехническая школа Лозанны, Швейцария). Работы по проведению рентгеноструктурных экспериментов и установлению структуры кристаллосольватов выполнены совместно с сотрудниками Курчатовского центра синхротронных исследований (Я.В. Зубавичусом, П.В. Дороватовским), а также Российского университета дружбы народов (В.Н. Хрусталёвым).

Апробация работы состоялась на следующих конференциях: XI Международная научная конференция «*Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения*» (г. Иваново, Россия, 2021 г), XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «*Ломоносов-2021*» (г. Москва, Россия, 2021 г); II Московская осенняя международная конференция по перовскитной фотовольтаике «*MAPPIC-2020*» (г. Москва, Россия, 2020 г); I Московская осенняя международная конференция по перовскитной фотовольтаике «*MAPPIC-2019*» (г. Москва, Россия, 2020 г);

XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» (г. Москва, Россия, 2020 г); IV Международная конференция по перовскитным солнечным элементам и оптоэлектронике «PSCO-2018» (Лозанна, Швейцария, 2018 г); XIV Конференция с международным участием «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (г. Черноголовка, Россия, 2018 г); IV Междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (г. Москва, Россия, 2018 г); Международная конференция по перовскитной тонкоплёночной фотовольтаике «ABX₂PV17» (Валенсия, Испания, 2017); III Международная школа-конференция по оптоэлектронике, фотонике, инженерии и наноструктурам «Saint Petersburg OPEN 2016» (г. Санкт-Петербург, Россия, 2016 г); V Международная конференция по современным трендам в исследовании искусственных и естественных нанообъектов «STRANN-2016» (г. Санкт-Петербург, Россия, 2016 г); VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодёжи «НАНО-2016» (г. Москва, Россия, 2016 г); XXIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016» (г. Москва, Россия, 2016 г); VI Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии (г. Москва, Россия, 2016 г).

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, благодарности, списка литературы и приложений, изложена на 203 страницах, содержит 130 рисунков, 18 таблиц и 2 приложения, список использованной литературы включает 280 источников).

Список публикаций по теме работы:

- 1) **A.A. Petrov**, N. Pellet, J.-Y. Seo, N.A. Belich, D.Yu. Kovalev, A.V. Shevelkov, E.A. Goodilin, S.M. Zakeeruddin, A.B. Tarasov, M. Graetzel. New insight into the formation of hybrid perovskite nanowires via structure directing adducts // *Chemistry of Materials*, 2017, 29, 2, 587–594 (IF = 9,6).
- 2) **A.A. Petrov**, I.P. Sokolova, N.A. Belich, G.S. Peters, P.V. Dorovatovskii, Y.V. Zubavichus, V.N. Khrustalev, A.V. Petrov, M. Grätzel, E.A. Goodilin, A.B. Tarasov. Crystal Structure of DMF-Intermediate Phases Uncovers the Link Between CH₃NH₃PbI₃ Morphology and Precursor's Stoichiometry // *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121, 20739-20743 (IF = 4,2).
- 3) **A.A. Petrov**, S.A. Fateev, V.N. Khrustalev, Y.Li, P.V. Dorovatovskii, Y.V. Zubavichus, E.A. Goodilin, A.B. Tarasov. Formamidinium Haloplumbate Intermediates: The Missing Link in a Chain of Hybrid Perovskites Crystallization. // *Chemistry of Materials*, 2020, 32, 18, 7739-7745 (IF = 9,6).
- 4) S.A. Fateev, **A.A. Petrov**, V.N. Khrustalev, P. V. Dorovatovskii, Y. V. Zubavichus, E.A. Goodilin, A.B. Tarasov. Solution Processing of Methylammonium Lead Iodide Perovskite from γ -Butyrolactone: Crystallization Mediated by Solvation Equilibrium // *Chemistry of Materials*, 2018, 30, 5237–5244 (IF = 9,6).

2 Литературный обзор

2.1 Гибридные органо-неорганические перовскиты

2.1.1 Структура перовскита

Перовскит в изначальном и исторически первом значении этого слова – название минерала, представляющего собой титанат кальция CaTiO_3 . Этот минерал был обнаружен в Ахматовской копи на Южном Урале и в 1839-м году отправлен на исследование А.Б. Кеммерером немецкому минералогу Густаву Розе [1,2], который впервые определил его физические свойства, химический состав и назвал данный минерал перовскитом в честь графа Льва Алексеевича Перовского [3,4]. Кристаллическая структура перовскита была впервые установлена учеником В.М. Гольдшмидта Томасом Бартом в 1925 г [5].

Впоследствии были обнаружены другие соединения с изоморфной (например, LaMnO_3 или CsHgF_3) или несколько искажённой структурой (например, BaTiO_3 или KNbO_3), в силу чего понятие «перовскит» приобрело широкое значение [6]. Чтобы исключить неоднозначность, в 1974 г О. Мюллер и Р. Рой предложили заключать слово «перовскит» в квадратные скобки и использовать обозначение $[\text{CaTiO}_3]$, если оно употребляется в значении структурного семейства, однако это предложение не было воспринято научным сообществом, и такое обозначение не стало общепринятым [7]. Более того, к настоящему моменту значение понятия «перовскит» настолько расширилось, что даже нередко выходит за пределы обозначения структурного семейства. В последнее время широкое распространение в научной литературе приобрели такие понятия как «гексагональные перовскиты», «двойные перовскиты» и «слоистые перовскиты» [6–9].

В данной работе термин «перовскит» употребляется в значении соединений, обладающих структурным типом перовскита, включая также соединения, испытывающие малые структурные искажения разных типов (повороты, наклоны и деформация октаэдров), сохраняющие каркас из связанных вершинами октаэдров при наличии центрального катиона, электростатически необходимого для стабилизации структуры.

Идеальная структура перовскита в материаловедении встречается редко, обычно она искажена вследствие ряда различных геометрических, электронных эффектов, искажений типа Яна-Теллера и проч. Для оценки устойчивости структуры перовскита В. М. Гольдшмидт предложил эмпирический геометрический критерий – так называемый фактор толерантности [9]:

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

где r_A – радиус катиона А, r_B – радиус катиона В, r_x – радиус аниона Х.

Параметр $t = 1$ соответствует идеальной структуре перовскита. При большом размере катиона A ($t > 1$) структура перовскита как правило оказывается нестабильной, а при относительном уменьшении размера катиона A ($t < 1$) происходит искажение структуры и уменьшение объёма пустот, в которых располагаются катионы A , что приводит к понижению симметрии кристаллической структуры до тетрагональной, а затем – до ромбической. При дальнейшем уменьшении размера катиона ($t < 0,8$) структура перовскита оказывается неустойчивой, и соединение кристаллизуется в другом структурном типе. В общем случае, стабильность структуры перовскита определяется не только относительными размерами трёх ионов, которые входят в её состав, но также эффективными зарядами и поляризующей способностью ионов. При этом степень окисления элементов, которые входят в состав перовскита может быть различной. Так, например, структуру перовскита имеют следующие соединения: $K^{+1}Nb^{+5}O^{-2}_3$, $Pb^{+2}Ti^{+4}O^{-2}_3$, $Gd^{+3}Fe^{+3}O^{-2}_3$, $Cs^{+1}Pb^{+2}I^{-1}_3$ [9,10].

2.1.2 Структурное разнообразие гибридных галогенидных перовскитов

Традиционное разделение соединений на органические и неорганические с неизбежностью дополняется классом гибридных соединений, под которыми понимаются химические соединения, состоящие как из органических, так и из неорганических структурных компонентов. Таким образом, гибридные материалы охватывают широкий класс объектов и могут быть классифицированы, например, по признаку интенсивности взаимодействия между органическим и неорганическим компонентами: от слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий и водородных связей между ними (соединения типа гость-хозяин) до ионных и ковалентных взаимодействий (соединения с жёсткой неорганической матрицей). [11] Следует отметить, что данный формальный признак классификации по составу имеет веские основания с точки зрения особенностей физико-химического поведения таких соединений. Исследование новых гибридных материалов развивается в последнее время очень активно, а его представители имеют обычно важный практический интерес в связи с перспективами их применения в качестве полифункциональных материалов с уникальными свойствами.

Гибридными перовскитами называют гибридные соединения со структурой перовскита ABX_3 , в которой катионы A имеют органическую природу, а катионы B и анионы X представлены неорганическими ионами (рис. 1). Органические катионы связаны ионными связями с неорганической матрицей и обеспечивают электронейтральность структуры. При этом следует отметить, что гибридные перовскиты не относятся к металлоорганическим соединениям, поскольку не содержат связь металл-углерод или иные ковалентные связи металла с лигандами [12]. В то же время, как показывает опыт мировых исследований, данный тип перовскитоподобных соединений можно однозначно отнести к классу гибридных соединений не

только из-за формальной принадлежности к ним по составу, но и из-за многочисленных физико-химических, кристаллохимических особенностей, а также особенностей физических свойств данных соединений, обусловленных наличием органического катиона, в ряде случаев выступающего и в качестве структурообразующего, темплатирующего компонента.

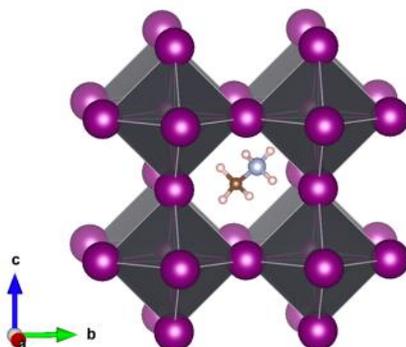


Рисунок 1. Структура гибридного перовскита на примере α - $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Первые гибридные органо-неорганические соединения со структурой перовскита были синтезированы Дитером Вебером в 1978-м году и представляли собой соединения с органическим катионом метиламмония (CH_3NH_3 , или MA^+) – MAPbX_3 и MASnX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [13,14], а в 1997-м году Дэвид Митци впервые получил гибридный перовскит с катионом формамидиния ($\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$, или FA^+) – FASnI_3 [15].

Несмотря на множество последующих теоретических работ, которые предсказывают существование других органических катионов, приводящих к образованию стабильной перовскитной структуры, на практике перовскиты на основе свинца и олова удалось получить только с двумя типами катионов: метиламмонием ($r = 2,16 \text{ \AA}$) и формамидинием ($r = 2,53 \text{ \AA}$) [12][16][17]. Напротив, такие катионы как гуанидиний $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$ ($r = 2,78 \text{ \AA}$ [16]) или этиламмоний $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ ($r = 2,74 \text{ \AA}$ [17]) – слишком крупные для формирования структуры перовскита, и в случае соединений $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{PbI}_3$ и $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ формируются изолированные цепи из связанных по граням октаэдров PbI_6 , и структура «трёхмерного» перовскита не образуется [18,19].

В результате частичного или полного замещения в структуре метиламмония на крупные однозарядные органические катионы образуются соединения со слоистой структурой, в которых слои октаэдров сохраняют структуру перовскита и чередуются с крупными органическими катионами, располагающимися в межслоевом пространстве. К таким соединениям относится, в частности, большой класс соединений со структурой фаз Раддлесдена-Поппера: $\text{A}_2\text{A}'_{(n-1)}\text{Pb}_n\text{I}_{(3n+1)}$ ($\text{A}' =$ метиламмоний, формамидиний; $\text{A} =$ бутиламмоний, фенилэтиламмоний и др.; $n = 1 - 7$) [20]. Данный класс соединений, а также родственные ему слоистые перовскитоподобные галогениды активно исследуются научной группой под руководством

проф. Дэвида Митци, начиная с 1990-х годов [12]. В последнее десятилетие такие соединения также привлекли особенное внимание для применения в фотовольтаике и оптоэлектронике и, в частности, активно изучаются научной группой под руководством проф. Меркуриоса Канадзидиса. [20–23]

В случае слишком малого размера катиона A^+ структура перовскита также оказывается нестабильной. Так, например, катион цезия ($r = 1,88 \text{ \AA}$ [17]), хотя и является самым крупным неорганическим катионом из известных, имеет меньший размер, чем катион метиламмония ($r = 2,74 \text{ \AA}$ [17]), и оказывается слишком мал для формирования стабильной структуры перовскита CsPbI_3 при комнатной температуре. При повышенной ($>360 \text{ }^\circ\text{C}$) температуре, однако, структура перовскита оказывается стабильной [24]. При этом бромидная фаза CsPbBr_3 имеет структуру перовскита уже при комнатной температуре из-за меньшего ионного радиуса брома. [25]

На рис. 3 представлены значения фактора толерантности, рассчитанные для соединений APbX_3 ($A = \text{Cs}, \text{CH}_3\text{NH}_3^+, \text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$; $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$). Поскольку концепция радиусов Шеннона и фактора толерантности изначально была разработана для оксидов и фторидов, для учёта большей ковалентности связи Pb-X и корректного расчёта фактора толерантности в случае гибридных галогенидных перовскитов была предложена скорректированная система радиусов [17], которые представляют собой радиусы по Шеннону с дополнительной поправкой, учитывающей следующие факторы: а) галогенидные анионы с большим радиусом обладают относительно низкой электроотрицательностью, повышающей ковалентность связи; б) йод обладает высокой поляризуемостью, увеличивая вклад ван-дер-ваальсовых взаимодействий; в) ионные радиусы катионов (в т. ч. Pb^{2+}), определённые по Шеннону для оксидов и фторидов, приводят к значительным ошибкам в случае более тяжёлых анионов.

При этом следует отметить, что соединение FAPbI_3 обладает структурой перовскита только при $T > 160 \text{ }^\circ\text{C}$ [26,27], что обусловлено большим размером катиона FA^+ для кубооктаэдрической позиции и приводит к кристаллизации данного соединения при комнатной температуре в другом структурном типе.

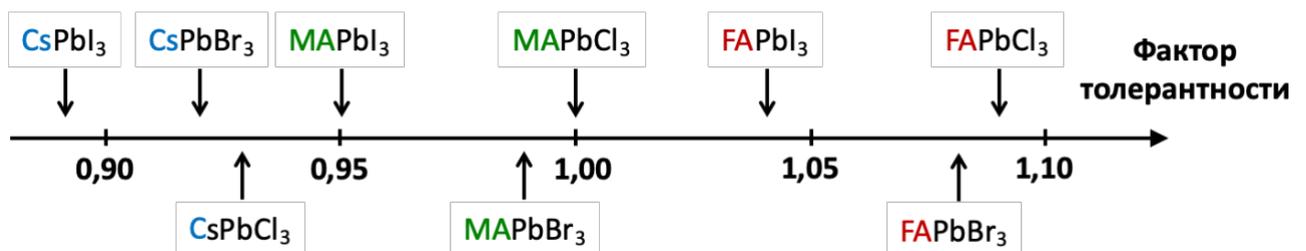


Рисунок 2. Значение фактора толерантности для галогенопловбатов различного состава, рассчитанные исходя из значений радиусов, приведённых в работе [17].

Несмотря на относительно небольшое число монокатионных и моноанионных составов, образующих структуру перовскита при комнатной температуре, диапазон возможных составов со структурой перовскита достаточно велик благодаря возможности получения твёрдых растворов – гибридных перовскитов смешанного катионного ((MA)_x(FA)_{1-x}PbI₃, (MA)_x(FA)_{1-x}PbBr₃), смешанного анионного (MAPb(I_xBr_{1-x})₃, FAPb(I_xBr_{1-x})₃), а также смешанного катионного и анионного ((FAPbI₃)_x(MAPbBr₃)_{1-x}) составов [26], что позволяет варьировать их оптоэлектронные свойства в широких пределах [28]. Отдельно следует отметить соединение смешаннокатионного состава FA_xCs_{1-x}PbI₃, которое в отличие от фаз с одним типом катиона A (FAPbI₃ и CsPbI₃) при комнатной температуре образует устойчивую структуру перовскита, стабилизированную за счёт высокого вклада энтропии смешения [29]. Катионы меньшего размера, такие как Rb⁺ и K⁺, не способны замещать в структуре перовскита катионы Cs⁺, MA⁺ и FA⁺, что было убедительно доказано с использованием метода твердотельного ЯМР [30].

С практической точки зрения для применения в фотовольтаике интерес представляют соединения с шириной запрещённой зоны, не превышающей ~1,6 эВ (или ~2,0 эВ в случае tandemных солнечных элементов), что существенно сужает набор составов и, в частности, ограничивает набор галогенидных анионов до иодида и бромиды. Подробно зависимость оптических свойств от составов гибридных перовскитов рассмотрена в Разделе 2.2. Кроме того, набор составов ограничен галогеноплюмбатами, поскольку в галогеностаннатах и галогенгерманатах атомы Sn²⁺ и Ge²⁺ имеют неустойчивую степень окисления и подвержены быстрому окислению в условиях эксплуатации материалов на их основе. [12]

2.1.3 Полиморфные модификации гибридных перовскитов APbX₃ (A = MA⁺, FA⁺; X = I⁻, Br⁻)

Соединение CH₃NH₃PbI₃ (MAPbI₃) имеет три полиморфные модификации [31–33]. При комнатной температуре стабильной является тетрагональная фаза (β-MAPbI₃, пространственная группа *I4/mcm*). При температуре ~60 °C наблюдается фазовый переход β → α [33] с образованием высокосимметричной кубической фазы (α-MAPbI₃, пространственная группа *Pm3̄m*). При температуре ниже -111 °C симметрия понижается и наблюдается переход β → γ [33] в ромбическую фазу (γ-MAPbI₃, пространственная группа *Pnma* [34]). В обоих случаях фазовые переходы являются дисторсионными и обусловлены наклоном октаэдров PbI₆, который в системе Глазера может быть описан как a⁺b⁻b в случае перехода α → β и a⁰a⁰c⁻ в случае перехода β → γ (рис. 3) [35]. При этом изменяются только углы I-Pb-I, а разрыва связей Pb-I не происходит [24]. В результате фазовые переходы являются обратимыми и практически не приводят к существенному изменению электронной структуры и оптических свойств соединений. [24,32]

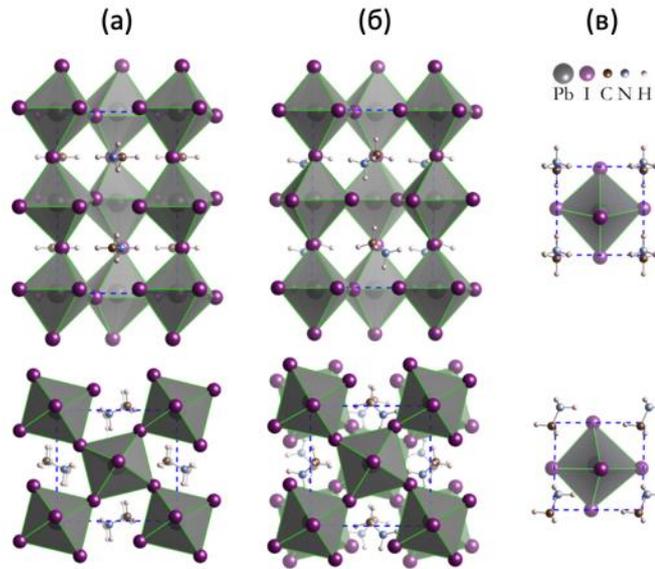


Рисунок 3. Полиморфные модификации перовскита MAPbI_3 : ромбическая (а), тетрагональная (б) и кубическая (в) фазы. [31]

Аналогичные фазы (ромбическая, тетрагональная и кубическая) существуют также и для соединений с другим анионным составом – MAPbBr_3 и MAPbCl_3 , однако они претерпевают фазовые превращения при более низких температурах. Так, для MAPbBr_3 фазовые переходы $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \gamma$ наблюдаются при -36°C и -128°C , соответственно, и в отличие от MAPbI_3 , при комнатной температуре оказывается стабильной кубическая фаза α - MAPbBr_3 (рис. 4). [33]

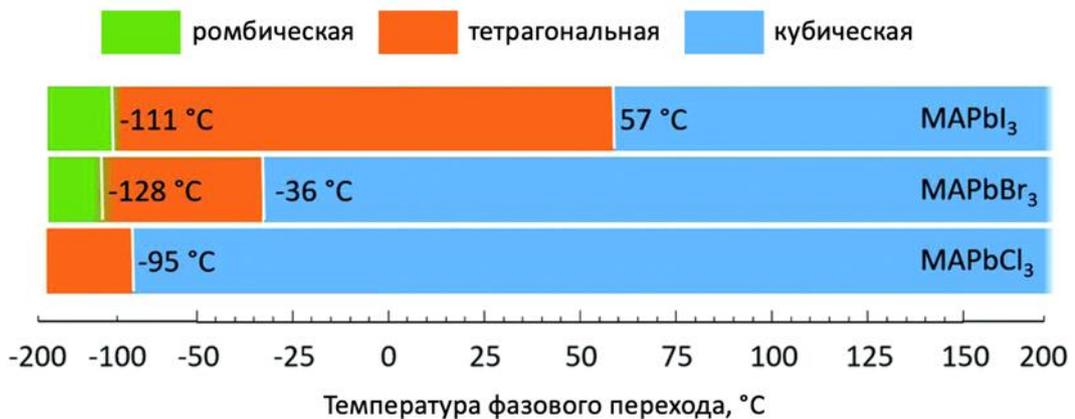


Рисунок 4. Температуры фазовых переходов для соединений MAPbI_3 , MAPbBr_3 и MAPbCl_3 . [36]

Как уже было отмечено, соединение FAPbI_3 при комнатной температуре не кристаллизуется в структуре перовскита и представлено гексагональной фазой (δ - FAPbI_3 , пространственная группа $P6_3mtc$ [37]), в которой октаэдры PbI_6 соединены не вершинами, а гранями, формируя таким образом 1D-протяжённые цепочки (рис. 5 а). При нагреве до температуры $> 160\text{-}170^\circ\text{C}$ [26,27] данная фаза претерпевает фазовый переход, образуя

тригональную фазу с искажённой структурой перовскита (α -FAPbI₃, пространственная группа $Pm\bar{3}m$ [37]) (рис. 5 б), которая при охлаждении до комнатной температуры возвращается в гексагональную фазу в течение нескольких дней [38–41]. В работе [37] было показано, что с термодинамической точки зрения фазовый переход должен происходить при 77 °С, однако он кинетически затруднён, что приводит к тому, что в литературе приводятся различные значения превращения $\alpha \rightarrow \delta$ 135-185 °С [27]. Дальнейшее понижение температуры до 15 К приводит к сокращению элементов симметрии δ -FAPbI₃ и кристаллизации в пространственной группе $P6_3/m$ [37]. Соединение FAPbBr₃ образует при комнатной температуре перовскитную фазу (α -FAPbBr₃, пространственная группа $Pm\bar{3}m$). [39]

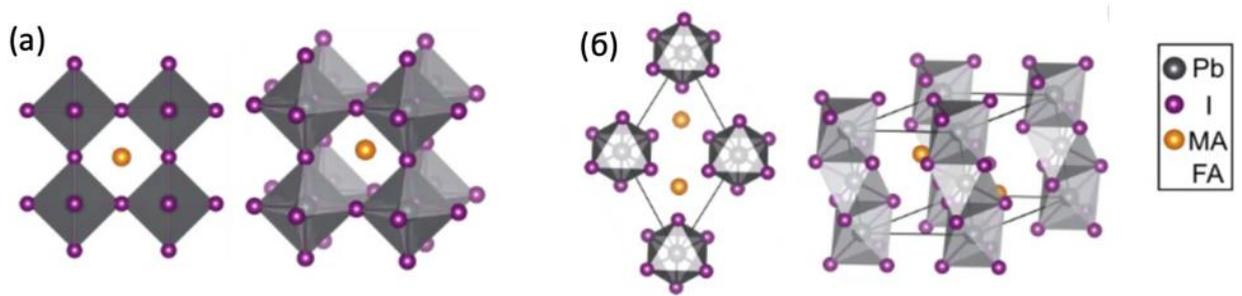


Рисунок 5. Полиморфные модификации α -FAPbI₃ (а) и δ -FAPbI₃ (б).

В случае соединений смешанного анионного состава $MAPb(I_xBr_{1-x})_3$ наблюдается двухфазная область в диапазоне составов $0,29 < x < 0,92$ ($\pm 0,02$) [34]. Фазовая диаграмма и температуры соответствующих фазовых переходов представлены на рис. 6.

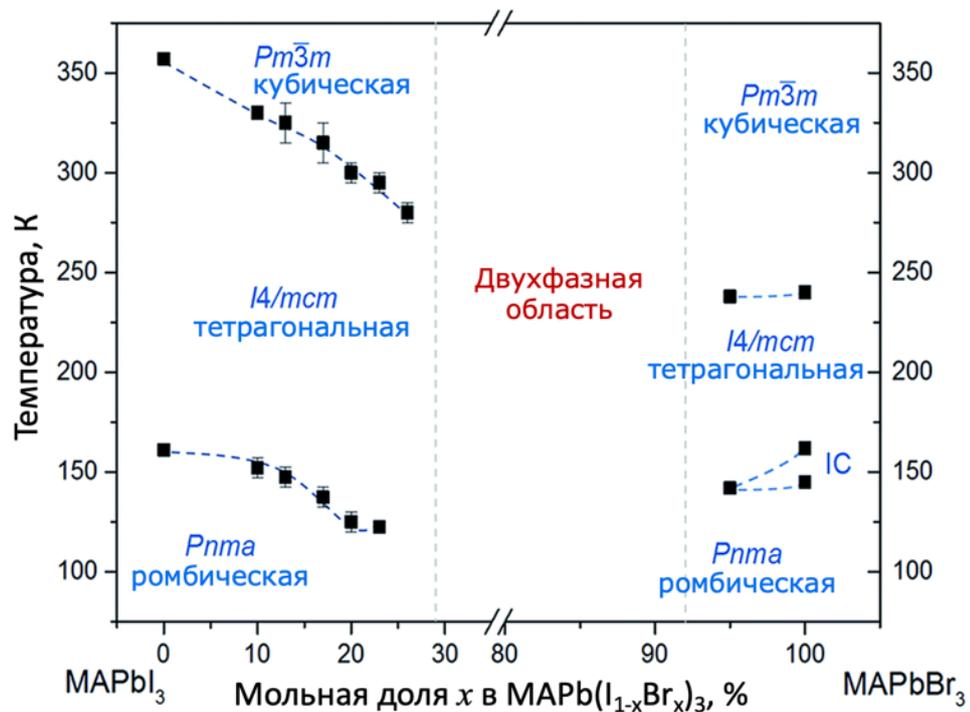


Рисунок 6. Фазовая диаграмма системы $MAPbI_3 - MAPbBr_3$. [34]

2.1.4 Размерность структур, производных от типа перовскита

В структуре перовскита все октаэдры BX_6 соединены вершинами, обеспечивая таким образом бесконечные цепи (каркас) ...-B-X-B-X-... в трёх ортогональных направлениях (рис. 7 а). Для описания структур, в которых в одном или более направлениях нарушается сочленение октаэдров, часто используют термин структурной размерности и, соответственно, выделяют 2D, 1D и 0D- типы семейств фаз, производных от структуры гибридного перовскита. Так, в отличие от 3D-перовскита, в слоистой 2D-структуре с толщиной слоя в один октаэдр PbX_6 каждый октаэдр соединён вершинами с четырьмя соседними (рис. 7 б). При дальнейшем снижении размерности октаэдры оказываются соединены с двумя соседними (1D) и становятся изолированными (0D) (рис. 7 в и 7 г). Примерами соединений, имеющих соответствующие типы структур, могут служить $MAPbI_3$ (3D), BA_2PbI_4 (2D), $(MA)_3PbI_5 \cdot DMSO$ (1D) и $(MA)_4PbI_6 \cdot 2H_2O$ (0D). В отличие от трёхмерной структуры перовскита, структурная устойчивость которой определяется фактором толерантности, накладывающим ограничения на размеры катионов, которые могут располагаться в кубооктаэдрических позициях, в двумерном случае такое ограничение снимается в направлении, перпендикулярном плоскости слоёв. В результате оказывается возможным существование большого количества структур с практически неограниченной длиной катиона. В одномерном случае такие геометрические ограничения ещё слабее, а в нульмерном случае несвязанных между собой октаэдров такие ограничения практически отсутствуют вовсе, что обеспечивает возможность существования широкого набора соединений с различными структурными единицами, разделяющими неорганические структурные фрагменты.

Понижение размерности неорганического каркаса приводит к изменению электронных и оптических свойств и понижению электронной размерности [42,43], в результате чего увеличивается ширина запрещённой зоны и цвет соединений меняется в следующем ряду: чёрный \rightarrow красный \rightarrow жёлтый \rightarrow белый (рис. 7 д-з). Внедрение в структуру перовскита молекул воды или других растворителей приводит к частичному разрыву связей Pb-X, в результате чего данные соединения, как правило, имеют цвет, варьирующийся от светло-жёлтого до белого.

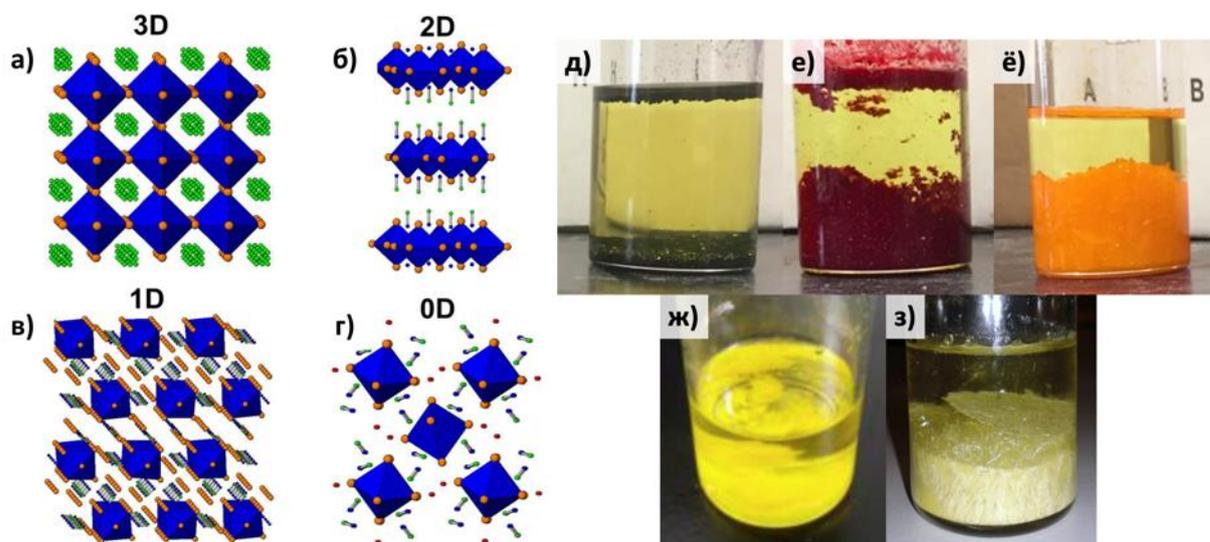


Рисунок 7. Схематичное изображение перовскита и производных структур различной размерности: а) 3D, б) 2D, в) 1D, г) 0D [44]; цвет кристаллов с различным типом структурной размерности: д) MAPbI_3 (3D) [21], е) $\text{BA}_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ (2D) [21], ё) BA_2PbI_4 (2D) [21], ж) $\text{MA}_3\text{PbI}_5 \cdot \text{DMSO}$ [45], з) $(\text{MA})_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0D) [46].

Зависимость ширины запрещённой зоны гибридных соединений от их структуры подробно рассмотрена в работах [47] и [48]. В частности, в работе [48] предложена единая система параметров, характеризующих кристаллическую структуру слоистых перовскитоподобных галогенидов («дескрипторов»), позволяющих прогнозировать ширину запрещённой зоны соединений данного класса.

2.2 Оптоэлектронные свойства гибридных перовскитов APbX_3 ($\text{A} = \text{MA}^+, \text{FA}^+$; $\text{X} = \text{I}^-, \text{Br}^-$)

Материалы на основе гибридных галогеноплюмбатов со структурой перовскита являются перспективными материалами для применения в фотовольтаике и оптоэлектронике благодаря уникальному набору оптоэлектронных свойств, включая их прямозонность [32], высокую подвижность электронов и дырок ($>200 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$) [49], большую длину свободного пробега носителей заряда ($10^1 - 10^2 \text{ мкм}$) [39,49,50], высокий коэффициент поглощения видимого излучения ($10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$) [50], низкую концентрацию дефектов ($10^9 - 10^{10} \text{ см}^{-3}$) [51], а также возможность варьировать ширину запрещённой зоны в широких пределах (1,5 – 2,3 эВ) путём изменения соотношения I/Br в составе [28].

2.2.1 Электронная структура

Гибридные перовскиты состава $APbX_3$ ($A = MA^+, FA^+$; $X = I^-, Br^-$) являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещённой зоны 1,5 – 2,3 эВ. Анализ распределения электронной плотности в кристалле и плотности электронных состояний показывает (рис. 8), что край валентной зоны образован bs -орбиталями свинца и p -орбиталями атома галогена (например, $5p$ -орбиталями йода в случае $APbI_3$), а край зоны проводимости образован br -орбиталями свинца (рис. 8 б,в). Электронная структура гибридных перовскитов существенно отличается от электронной структуры таких соединений как $GaAs$ и $CdTe$ (рис. 8 а). Так, например, валентная зона в $GaAs$ образована p -орбиталями мышьяка, а зона проводимости, преимущественно s -орбиталями мышьяка и галлия. Данные особенности зонной структуры обуславливают высокие значения подвижности носителей заряда для гибридных перовскитов. [32]

Электронные состояния, образованные орбиталями атомов, входящих в состав органического катиона, не вносят вклад в образование валентной зоны и зоны проводимости, однако оказывают на электронную структуру косвенное влияние за счёт геометрических искажений, включающих изменение межатомных расстояний $Pb-X$ в кристаллической структуре и углов $X-Pb-X$, что влияет на величину ширины запрещённой зоны. [24,32]

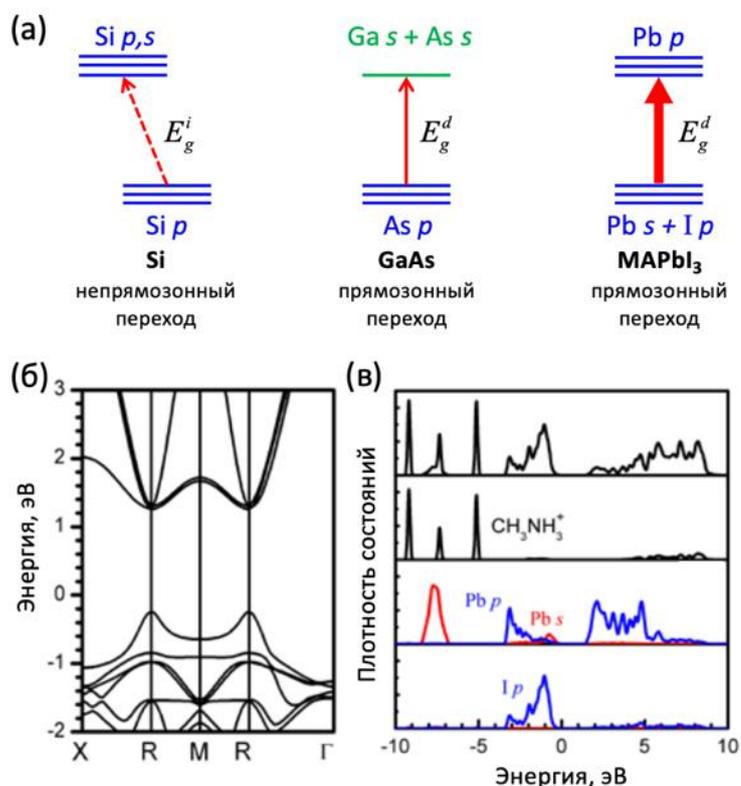


Рисунок 8. а) Схема поглощения фотона кремнием, арсенидом галлия и перовскитом $MAPbI_3$.

б) зонная структура и в) диаграмма плотности состояний $MAPbI_3$. [32]

2.2.2 Подвижность носителей заряда

Одним из важнейших свойств, которыми должны обладать материалы для их успешного применения в фотовольтаике и оптоэлектронике – высокая подвижность носителей заряда (μ), которая связана с эффективной массой (m^*) следующим образом: $\mu = q \cdot \tau / m^*$, где q – заряд носителя, а τ – время свободного пробега (время релаксации).

Эффективная масса электронов и дырок на границах зоны проводимости и валентной зоны соответственно определяется выражением $m^* = \left[\hbar^2 \frac{\partial^2 \varepsilon(k)}{\partial k^2} \right]^{-1}$, где $\varepsilon(k)$ – функция дисперсии энергии на границе зоны, которая определяется зонной структурой.

В классических материалах, используемых в тонкоплёночных солнечных элементах, таких как GaAs и CdTe, валентная зона образована p-орбиталями анионов, а зона проводимости образована s-орбиталями катионов и анионов, входящих в их состав (так называемые p-s полупроводники). В таких соединениях дисперсия зона проводимости оказывается больше, чем у валентной зоны. В результате, эффективная масса электронов оказывается значительно меньше эффективной массы дырок, вследствие чего подвижность дырок значительно меньше, чем подвижность электронов. MAPbI₃ имеет инвертированную зонную структуру, в которой s-орбитали свинца участвуют в образовании валентной зоны, а p-орбитали галогена – в образовании зоны проводимости (s-p полупроводник). Однако p-орбитали Pb обладают намного большей энергией, чем p-орбитали анионов, и зона проводимости оказывается более дисперсной в сравнении с валентной зоной в p-s полупроводниках. При этом валентная зона также обладает большой дисперсией благодаря сильному взаимодействию s- и p-орбиталей. В результате, эффективные массы дырок и электронов оказываются сопоставимы по величине, что делает гибридные перовскиты амбиполярными проводниками [32,52]. При этом значения подвижности носителей заряда для таких составов как MAPbI₃, MAPbBr₃ и MA_{0,45}FA_{0,55}PbI₃ превышают 100 см²·с⁻¹·В⁻¹ [49,50,53].

Другой важной особенностью гибридных перовскитов являются малые значения энергии связи экситона, которые оказываются сравнимыми с энергией тепловых колебаний при комнатной температуре (25 мэВ для MAPbI₃ и 64 мэВ для MAPbBr₃) [54], что обеспечивает эффективное разделение зарядов.

2.2.3 Оптическое поглощение

Гибридные галогенидные перовскиты обладают высоким коэффициентом поглощения электромагнитного излучения в видимом диапазоне. Поскольку при поглощении фотона происходит прямой переход электрона из валентной зоны в зону проводимости без вовлечения в данный процесс фонона, толщина слоя перовскита в пределах 300 – 500 нм достаточна для полного поглощения приходящего на него излучения и эффективного поглощения света в солнечных элементах [55]. Для сравнения, толщина фотоактивного слоя в элементах на основе арсенида галлия должна составлять около 2 мкм, а в элементах на основе непрямозонного кремния – около 300 мкм [32]. Кроме того, гибридные перовскиты имеют резкий край поглощения и малую энергию Урбаха. [50] Коэффициенты поглощения гибридных перовскитов различного состава представлены на рис. 9 а. Для сравнения на рис. 9 б показаны коэффициенты поглощения основных полупроводниковых материалов, используемых в тонкоплёночных солнечных элементах.

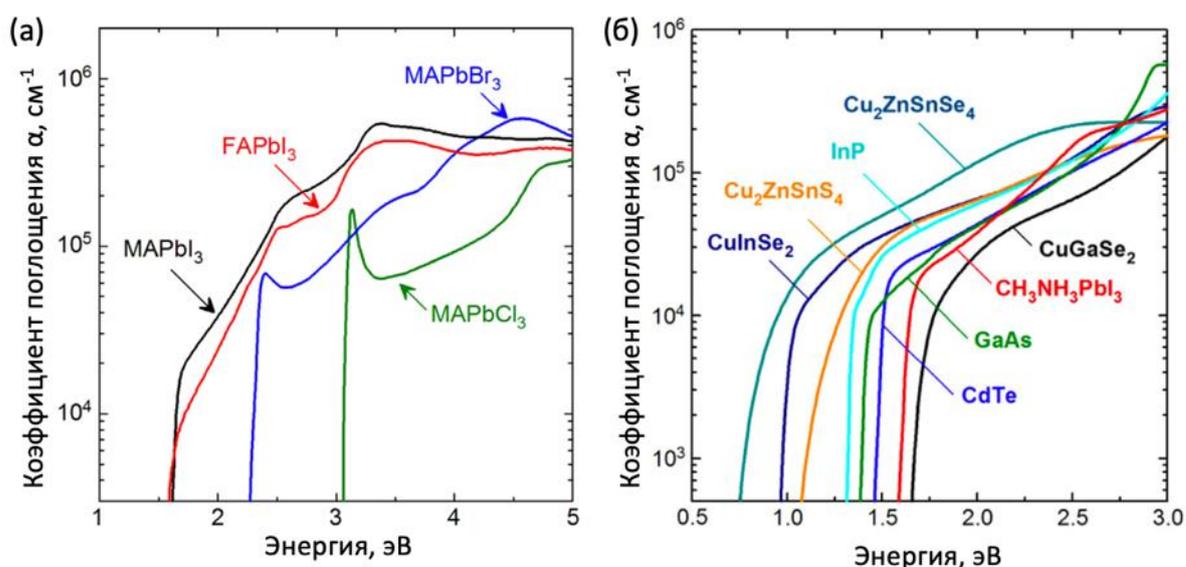


Рисунок 9. Коэффициенты поглощения а) гибридных перовскитов различного состава, б) светопоглощающих материалов, используемых в тонкоплёночных солнечных элементах [56].

Из рис. 9 можно видеть, что гибридные перовскиты MAPbI_3 , FAPbI_3 и MAPbBr_3 и MAPbCl_3 имеют отчётливо выраженный край поглощения, а коэффициент поглощения имеет значение превышающее 10^6 cm^{-1} во всём диапазоне длин волн, соответствующих энергии, превышающей ширину запрещённой зоны данных соединений, и сопоставим со значениями коэффициента поглощения для других светопоглощающих материалов, применяющихся в создании солнечных элементов (GaAs , CdTe и др.).

2.2.4 Ширина запрещённой зоны

Поскольку валентная зона гибридных галогенопльумбатов со структурой перовскита образована $6s$ -орбиталями свинца и p -орбиталями галогена, а зона проводимости образована $6p$ -орбиталями свинца, ширина запрещённой зоны таких соединений в первую очередь зависит от эффективности перекрывания орбиталей атомов свинца и галогена. Так, например, уменьшение размера катиона A^+ приводит к отклонению угла $X-Pb-X$ от 180° и увеличению ширины запрещённой зоны (рис. 10). [24]

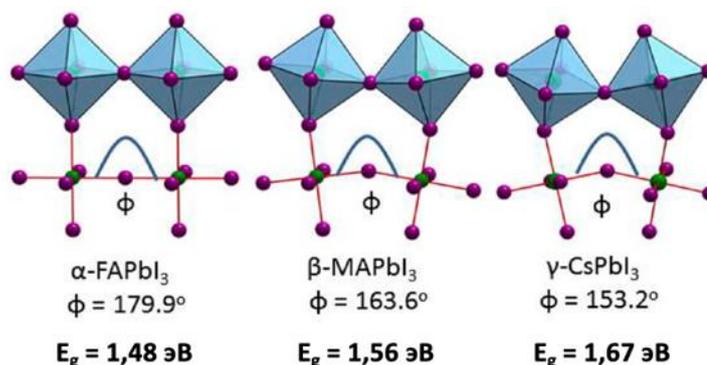


Рисунок 10. Зависимость ширины запрещённой зоны от катиона в позиции А. [24]

Последовательное замещение галогена I^- в структуре перовскита MAPbI₃ на Br^- и Cl^- приводит к уменьшению длины связи Pb-X и более эффективному перекрыванию орбиталей. В результате ширина валентной зоны уменьшается, а энергия запрещённой зоны увеличивается от 1,56 эВ для MAPbI₃ до 2,24 эВ для MAPbBr₃ и 2,97 эВ для MAPbCl₃ [57]. Путём частичного замещения катионов и анионов возможно варьировать оптические свойства в широких пределах и точно задавать требуемое значение ширины запрещённой зоны (рис. 11). [28,58,59]

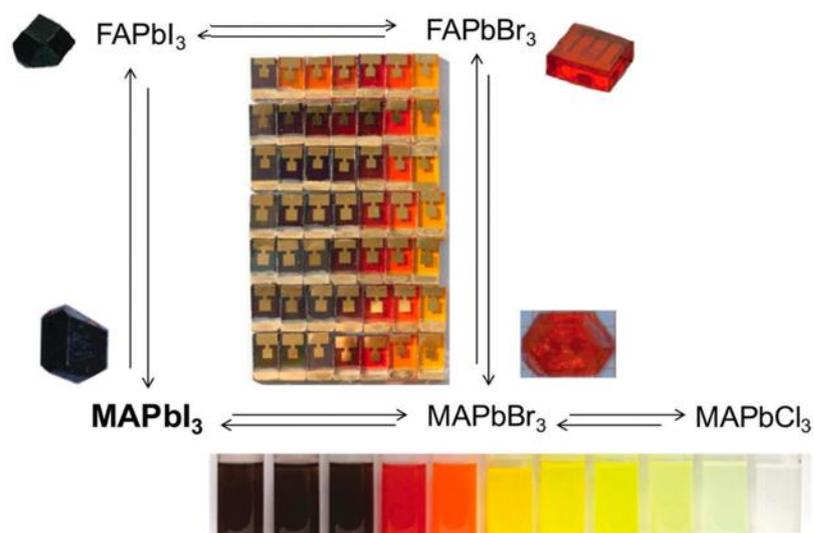


Рисунок 11. Изменение цвета поликристаллических плёнок и монокристаллов гибридных перовскитов в зависимости от состава. [28]

Возможность варьирования ширины запрещённой зоны в широких пределах открывает широкие возможности для направленного синтеза материалов для фотодетекторов и светоизлучающих устройств. Таким образом, варьируя состав перовскита можно создать фотодетекторы, чувствительные к определённому диапазону излучения, а также светодиоды с излучением в диапазоне от области ближнего УФ-излучения до области ближнего ИК-излучения, включая весь видимый спектр (рис. 12). [60]

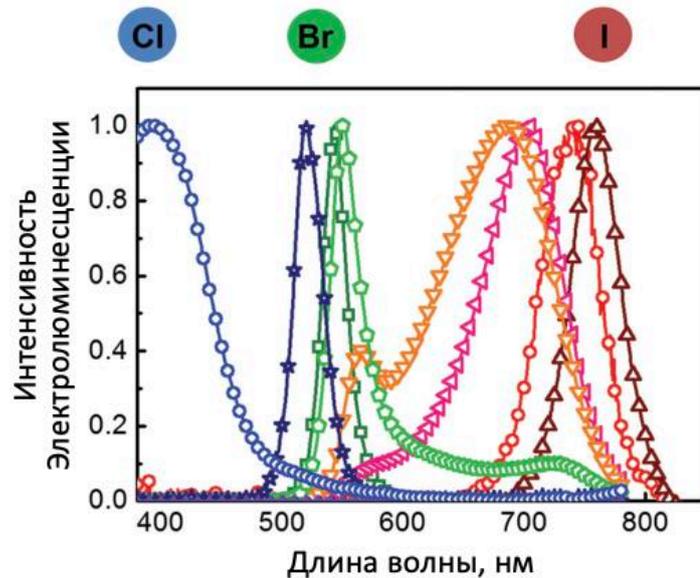


Рисунок 12. Спектры электролюминесценции перовскитов $\text{MAPbCl}_x\text{Br}_y\text{I}_{3-x-y}$ с различным анионным составом. [60]

Подробно области применения гибридных перовскитов рассмотрены в следующем разделе.

2.3 Основные области применения гибридных перовскитов

Рассмотренные выше структурные особенности и уникальность оптоэлектронных характеристик гибридных перовскитов определяют основные перспективные области их практического использования, такие как солнечные элементы, светоизлучающие устройства (светодиоды, лазеры), а также фотодетекторы и детекторы ионизирующего излучения. В последние годы интерес к каждой из перечисленных направлений возрастает, что заметно по существенному росту числа публикаций, а основные функциональные показатели различных устройств на основе гибридных перовскитов продолжают неуклонно улучшаться.

2.3.1 Перовскитные солнечные элементы

Ажиотажный рост интереса к гибридным перовскитам начался после публикаций 2009 года, в которой Акихиро Кодзима впервые предложил использовать гибридные перовскиты MAPbI_3 и MAPbBr_3 в качестве светопоглощающего материала в сенсibilизированных красителем солнечных элементах (так называемых DSSC-элементах, от англ. dye-sensitized solar cell) [61]. В полученных устройствах частицы гибридных перовскитов были нанесены на мезопористый слой диоксида титана, выполняющего роль электрон-проводящего слоя. Несмотря на то, что полученные солнечные элементы обладали КПД = 3,8% и могли функционировать в течение всего нескольких минут, эта работа стала отправной точкой для развития нового класса фотовольтаических устройств – перовскитных солнечных элементов [6].

Спустя два года, в 2011 году в группе под руководством Нам-Гю Парка были оптимизированы состав электролита и техника нанесения перовскита, в результате чего был получен более стабильный солнечный элемент с КПД = 6,5% [62], а в совместной работе Нам-Гю Парка и Михаэля Гретцеля, опубликованной год спустя, электролит был полностью заменён твёрдым дырочно-проводящим материалом – Spiro-MeOTAD, что позволило повысить КПД до 9,7% [63] (рис. 13).

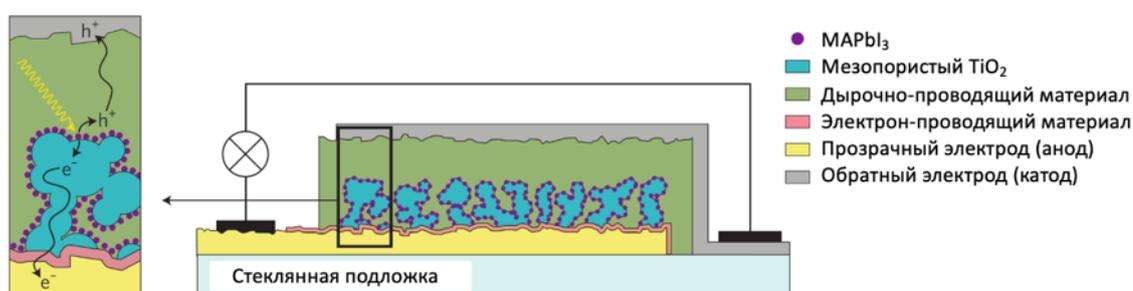


Рисунок 13. Строение солнечного элемента, в котором перовскит использован в качестве светопоглощающего материала, а жидкий электролит заменён на твёрдый дырочно-проводящий слой Spiro-MeOTAD. [64]

Следующим этапом эволюции перовскитных солнечных элементов стала работа 2012 года, выполненная под руководством Генри Снайса, в которой мезопористый слой диоксида титана был заменён на оксид алюминия, а слой перовскита полностью покрывал частицы Al_2O_3 (рис. 14 а) [65]. Поскольку Al_2O_3 имеет более высокое по энергии положение уровня зоны проводимости, такой слой не может экстрагировать фотовозбуждённые электроны из зоны проводимости перовскита, однако созданный солнечный элемент продемонстрировал эффективность, сравнимую с эффективностью элемента с мезопористым слоем TiO_2 . В результате был сделан важный вывод, что носители заряда перемещаются к электрон-проводящему слою TiO_2 (тёмно-синий слой на рис. 14 а) через слой перовскита, а значит, перовскит обладает высокой электронной проводимостью. В последующей работе было установлено, что перовскит также обладает высокой проводимостью по дыркам [66], что позволило создать конфигурацию элемента, в которой перовскит полностью инфильтрован в мезопористый слой TiO_2 [67] (рис. 14 б), а также планарную конфигурацию без использования мезопористого TiO_2 [68] (рис. 14 в).

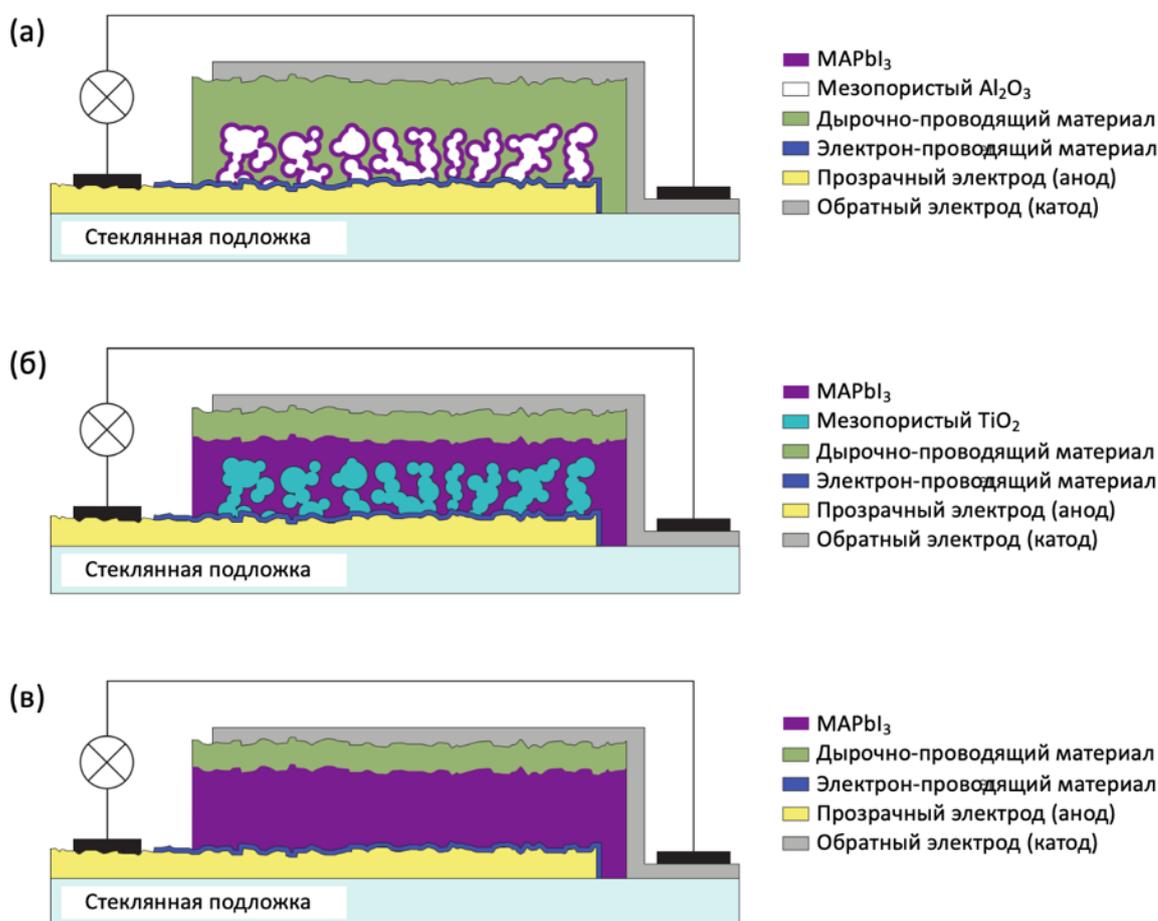


Рисунок 14. Эволюция перовскитных солнечных элементов. [64]

Мезопористая и планарная конфигурации являются на сегодняшний день основными типами архитектуры перовскитных солнечных элементов наравне с третьим типом – инвертированной планарной конфигурации, в которой в отличие от прямой конфигурации свет попадает на солнечный элемент с противоположной стороны (со стороны катода). Эволюция КПД перовскитных солнечных элементов с мезопористой и планарной конфигураций показана на рис. 15.

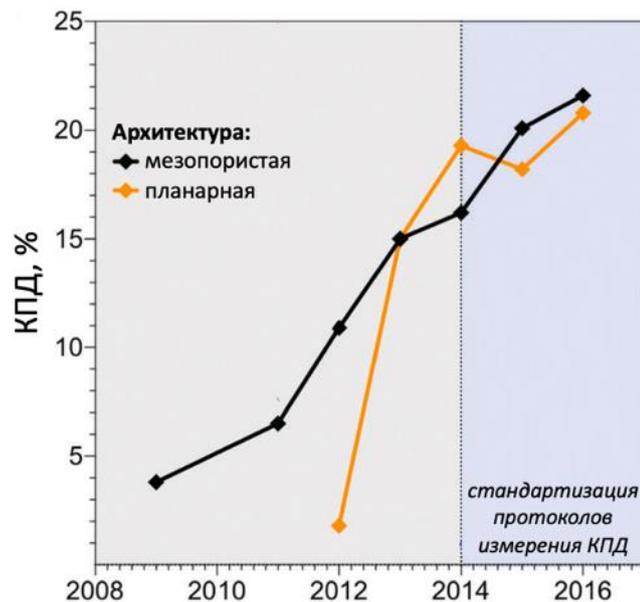


Рисунок 15. Эволюция КПД перовскитных солнечных элементов с мезопористой и планарной архитектурой. [64]

Таким образом, типичный перовскитный солнечный элемент состоит из пяти основных функциональных слоёв (рис. 16), которые обычно располагаются на стеклянном носителе (в скобках указаны примеры используемых материалов):

- 1) анод (FTO)
- 2) блокирующий электрон-проводящий слой (TiO_2)
- 3) светопоглощающий слой (перовскит)
- 4) дырочно-проводящий слой (Spiro-MeOTAD)
- 5) катод (Au).

В прямой конфигурации свет попадает на солнечный элемент со стороны прозрачного проводящего анода и поглощается перовскитом, в результате чего образуются электрон-дырочные пары. После этого электрон и дырка мигрируют к электрон-проводящему и дырочно-проводящему слоям соответственно, а затем переходят в слои электродов, приводя к возникновению направленного движения электронов, т.е. к возникновению электрического тока.

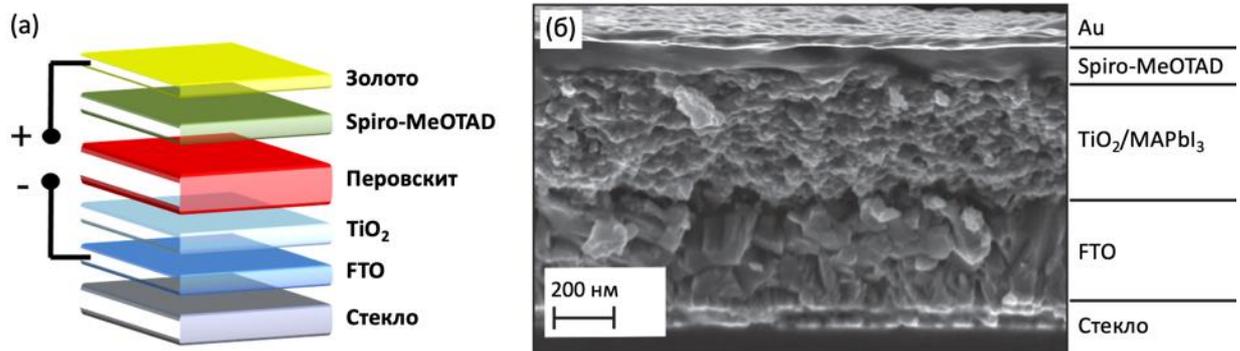


Рисунок 16. Структура перовскитного солнечного элемента в прямой конфигурации. [69]

В качестве светопоглощающего материала наибольшее применение в перовскитных элементах находят соединения MAPbI_3 , FAPbI_3 , а также перовскиты смешанного состава с частичным замещением анионов I^- на Br^- , а также частичным замещением катионов на Cs^+ и Rb^+ . Поскольку ширина запрещённой зоны хлоридного перовскита MAPbCl_3 имеет слишком большое значение (2,97 эВ) [57], данный состав не находит применения в создании солнечных элементов. Несмотря на то, что в первых работах сообщалось о существовании соединения смешанного состава $\text{MAPbCl}_x\text{I}_{3-x}$, на сегодняшний день доказано, что твёрдых растворов в системе $\text{MAPbI}_3 - \text{MAPbCl}_3$ не образуется [70,71], в отличие от составов $\text{MAPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ и $\text{MAPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$, для которых существуют узкие области гомогенности твёрдых растворов [28].

Поскольку гибридные перовскиты с катионом метиламмония обладают относительно невысокой термической стабильностью, а также быстро деградируют при контакте с влагой [72], в 2014 году было предложено использовать в качестве фотоактивного материала перовскит FAPbI_3 [73,74], который обладает большей стабильностью по отношению к действию влаги, а также проявляет большую термическую и фотостабильность [38]. Кроме того, перовскит FAPbI_3 имеет меньшую ширину запрещённой зоны, чем MAPbI_3 , что является значением более близким к оптимальному и позволяет эффективнее преобразовывать энергию солнечного света. Поскольку в случае чистого соединения FAPbI_3 при комнатной температуре структура перовскита нестабильна, был разработан ряд подходов к стабилизации структуры перовскита соединения FAPbI_3 благодаря частичному замещению катионов формамидиния на катионы метиламмония или цезия. Так, например, было показано, что при соотношении MA^+/FA^+ более 15% структура перовскита оказывается стабильной [75]. Кроме того, показано, что состав $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ обладает структурой перовскита и более высокой стабильностью благодаря энтропийной стабилизации в связи с малыми размерами катиона Cs^+ [76].

В настоящее время всё большее внимание уделяется перовскитам со смешанным катионным и анионным составом. Такой подход позволяет не только подобрать оптимальную ширину запрещённой зоны, но и повысить их стабильность. При этом наибольший интерес

представляют составы с большой долей катионов формамидиния, а рекордные значения КПД и наивысшая стабильность светопоглощающих материалов были достигнуты именно с использованием составов с большой долей катионов формамидиния. В частности, в работе [77] был продемонстрирован солнечный элемент с КПД $> 21\%$ на основе соединения перовскита с тройным катионом с общей формулой $Cs_x(MA_{0,17}FA_{0,83})_{(100-x)}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})_3$, а в работе [78] был создан солнечный элемент с КПД = 21,6%, содержащий четыре типа катионов: Rb^+ , Cs^+ , MA^+ и FA^+ , эффективность которого снизилась менее чем на 5% от исходного значения, после 500 дней выдерживания при 85 °С при постоянном освещении.

В последние годы большой прогресс в области развития перовскитных солнечных элементов связан с таким направлением как создание тандемных солнечных элементов [79–82], в том числе на основе кремния и перовскита. В таких тандемных устройствах часть солнечного спектра поглощается верхним слоем перовскита, а оставшаяся часть поглощается слоем кремния (рис. 17). Наибольший интерес при этом представляют перовскиты с повышенным содержанием бромид-ионов, которые имеют бóльшую ширину запрещённой зоны в сравнении с иодидными фазами. [83] Различные конфигурации тандемных солнечных элементов показаны на рис. 17 а,б.

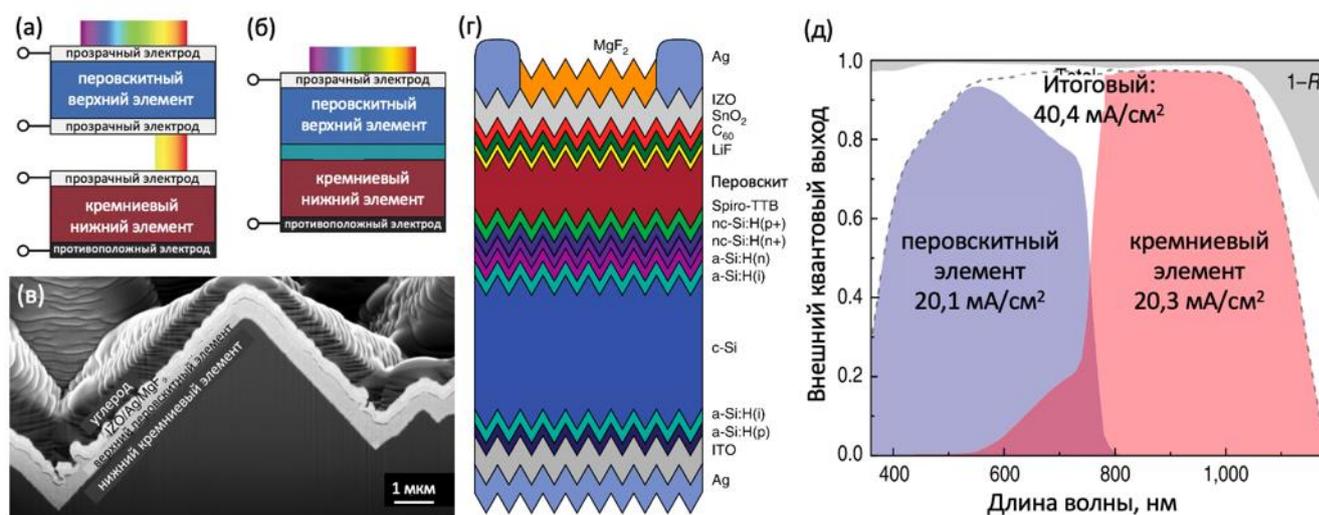


Рисунок 17. а) Четырёхтерминальный и б) двухтерминальный тандемный солнечный элемент на основе перовскита и кремния; в) микрофотография скола и г) строение двухтерминального солнечного элемента; д) вклад перовскитного и кремниевого элементов в итоговый ток. [83,84]

По данным Национальной лаборатории возобновляемых источников энергии США (NREL) на июль 2021 г, рекордное значения КПД перовскитных солнечных элементов составляет 25,5%, а для тандемных солнечных элементов на основе кремния и перовскита – 29,5%. [85]

2.3.2 Светоизлучающие устройства

Другой возможной областью применения гибридных перовскитов являются светоизлучающие устройства. В 2014 году были созданы первые светодиоды на основе MAPbI_3 , MAPbBr_3 и MAPbBr_2I [86] с излучением в инфракрасном, зелёном и красном диапазонах и значениями внешнего квантового выхода 0,76%, 0,1% и 0,02% соответственно (рис. 18 а). Архитектура полученных устройств показана на рисунке 18 б. Интенсивное свечение светодиодов наблюдалось уже при приложении напряжения 1,5 В, а при ~5 В достигался максимум интенсивности излучения. В частности, яркость зелёного светодиода составила 364 кд/м^2 .

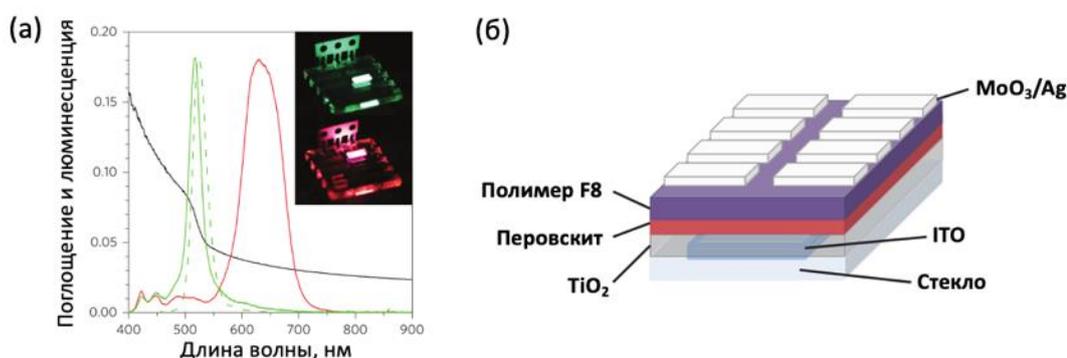


Рисунок 18. а) Спектры излучения зелёного и красного светодиодов на основе MAPbBr_3 и MAPbBr_2I и б) архитектура полученных устройств.

Перспективным подходом является также создание светоизлучающих устройств на основе квантовых точек гибридных перовскитов, для которых была продемонстрирована квантовая эффективность люминесценции, приближающаяся к 100%. В последнее время в литературе появилось достаточно большое количество работ по созданию светодиодов на основе квантовых точек [87–92]. Так, например, были получены светодиоды на основе квантовых точек перовскита MAPbBr_3 с напряжением включения ~3,2 В и яркостью ~ 10^3 кд/м^2 (рис. 20) [87], а также квантовых точек FAPbBr_3 с напряжением включения ~2,3 В и яркостью 2700 кд/м^2 при напряжении 3,8 В [88].

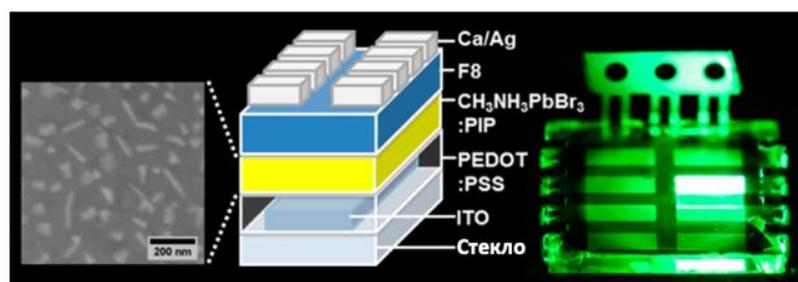


Рисунок 19. Морфология поверхности плёнки перовскита, архитектура и внешний вид светодиода на основе квантовых точек MAPbBr_3 [87].

К настоящему моменту в литературе имеется большое число работ, посвящённых созданию светодиодов на основе перовскитов, включая несколько обзоров [93–95], подробно освещающих текущее состояние этой области. На рис. 20 показано изменение со временем рекордных ключевых характеристик устройств, таких как внешний квантовый выход, эффективность тока и яркость для светодиодов на основе органических материалов, квантовых точек и гибридных перовскитов. Из приведённых графиков видно, что данные характеристики для перовскитных светодиодов продолжают неуклонно расти, при этом рекордные значения внешнего квантового выхода, эффективности тока и яркости уже превышают 20%, 75 кд/А и 10^5 кд/м² соответственно.

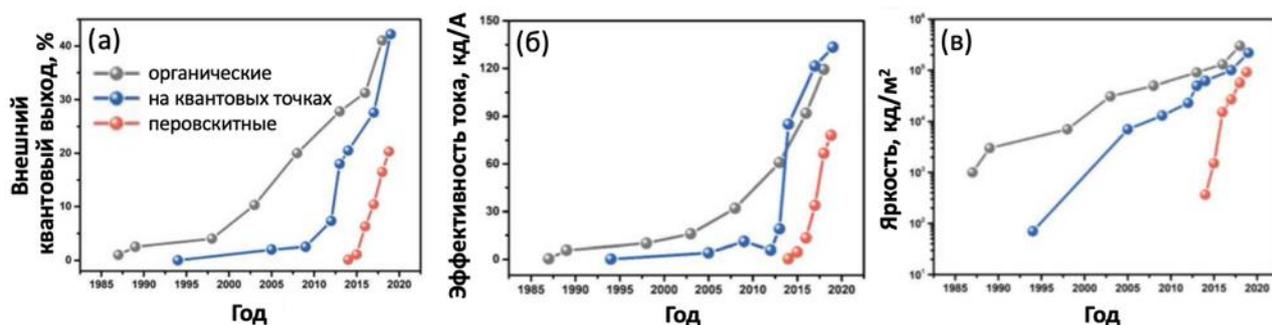


Рисунок 20. Изменение со временем ключевых характеристик светодиодов на основе органических материалов, квантовых точек и гибридных перовскитов: а) внешний квантовый выход, б) эффективность тока и в) яркость.

После того как в гибридных перовскитах была обнаружена усиленная спонтанная эмиссия, появился ряд работ по созданию лазеров как на основе плёнок [96] и монокристаллов [97] гибридных перовскитов. В частности, большой интерес представляют лазеры на основе наностержней [98–101], а также нанопластин [102,103], которые могут выступать как резонаторы с модами шепчущей галереи (рис. 21).

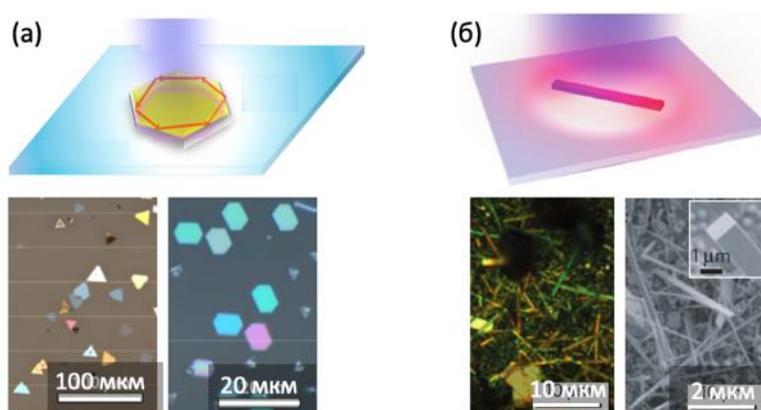


Рисунок 21. Применение перовскитов в виде пластин (а) [102] и наностержней (б) [98] в качестве лазеров.

Для лазеров на основе гибридных перовскитов достигнуты значения плотности носителей заряда $1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и порог генерации излучения $\sim 220 \text{ нДж/см}^2$ [98], а диапазон излучения в зависимости от состава перовскита может варьироваться в пределах от 420 нм до 824 нм [99,100].

2.3.3 Фотодетекторы и детекторы ионизирующего излучения

Фотодетекторы являются ещё одной потенциальной областью применения гибридных перовскитов благодаря таким характеристиками материалов на основе перовскитов как квантовый выход фотолюминесценции близкий к 100%, большая диффузионная длина носителей заряда и возможность варьировать длину волну поглощаемого излучения. Первый фотодетектор на основе гибридного перовскита MAPbI_3 с конфигурацией планарного перовскитного солнечного элемента продемонстрировал быстрый отклик, высокую чувствительность и линейный динамический диапазон более 100 дБ [104]. Полученные показатели сравнимы с показателями традиционных детекторов на основе полупроводниковых материалов и превышают значения большинства органических фотодетекторов и фотодетекторов на квантовых точках. [105]

Благодаря широким синтетическим возможностям получения перовскита с различной морфологией были созданы фотодетекторы на основе поликристаллических плёнок [104,106], квантовых точек [107], монокристаллов [108–110] и упорядоченных наносетей (рис. 22) [111]. Эффективность полученных фотодетекторов продемонстрирована как в широком, так и в узком оптических диапазонах [106], а достигнутые значения отклика составляют менее 20 нс [111].

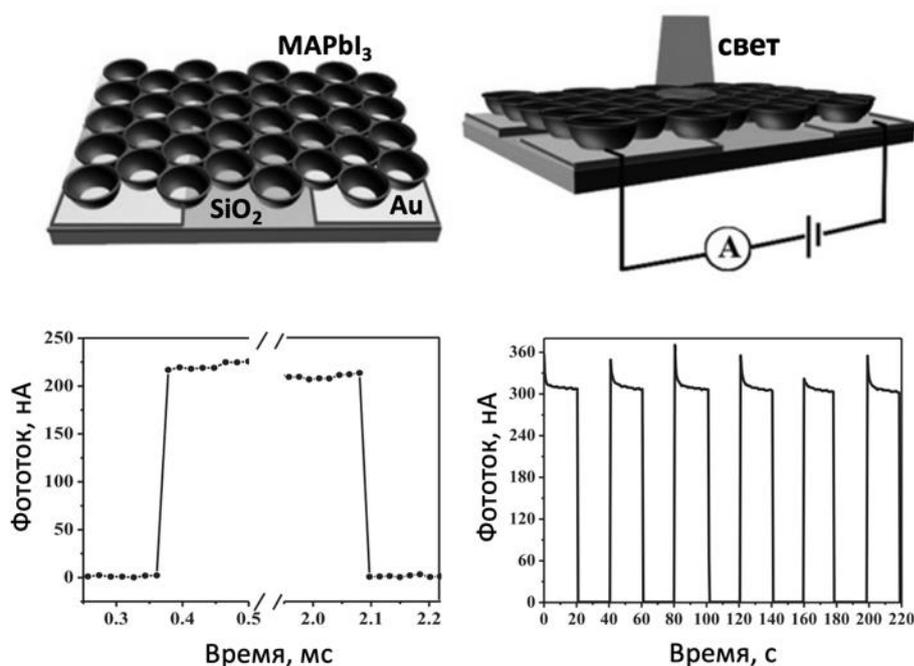


Рисунок 22. Фотодетектор на основе структурированной наносети MAPbI_3 , обладающий временем отклика менее 20 нс. [111]

В последние годы была обнаружена ещё одна перспективная область применения гибридных перовскитов – детекторы радиационного излучения. Поскольку в состав перовскитов входят элементы с высоким атомным весом (Pb, I, Br), данные соединения хорошо поглощают высокоэнергетические частицы, а интенсивная люминесценция и высокая подвижность носителей заряда позволяют их как материалы для высокочувствительных сцинтилляционных и полупроводниковых детекторов рентгеновского [112,113] и гамма-излучения [114,115] (рис. 23).

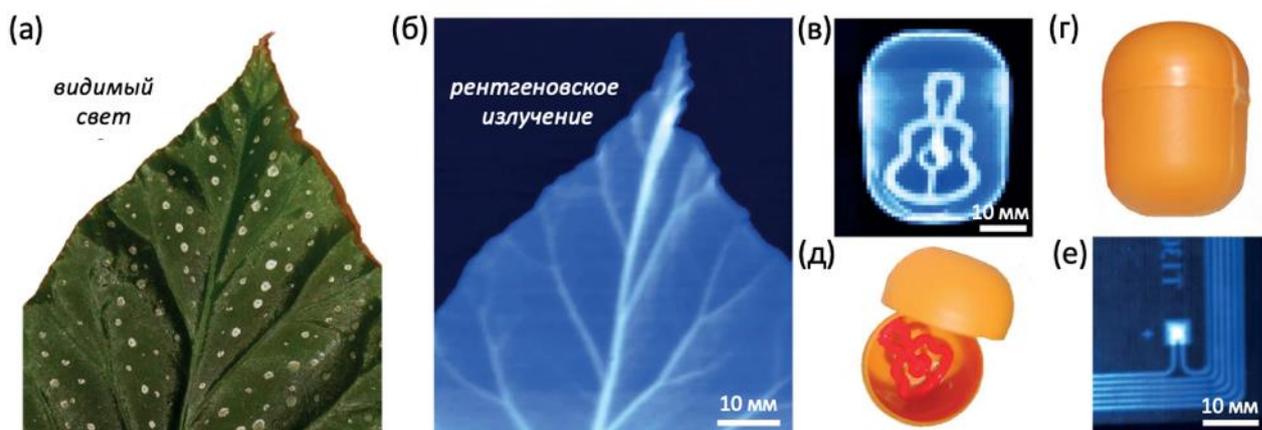


Рисунок 23. Изображения, полученные с использованием детектора рентгеновского излучения на основе гибридного перовскита MAPbI_3 . [112]

В работе 2015 года, опубликованной в журнале «Nature Photonics», для полупроводниковых детекторов на основе поликристаллической плёнки MAPbI_3 впервые была продемонстрирована высокая чувствительность к рентгеновскому излучению до $25 \text{ мкКл}/(\text{Гр} \cdot \text{см}^3)$ [112]. В работе 2017 года [116] был получен сцинтилляционный детектор на основе перовскита MAPbI_3 , обладающий чувствительностью, на порядок превышающей чувствительность традиционных детекторов на основе $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$, PbWO_4 и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и сравнимой с чувствительностью детекторов на основе аморфного селена и CsI:Tl . Детектор на основе квантовых точек CsPbBr_3 на гибкой подложке, продемонстрированный в работе 2019 года показал чувствительность к рентгеновскому излучению, превышающую чувствительность детекторов на основе аморфного селена в 70 раз [117].

2.4 Методы получения гибридных перовскитов

Гибридные перовскиты состава $APbX_3$ ($A = MA^+$, FA^+ ; $X = I^-$, Br^-) не образуют расплавов при обычном давлении и при нагревании разлагаются, что ограничивает набор методов, которые могут применяться для их синтеза и, в частности, исключают классические методы получения с участием расплава, применяемые для получения многих современных полупроводниковых материалов. Таким образом, в зависимости от типа фазы, в которой находятся прекурсоры, существующие методы синтеза перовскитов указанного состава можно разделить на две основных группы: газофазные и растворные [118–120]. Также можно выделить отдельную группу методов («альтернативные»), в которых плёнки перовскитов могут быть получены либо путём обработки прекурсоров в парах метиламина, либо в результате конверсии металлического свинца расплавом полииодидов [121–123]. Общая классификация методов получения перовскитов представлена на рис. 24.



Рисунок 24. Методы получения гибридных перовскитов. [53,119,120,122,124–127]

2.4.1 Газофазные методы

Данная группа методов заключается в одновременном или последовательном нанесении из газовой фазы прекурсоров MAI, FAI, PbI_2 и $PbBr_2$ на подложку. Наиболее распространённым подходом является термическое напыление прекурсоров в вакууме (рис. 25 а). К преимуществам данного метода относится высокая степень кристалличности и однородности получаемых плёнок, при этом недостатком является сложность контроля состава получаемых плёнок, особенно в случае перовскитов смешанного состава. Кроме того, для вакуумного нанесения плёнок из газовой фазы требуется сложное дорогостоящее оборудование. [118]

Другой подход получения плёнок перовскита заключается в испарении органического галогенида (MAI, MABr) при атмосферном давлении и его реакции с предварительно полученной плёнкой галогенида свинца (рис. 25 б,в) [125]. С помощью данного подхода были получены плёнки $MAPbI_3$ с хорошей морфологией, однако проблемой данного метода является сложность контроля равномерности нанесения реагентов [125].

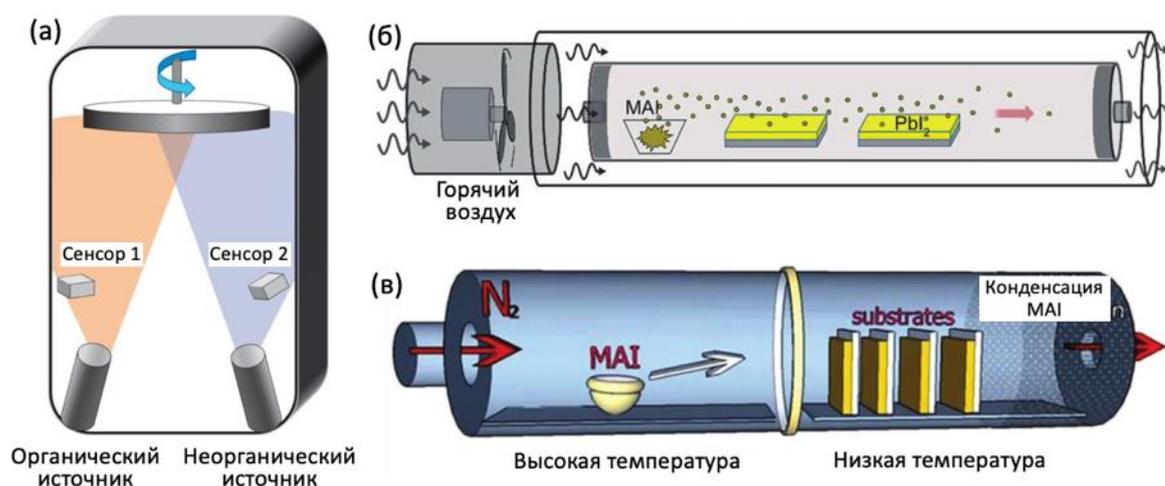


Рисунок 25. Газофазные методы получения перовскита: а) испарение в глубоком вакууме, б, в) газофазная конверсия плёнок иодида свинца в парах иодида метиламмония. [125]

В настоящее время в качестве наиболее перспективного направления развития газофазных методов получения плёнок гибридных перовскитов является использование термического напыления прекурсоров из нескольких источников в условиях глубокого вакуума – метода, который на сегодняшний день позволяет получать наибольшие значения КПД перовскитных солнечных элементов среди прочих газофазных подходов. [128]

2.4.2 Растворные методы

В зависимости от формы получаемого материала (наночастицы, плёнки, монокристаллы), применяют различные методы получения гибридных перовскитов. Так, например, квантовые точки могут быть получены традиционными методами коллоидного синтеза, такими как, например, олеатный метод или метод переосаждения в присутствии лигандов (LARP) [126].

Основной метод получения монокристаллов гибридных перовскитов – выращивание кристаллов путём нагрева раствора, поскольку данные соединения обладают ретроградной зависимостью растворимости в апротонных растворителях (рис. 26). Так, монокристаллы MAPbI_3 , FAPbI_3 , а также $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ могут быть успешно выращены в оксолан-2-оне, а монокристаллы MAPbBr_3 , FAPbBr_3 и $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbBr}_3$ – в диметилформамиде или смеси диметилформамида и оксолан-2-она [129,130]. Аналогичным способом можно получить и хлоридный перовскит MAPbCl_3 в смеси диметилформамида и диметилсульфоксида.

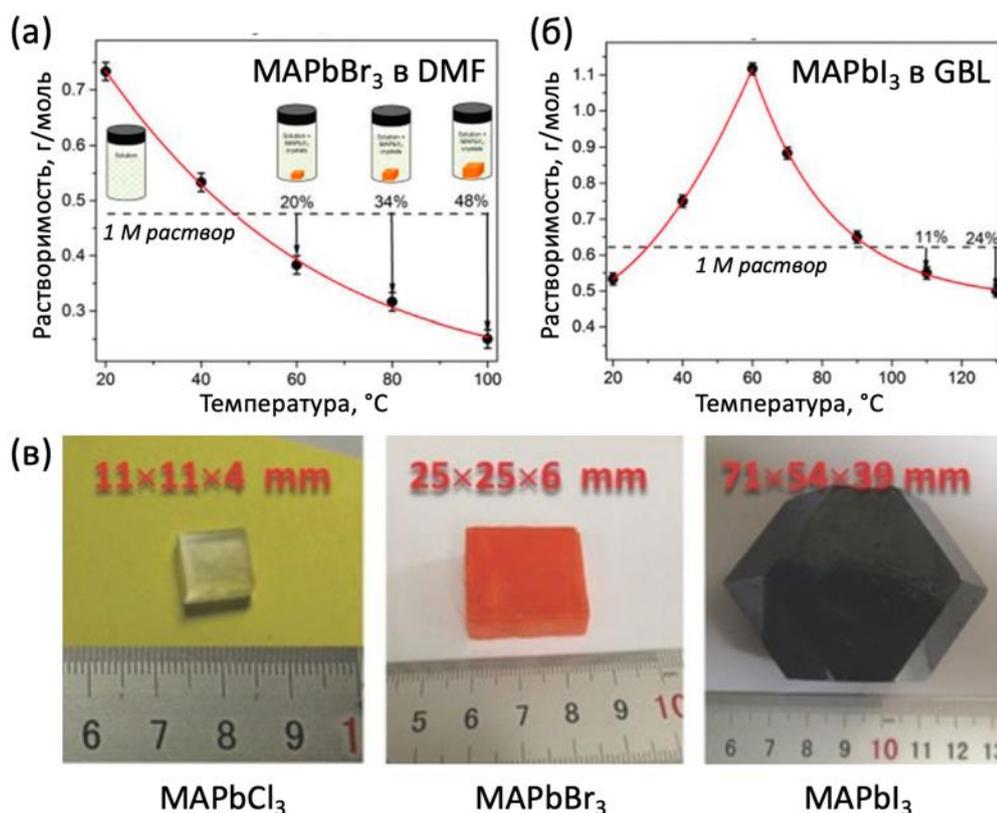


Рисунок 26. Кривые растворимости гибридных перовскитов MAPbBr_3 и MAPbI_3 в DMF (а) и GBL (б) [131] и кристаллы, полученные путём нагрева растворов (в) [132].

К другим методам относятся рост из водных растворов HI и HBr путём медленного охлаждения [10,133], выпаривание растворителя [134], а также понижение растворимости путём медленной диффузии паров антисольвента, например, хлорбензола [135]. Ещё одним подходом, недавно предложенным сотрудниками Лаборатории новых материалов для солнечной

энергетики ФНМ МГУ, позволяющим выращивать монокристаллы гибридных перовскитов различного состава, является метод исчезающего растворителя [136], который заключается в выборе пары двух медленно и необратимо реагирующих растворителей, которые способны хорошо растворять гибридный перовскит, в то время как растворитель, который образуется в результате химической реакции между исходными двумя растворителями, не растворяют гибридный перовскит. Таким образом, за счёт химического превращения растворителей в растворе достигается пересыщение и кристаллы гибридного перовскита постепенно начинают кристаллизоваться. В Таблице 1 показано сравнение различных параметров известных методов синтеза монокристаллов гибридных перовскитов:

Таблица 1. Сравнение методов получения монокристаллов. [136]

Метод	Т, °С (ΔТ)	Время	Доп. условия	Применимость			
				APbX ₃	смеш. А / смеш. X	2D (n = 1)	2D (n ≥ 2)
Охлаждение раствора	120 → ст.у. (ΔТ ≥ 90) [137],[10]	2 дня	медленное понижение температуры	A = MA, FA, Cs X = I, Br [10,133]	+ / + [138]	+ [21]	+ [21]
Нагрев раствора	(ΔТ ≥ 50) [129],[130]	3 ч	–	A = MA, FA, Cs X = I, Br	+ / + [138]	– [139]	– [139]
Испарение растворителя	T = const (высокая)	5-24 ч	медленное испарение	A = MA, Cs X = I, Br [134]	+ / + [140]	+ [134,141]	–
Диффузия паров антисольвента	T = const	1 неделя	контроль диффузии антисольвента	A = MA, FA X = I, Br	+ / –	+ [135,142]	–
Исчезающий растворитель	T = const	3-6 ч	–	A = MA, FA X = I, Br	+ / +	+	+

Растворные методы, позволяющие получить гибридные перовскиты в виде тонких плёнок, можно разделить на две большие группы (рис. 24): реакционные (двухстадийные), в которых сначала наносится плёнка свинец-содержащего прекурсора, а затем осуществляется её конверсия в перовскит, и кристаллизационные (одностадийные), в которых перовскит формируется из раствора прекурсоров в ходе кристаллизации раствора [118].

Реакционные растворные методы

Наиболее распространённой реализацией реакционных методов является последовательное нанесение на подложку свинец-содержащего прекурсора (обычно PbX₂ или Pb(Ас)₂), а затем МАХ (X = Cl, Br, I) в изопропанол (рис. 27). Другим вариантом реализации является погружение подложки с нанесённой плёнкой свинец-содержащего прекурсора в раствор органического галогенида в изопропанол. С использованием данного метода были получены перовскитные солнечные элементы с КПД > 22% [143].

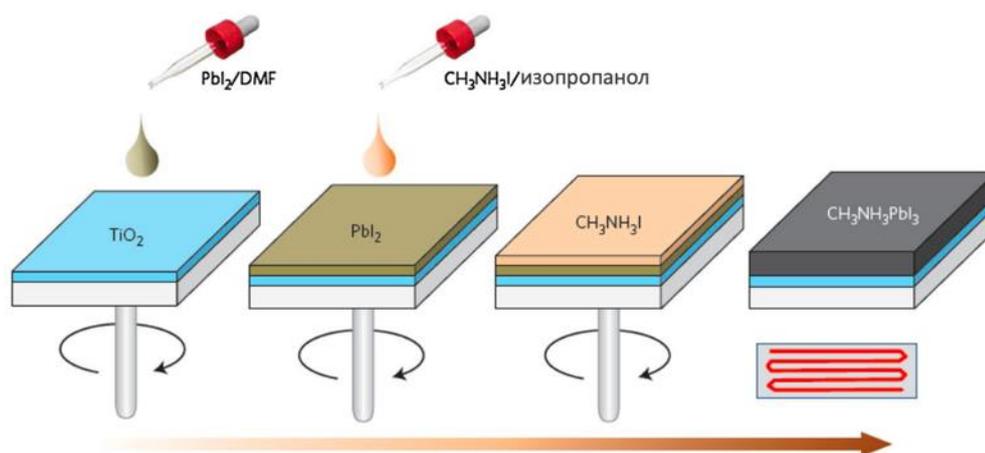


Рисунок 27. Реакционный метод нанесения плёнки перовскита. [144]

К преимуществам данной группы методов можно отнести контролируемость процесса, поскольку размер кристаллов определяется концентрацией МАХ в изопропанол [144,145], однако скорость данной реакции сильно зависит от морфологии плёнки свинец-содержащего прекурсора, как правило протекает очень медленно и может приводить к неполной конверсии [146]. Для решения этой проблемы был предложен подход с использованием пористого слоя иодида свинца, что позволило обеспечить быструю и полную конверсию плёнки иодида свинца в перовскит [147].

Кроме того, было предложено использовать в качестве прекурсора кристаллосольваты иодида свинца: $PbI_2(DMSO)$ [148], $PbI_2(DMSO)_2$ [149] и $PbI_2(py)_2$ [150], в работе [151] был предложен прекурсор предполагаемого состава $HPbI_3$, а в работе [152] в качестве свинец-содержащего прекурсора был использован PbO , нанесённый электрохимическим методом. В работе [153] перовскит $MAPbI_3$ был получен путём погружения плёнок металлического свинца в раствор MAI в изопропанол, однако КПД полученных таким образом элементов составил менее 3%.

Кристаллизационные методы

Кристаллизационные методы позволяют получить плёнку перовскита в одну стадию и заключаются в кристаллизации концентрированных растворов (1 – 1,4 М) гибридных перовскитов в апротонных растворителях DMSO, DMF, GBL или их смеси. Несмотря на внешнюю простоту реализации данных методов, кристаллизация перовскита представляет собой сложный многостадийный процесс, протекающий через образование промежуточных фаз, таких как кристаллосольваты и различные политипы [154]. Химические особенности процесса кристаллизации гибридных перовскитов из апротонных растворителей рассмотрены в

следующем разделе, поэтому в данном разделе будут рассмотрены только технологические аспекты реализации данной группы методов.

Получение плёнок путём кристаллизации из апротонных растворителей является самым распространённым методом получения гибридных перовскитов ввиду простоты реализации метода, а также возможности применения различных методик нанесения тонкого слоя раствора на подложку и их масштабирования. Основной проблемой, возникающей при кристаллизации перовскита, является образование кристаллосольватов, которые в процессе роста формируют игольчатые кристаллы, что приводит к неравномерному и неполному заполнению поверхности подложек. [45,155–157]. Для улучшения морфологии плёнок были предложены различные подходы, вызывающие быстрое зародышеобразование или влияющие на процесс роста твёрдой фазы в плёнке. Такие подходы включают, например, нанесение раствора при повышенной температуре на предварительно нагретую подложку [158], использование добавок, вводимых в раствор прекурсоров [159,160], быстрое испарение растворителя в плёнке в условиях вакуума [161] или мощного инфракрасного излучения [162]. Однако наиболее распространённым является так называемый «антисольвентный» метод, при котором сразу после формирования жидкой плёнки раствора, она обрабатывается растворителем, который смешивается с растворителем, формирующим раствор в результате чего образуется смесь растворителей, которая перестаёт растворять перовскит [118,163]. В результате происходит быстрое зародышеобразование фазы кристаллосольвата в тонком слое раствора, а дальнейшее прокаливании плёнки при температуре 100 – 150 °С приводит к разложению кристаллосольвата и кристаллизации равномерной плёнки перовскита. [118,163]

В качестве антисольвента были опробованы различные растворители, включая бензол, ксилол, толуол, метанол, этанол, этиленгликоль, изопропанол, хлороформ, тетрагидрофуран, ацетонитрил и бензонитрил [118], однако наилучший результат был достигнут с использованием хлорбензола, который в настоящее время используется в подавляющем большинстве работ по получению плёнок гибридных перовскитов антисольвентным методом. В частности, именно с использованием в качестве антисольвента хлорбензола были получены перовскитные солнечные элементы с рекордными значениями КПД в последние несколько лет.

Наиболее распространённым способом нанесения раствора перовскита на подложку является метод спин-коатинга, заключающийся в нанесении раствора на вращающуюся подложку, в результате чего происходит равномерное распределение раствора по поверхности. Типичными условиями является вращение подложки со скоростью 6000 об./мин. в течение 30 секунд и добавление антисольвента за 10 – 15 секунд до окончания вращения. Широкое распространение данного метода можно объяснить тем, что он лучше всего подходит для лабораторных условий, и потому был очень хорошо оптимизирован за долгие годы исследований

в области перовскитной фотовольтаики. Однако данный метод не пригоден для получения плёнок перовскита большой площади, поэтому с промышленной точки зрения интерес представляют другие методы, включающие прокатную технологию нанесения (roll-to-roll) при помощи дозирующего лезвия (doctor blade), щелевой фильеры (slot-die), распыления, струйной печати или трафаретной печати (рис. 28). [127]

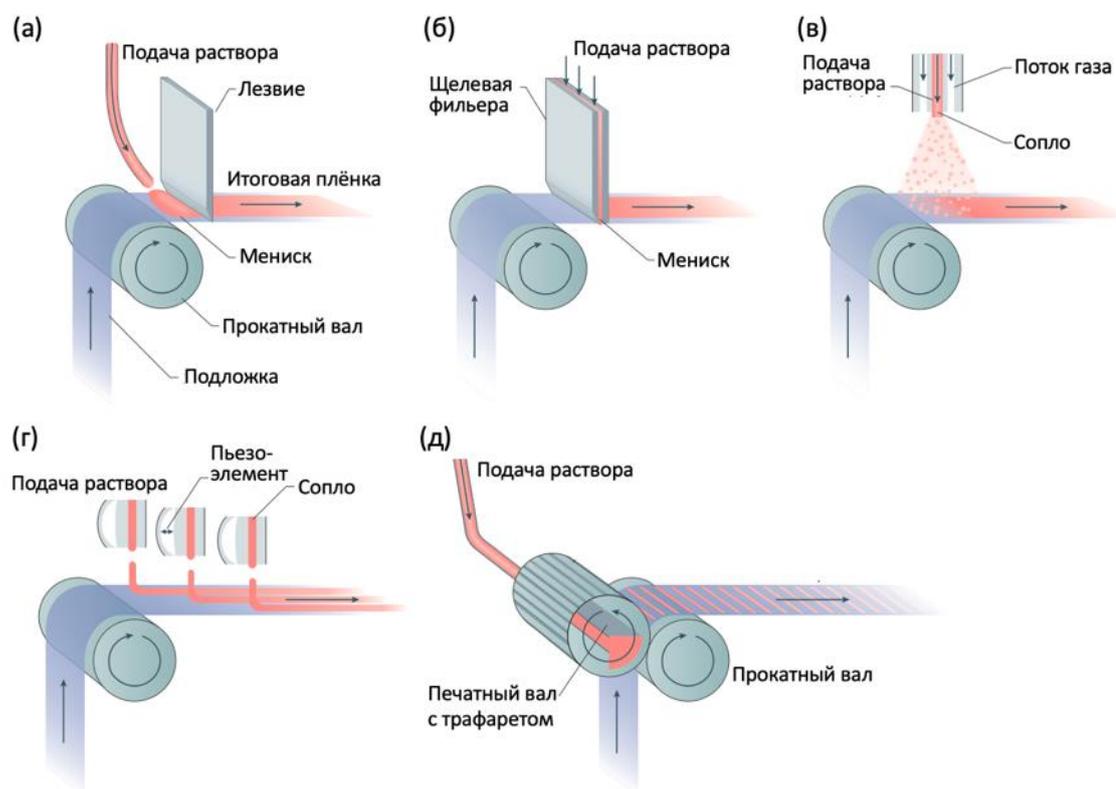


Рисунок 28. Методы получения гибридных перовскитов на основе прокатной технологии: а) дозирующее лезвие (doctor blade), б) щелевая фильера (slot-die), в) распыление, г) струйная печать, д) трафаретная печать. [127]

2.4.3 Альтернативные методы получения гибридного перовскита

Наряду с газофазными и растворными методами получения плёнок перовскита можно выделить два альтернативных метода, в которых кристаллизация перовскита происходит через образование жидкой фазы: расплав перовскита в метиламине или расплав полийодидов метиламмония и формамидиния.

Использование метиламина

В 2015 году в работе [164] было впервые показано, что гибридный перовскит в парах метиламина «сжигается» образуя прозрачную жидкость. При этом данная реакция является обратимой и при извлечении образца из паров метиламина из расплава вновь кристаллизуется гибридный перовскит исходного состава (рис. 29 а). Используя данную реакцию, был предложен масштабируемый метод получения плёнок перовскита (рис. 29 б), который заключается в

нанесении низкотемпературного расплава перовскита в метиламине на подложку и его последующего распределения в виде тонкого слоя между полиимидной плёнкой, располагающейся сверху и подложкой, располагающейся снизу. При медленном механическом удалении верхней плёнки (деламинации) формируется тонкий и однородный слой перовскита MAPbI_3 высокого качества, а солнечные элементы на их основе продемонстрировали КПД > 19% [121].

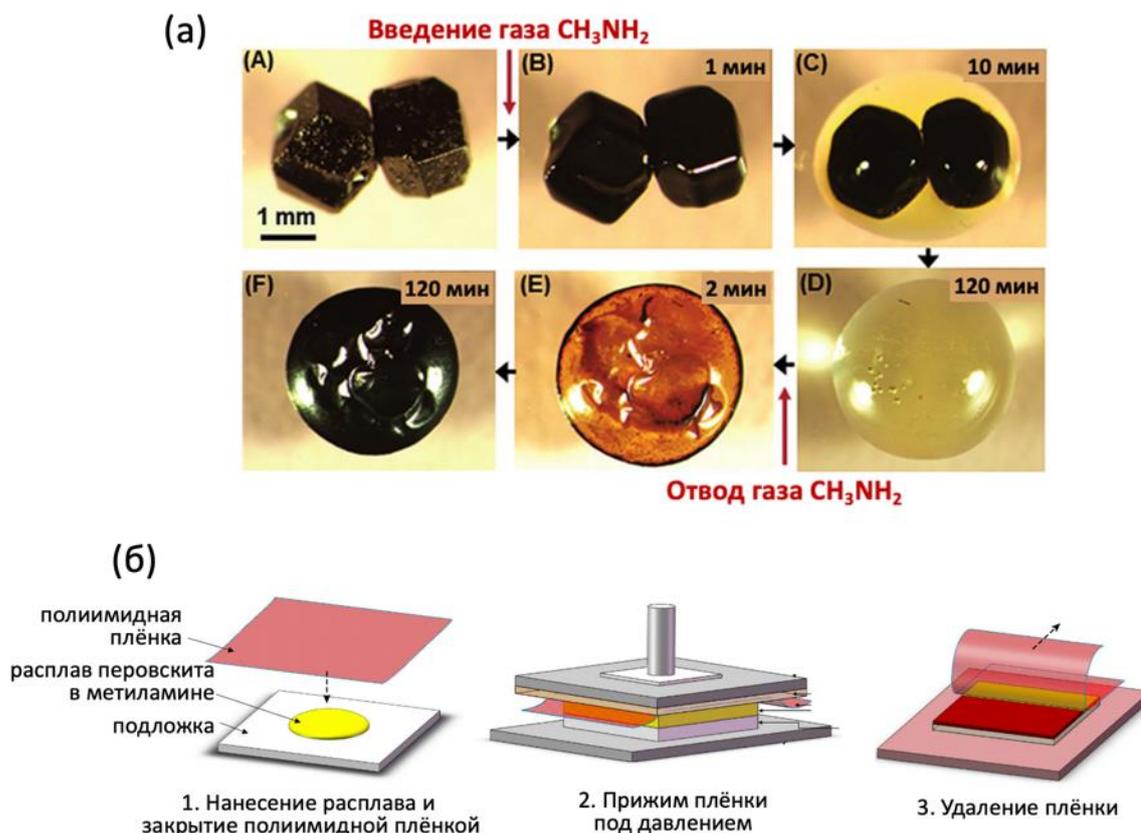


Рисунок 29. Превращение кристаллов перовскита MAPbI_3 в жидкость при выдерживании их в парах метиламина. [121,164]

Использованием реакционных расплавов полииодидов

Другой альтернативный метод основан на использовании новых прекурсоров – полииодидов метиламмония и формамидиния, предложенных впервые сотрудниками Лаборатории новых материалов для солнечной энергетики ФНМ МГУ им. М.В. Ломоносова в 2016 году [165]. Данные прекурсоры представляют собой жидкие при комнатной температуре фазы (рис. 30 а,б) и проявляют высокую реакционную способность по отношению к металлическому свинцу, что характеризует их как реакционные расплавы полииодидов. Было показано, что продуктом прямого взаимодействия реакционных расплавов полииодидов с металлическим свинцом является, собственно, гибридный перовскит (рис. 30 в): $\text{MAI}_3 + \text{Pb} \rightarrow \text{MAPbI}_3$.

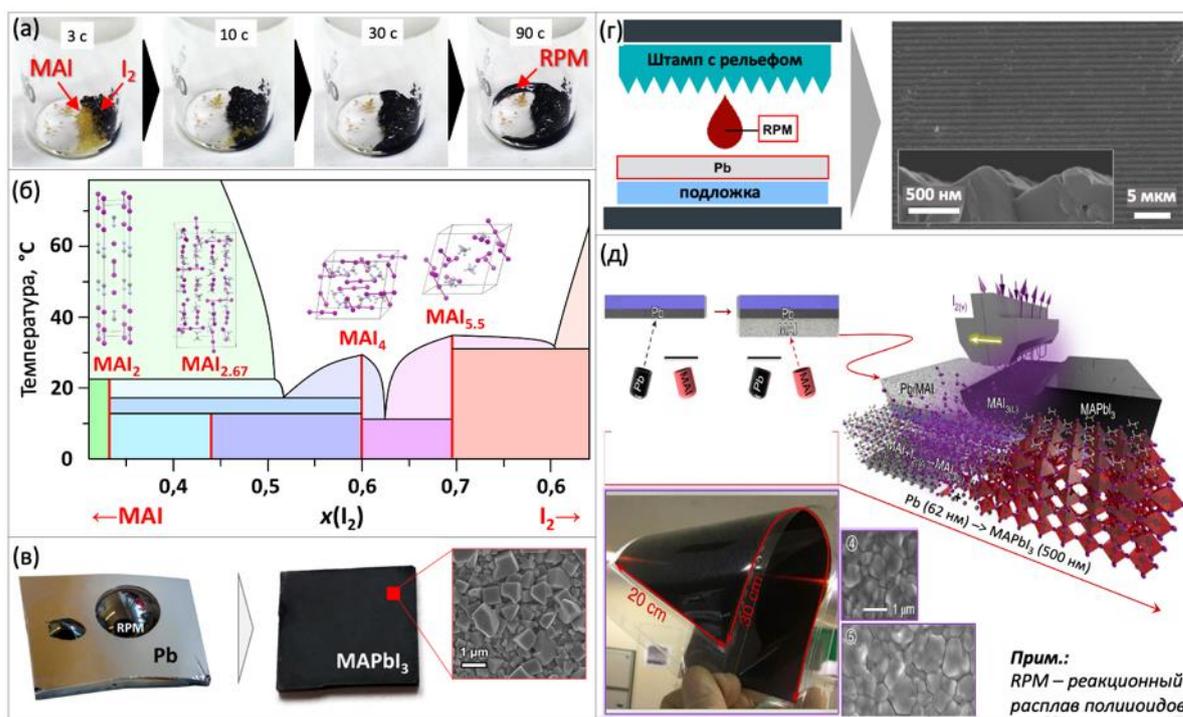


Рисунок 30. а) Образование реакционного расплава полииодидов при контакте MAI и I₂, б) Фазовая диаграмма системы MAI – I₂, в) морфология плёнки, полученной при взаимодействии реакционного расплава полииодидов с плёнкой металлического свинца, г) метод получения плёнки MAPbI₃ с помощью прижимного штампа, е) метода получения плёнки MAPbI₃ путём последовательного нанесения плёнок Pb и MAI и последующей обработки парами йода. [122]

На основе данной реакции было предложено несколько различных методов получения плёнок гибридных перовскитов. Одна из таких методик заключается в последовательном нанесении плёнок металлического свинца и галогенидом метиламмония и формамидиния с последующей обработкой полученной двуслойной структуры парами йода (рис. 30 д) [166]. С использованием данного метода были получены плёнки перовскита с высокими функциональными характеристиками и солнечные элементы на их основе с КПД > 17%. Другой метод заключается в нанесении расплава полииодидов на плёнку металлического свинца и дальнейшем прижиге полимерного штампа с заданным рельефом, приводящем к реакции и кристаллизации зёрен перовскита в условиях ограниченного пространства, в результате чего можно получить плёнки перовскита с различным рельефом поверхности (рис. 30 г) [167]. Свойства реакционных расплавов полииодидов и перспективы их применения в создании перовскитных солнечных элементах подробно рассмотрены в обзоре 2020 года [122].

2.5 Особенности кристаллизации гибридных перовскитов из апротонных растворителей

2.5.1 Растворители, применяющихся в синтезе гибридных перовскитов

Кристаллизация гибридных перовскитов из раствора остаётся на сегодняшний день наиболее распространённым методом получения плёнок перовскита высокого качества для создания высокоэффективных солнечных элементов с рекордными значениями КПД. При этом набор растворителей, которые используются для приготовления растворов гибридных перовскитов существенно ограничен, а основные методики изготовления плёнок перовскита включают использование всего трёх растворителей: диметилсульфоксид, диметилформамид и оксолан-2-оне. Значительно ограниченный набор растворителей обусловлен необходимостью растворителя хорошо растворять исходные реагенты (в том числе галогениды свинца), чтобы получать концентрированные растворы прекурсоров.

В качестве параметров, определяющего высокую способность растворителя растворять прекурсоры перовскита, были предложены донорное число (DN) [130] и Майеровский порядок связи (Mayer bond order) [168], которые характеризуют силу растворителя как основания Льюиса и, следовательно, определяют интенсивность взаимодействия с ионом Pb^{2+} (сольватации), являющимся кислотой Льюиса. Однако при этом не учитываются взаимодействия с другими компонентами в растворе. Кроме того, не учитывается такая характеристика как жёсткость/мягкость основания, в результате чего, опираясь только на величину донорного числа, можно было бы ожидать высокую растворимость в спиртах, являющихся сильными основаниями Льюиса, что, однако, не так, поскольку Pb^{2+} – мягкая кислота, а спирты – жёсткие основания. [169]

Более универсальный подход к оценке взаимодействия растворителя с прекурсорами гибридных перовскитов основан на рассмотрении параметров Хансена [170,171]; данная модель была разработана для оценки растворимости полимеров и одним из трёх параметров является интенсивность дисперсионного взаимодействия, что не является актуальным в случае формирования растворов перовскитов. В то же время, в данной модели не учитываются донорно-акцепторные взаимодействия.

В работе [169] был проведён детальный анализ физико-химических параметров растворителей, которые необходимы для приготовления растворов гибридных перовскитов с высокой концентрацией ($>0,5$ М). Авторы работы пришли к выводу, что для описания и прогнозирования поведения растворителей по отношению к гибридным галогеноплюмбатам необходимо и достаточно рассмотрение трёх типов взаимодействия: 1) донорно-акцепторное взаимодействие молекул растворителя с ионом Pb^{2+} (рис. 31 а, розовая рамка), 2) ион-дипольное взаимодействие молекул растворителя с комплексами $[PbX_n]^{2-n}$ (рис. 31 а, зелёная рамка) и

3) взаимодействие молекул растворителя посредством водородных связей с ионами A^+ и X^- (рис. 31 а, чёрная рамка). Параметры, характеризующие данные типы взаимодействия – донорное число (DN), дипольный момент (μ) и Хансеновский параметр водородного связывания ($\delta_{\text{HВ}}$) соответственно.

На основании рассмотрения этих трёх параметров была построена карта растворителей в трёх соответствующих координатах (рис. 31 б) и выделены 4 области растворителей: 1) инертные (синяя область), 2) экстрагирующие органический катион (зелёная область), 3) слабые (жёлтая область) и 4) сильные (красная область) растворители. В частности, было установлено, что к группе сильных растворителей, которые способны растворять более 0,5 М MAPbI_3 , относятся диметилсульфоксид, диметилформамид, оксолан-2-он и N-метилпирролидон (NMP), а граница между слабыми и сильными растворителями находится при параметрах $\mu \approx 4$ Д и $\delta_{\text{HВ}} \approx 5$ (МПа) $^{1/2}$. Известные значения DN, μ и $\delta_{\text{HВ}}$ для сильных растворителей представлены в Таблице 2.

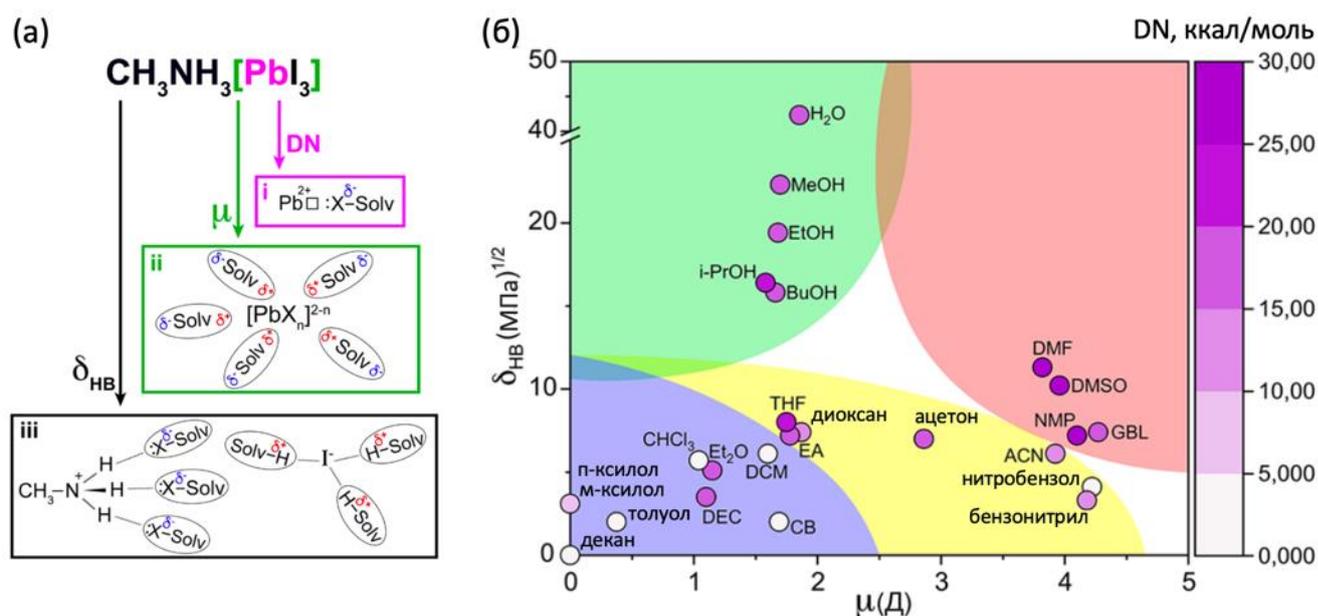


Рисунок 31. а) Типы взаимодействий в растворах гибридных галогеноплюмбатов и б) карта классификации растворителей (цветом отмечены следующие группы растворителей: синий – инертные, зелёный – экстрагирующие органический катион, жёлтый – слабые, красный – сильные растворители). [169]

За редкими исключениями, в подавляющем большинстве работ плёнки гибридных перовскитов получают с использованием одного из следующих трёх растворителей или их смесей: DMSO, DMF и GBL. Существует также несколько работ, в которых в качестве растворителя был опробован NMP [172–174], однако исследования сравнения свойств плёнок, полученных из DMSO, DMF, GBL и NMP, показали, что плёнки, полученные в результате

кристаллизации из NMP демонстрируют более низкий коэффициент поглощения излучения в видимом диапазоне и хуже смачивают поверхность TiO₂, чем DMF и DMSO [173], а устройства на их основе демонстрируют более низкие значения КПД [174].

Циклические эфиры, такие как этиленкарбонат и пропиленкарбонат также обладают высокими значениями донорного числа ($DN(EC) = 14,4$; $DN(PC) = 14,9$) [175], а также дипольного момента ($\mu(EC) = 4,81$; $\mu(PC) = 5,36$) [176] и Хансеновского параметра водородного связывания ($\delta_{нв}(EC) = 12,3$ Д; $\delta_{нв}(PC) = 10,8$ Д) [176], что позволяет данным растворителям образовывать растворы гибридных перовскитов с концентрацией ~ 1 М. Поскольку кристаллизация гибридных перовскитов из данных растворителей приводит к образованию отдельных кристаллитов на поверхности подложки вместо сплошной плёнки, данные растворители не применяются для получения плёнок, однако успешно используются для получения монокристаллов. [130,136]

Таблица 2. Физико-химические параметры растворителей DMSO, DMF и GBL. [169]

Растворитель	Мг (г/моль)	DN	μ , Д	$\delta_{нв}$, (МПа) ^{1/2}
DMSO	78,13	29,8	3,96	10,2
DMF	73,09	26,6	3,82	11,3
GBL	86,09	18,0	4,27	7,4
NMP	99,13	27,3	4,10	7,2
EC	88,06	14,4	4,81	12,3
PC	102,09	14,9	5,36	10,8

Таким образом, для получения гибридных перовскитов путём кристаллизации из раствора подходит небольшое число растворителей, при этом на практике для получения плёнок используется три основных растворителя – диметилсульфоксид, диметилформамид и оксолан-2-он, а также их смеси.

С технологической точки зрения важными параметрами растворителей являются такие физические параметры как температура кипения, давление насыщенных паров, вязкость и др., которые необходимо принимать во внимание при рассмотрении процессов кристаллизации из данных растворителей (Таблица 3).

Таблица 3. Физические параметры растворителей DMSO, DMF и GBL. [177]

Растворитель	Т кипения, °С	Давление насыщенных паров, мм рт.ст. (20 °С)	Плотность, г/мл (25 °С)	Вязкость, мПа·с (25 °С)
DMSO	189	0,42	1,0955	2,0
DMF	153	2,70	0,9445	0,8
GBL	204	1,50	1,124	1,7

2.5.2 Равновесия в растворах гибридных перовскитов в DMSO, DMF и GBL

Из литературы известно [178–180], что в растворах иодоплюмбатов в апротонных растворителях, таких как DMSO, DMF и GBL, в растворе наблюдается ряд приведённых на схеме ниже равновесий (рис. 33):

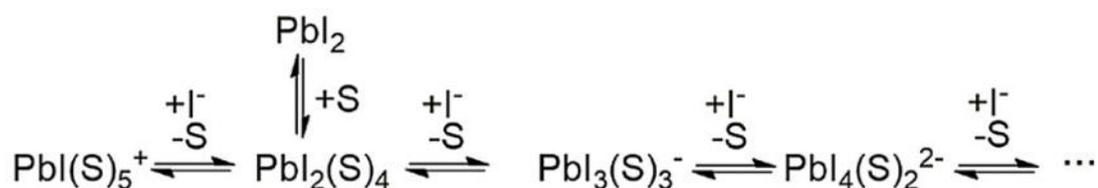


Рисунок 32. Равновесия в растворах иодоплюмбатов в апротонных растворителях, S – молекула растворителя. [178]

Кондуктометрические измерения, проведённые в 1967 г. Ф. Гайзером и М. Беком показали, что как в DMF, так и в DMSO PbI_2 наблюдается диссоциация иодида свинца с образованием ионов PbI^+ и PbI_3^- . В работе [178] с помощью спектроскопии поглощения было показано, что в растворах PbI_2 в DMSO, DMF и GBL присутствуют следующие ионы: PbI(Solv)_5^+ ($\lambda_{\text{max}} = 286$ нм), $\text{PbI}_2(\text{Solv})_4$ ($\lambda_{\text{max}} = 325$ нм), $\text{PbI}_3(\text{Solv})_3^-$ ($\lambda_{\text{max}} = 370$ нм), свидетельствуя о конкуренции между молекулами растворителя и анионами I^- за взаимодействие с Pb^{2+} (рис. 33 а).

В разбавленном растворе PbI_2 в DMSO ($C = 0,5$ мМ) наблюдаются комплексы PbI(Solv)_5^+ , $\text{PbI}_2(\text{Solv})_4$, и $\text{PbI}_3(\text{Solv})_3^-$. В растворе PbI_2 в DMF ($C = 0,5$ мМ) наблюдается увеличение доли комплексов $\text{PbI}_2(\text{Solv})_4$, и PbI(Solv)_3^- в сравнении с DMSO, а в растворе PbI_2 в GBL ($C = 0,5$ мМ) наблюдается ещё большее относительное увеличение доли комплекса PbI_3^- (рис. 33 а), что свидетельствует об уменьшении координирующей способности растворителей в ряду: DMSO > DMF > GBL. [178]

При добавлении стократного избытка ионов I^- (LiI) в раствор PbI_2 в DMSO равновесие сдвигается в сторону образования комплексов с большим содержанием йода (рис. 33 б, сплошная линия), а при повышении концентрации раствора до 1 М край поглощения наблюдается при

490 нм, что может соответствовать поглощению PbI_6^{4-} или полиядерным комплексам вида $(\text{Pb}_2\text{I}_4)_n$, присутствие которых в растворе также предполагается в работах [181] и [182].

В растворах MAPbI_3 с концентрацией 1 М в DMSO, DMF и GBL наблюдается поглощение в диапазоне от 250 нм до 520 нм (рис. 33 в), что свидетельствует о присутствии в растворе $\text{PbI}(\text{Solv})_5^+$, $\text{PbI}_2(\text{Solv})_4$, $\text{PbI}_3(\text{Solv})_3^-$, $\text{PbI}_4(\text{Solv})_2^{2-}$, $\text{PbI}_5(\text{Solv})_3^-$, $\text{PbI}_6(\text{Solv})_4^-$ и полиядерных комплексов $(\text{Pb}_2\text{I}_4)_n$. Установлено, что край поглощения зависит от температуры, смещая в коротковолновую область при нагреве раствора, свидетельствуя об увеличении доли комплексов с большим содержанием йода (рис. 33 г). Также установлено, что равновесия между различными формами в растворе очень сильно зависят от концентрации (рис. 34).

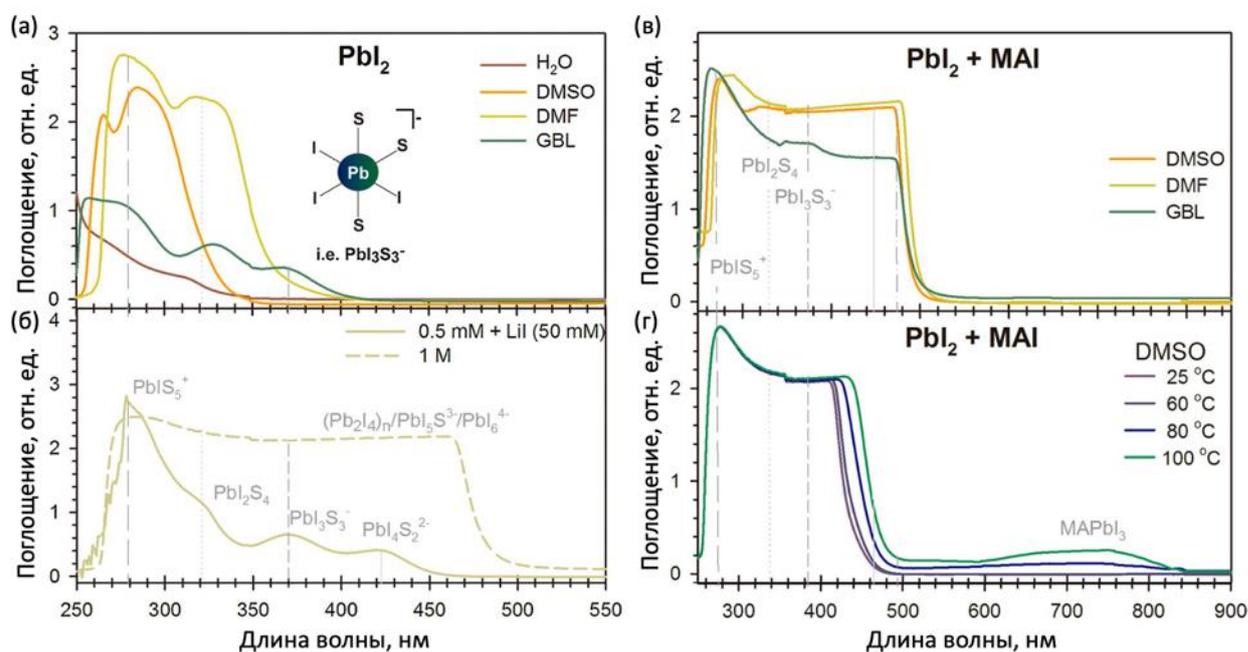


Рисунок 33. Спектры поглощения растворов PbI_2 (а, б) и $\text{MAPbI}_3/\text{MAI}$ (в, г) в DMSO, DMF и GBL. а) 0,05 мМ растворы PbI_2 в DMSO, DMF, GBL и H_2O , б) 1 М раствор PbI_2 и 0,05 мМ раствор PbI_2 с 100-кратным избытком LiI в DMSO, в) 1 М раствор MAPbI_3 в DMSO, DMF, GBL г) 0,05 мМ раствор MAPbI_3 в DMSO при различной температуре. [178]

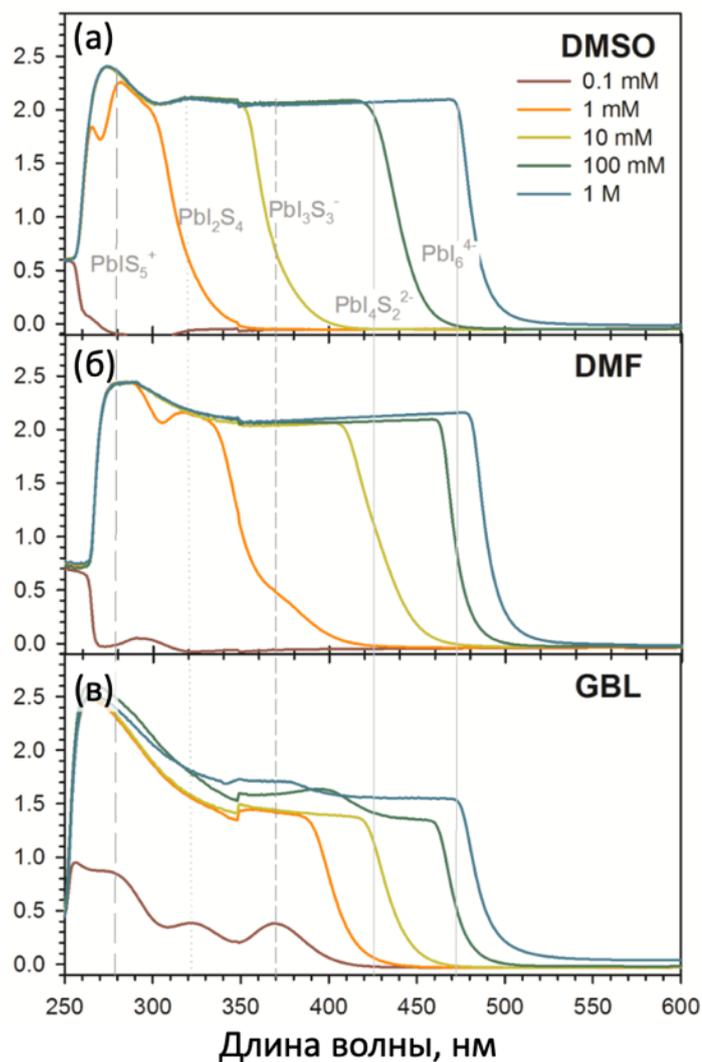


Рисунок 34. Спектры поглощения растворов MAPbI_3 с различной концентрацией в а) DMSO, б) DMF и в) GBL. [178]

В работах [130] и [179] также проведены исследования равновесия между иодоплюмбатными комплексами в разбавленных растворах PbI_2/MAI в DMSO и DMF в зависимости от соотношения PbI_2/MAI (рис. 35), результаты которых согласуются с данными работы [178]. В Таблице 4 приведены значения положения максимумов поглощения для различных иодоплюмбатных комплексов в DMSO, DMF и GBL по данным [178] и [180], а в Таблице 5 приведены рассчитанные константы комплексообразования для различных иодоплюмбатов в DMF [179,180] и DMSO [179].

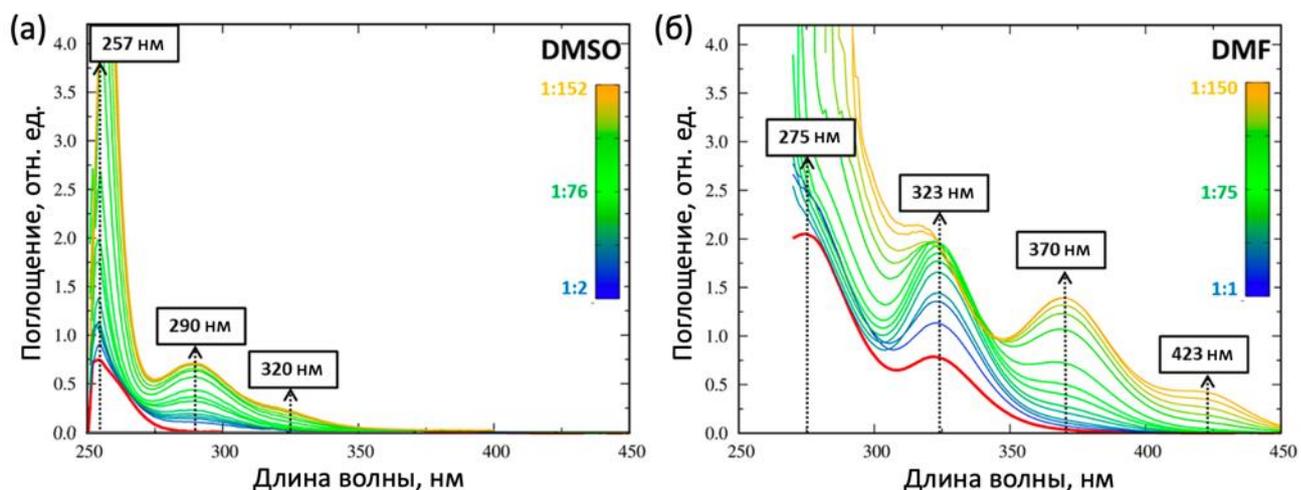


Рисунок 35. Спектры поглощения растворов MAPbI₃ с различной концентрацией в DMSO, DMF и GBL. [179]

Таблица 4. Положения максимумов поглощения различных иодоплюмбатных комплексов в DMSO, DMF и GBL. [179,180]

Вид комплекса	Положение максимума поглощения
PbIS ₅ ⁺	278 – 287 нм
PbI ₂ S ₄	320 – 325 нм
PbI ₃ S ₃ ⁻	370 нм
PbI ₄ S ₂ ²⁻	425 нм
PbI ₅ S ³⁻ / PbI ₆ ⁴⁻ / (Pb ₂ I ₄) _n	450 – 500 нм

Таблица 5. Константы комплексообразования для различных иодоплюмбатных комплексов в DMF [179,180] и DMSO [179].

Реакция комплексообразования	log K (DMSO) [179]	log K (DMF) [179]	log K (DMF) [179,180]
Pb ²⁺ + I ⁻ → PbI ⁺	3,877 ± 0,095	3,443 ± 0,044	
PbI ⁺ + I ⁻ → PbI ₂	3,140 ± 0,017	2,228 ± 0,076	
PbI ₂ + I ⁻ → PbI ₃ ⁻	0,988 ± 0,045	2,050 ± 0,071	1,732
PbI ₃ ⁻ + I ⁻ → PbI ₄ ²⁻	0,719 ± 0,052		0,778

В работе [183], опубликованной в 2015 г, на основании данных динамического рассеяния света (ДРС) и просвечивающей электронной микроскопии показано, что концентрированные растворы MAPbI₃ в DMSO представляют собой коллоидные системы, при этом размер коллоидных частиц зависит от соотношения PbI₂/MAI (рис. 36). Так, например, при соотношении в растворе PbI₂/MAI = 0,5:1 на графике распределения коллоидных частиц по размерам

наблюдается максимум при 740 нм, при соотношении 1:1 размер частиц увеличивается до 1097 нм, а при дальнейшем увеличении количества MAI в растворе размер частиц снижается. При соотношении $\text{PbI}_2/\text{MAI} = 1,5:1$ на кривой распределения наблюдается два максимума при 109 и 740 нм. При соотношениях 2:1 и 2,5:1 размер частиц снижается до 200 нм, а при соотношении 3:1 размер частиц составляет 16,5 нм. К сожалению, на текущий момент данная работа до сих пор является единственным систематическим исследованием коллоидных свойств растворов прекурсоров перовскита и не содержит существенной информации о производителе и чистоте иодида свинца, использовавшегося для экспериментов. Однако отдельные свидетельства присутствия коллоидных частиц в растворах перовскитов имеются также и в других работах [184–188]. Так, например, в работе [187] с помощью ДРС показано, что раствор, содержащий PbI_2 и MACl в эквимольном соотношении в DMF, который перемешивали при 70 °С один час, содержит коллоидные частицы размером 190 нм, а в растворе, который перемешивали при 70 °С 48 часов, размер частиц составляет уже более 500 нм. В работе [188] показана корреляция между размером коллоидных частиц в растворе и концентрацией дефектов в итоговой плёнке перовскита.

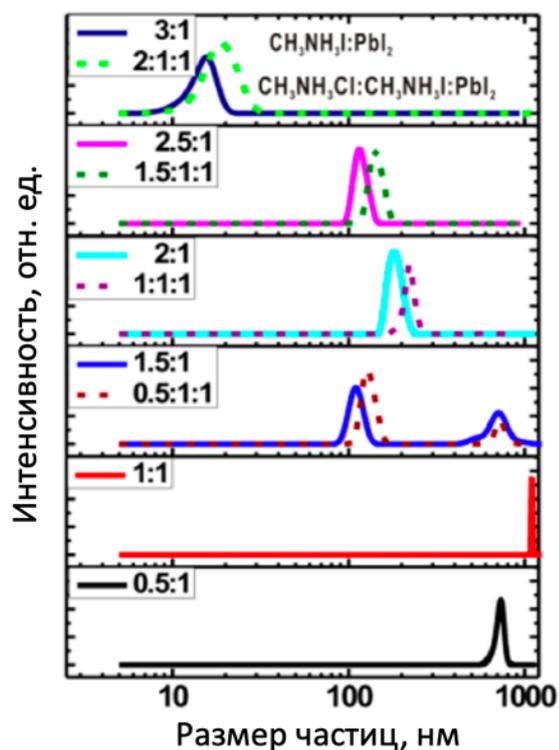


Рисунок 36. Распределение коллоидных частиц по размеру в растворах MAPbI_3 в DMF в зависимости от соотношения реагентов PbI_2/MAI . [183]

Таким образом, на данный момент достаточно хорошо исследованы равновесия в разбавленных растворах MAPbI_3 в DMSO, DMF и GBL, однако в случае концентрированных растворов форма присутствия растворённых веществ и равновесия между ними остаются мало изученными. Кроме того, остаются практически неизученными равновесия в растворах бромоплюмбатов.

2.5.3 Стадии формирования гибридных перовскитов при кристаллизации из DMSO, DMF и GBL

Как уже упоминалось выше (Раздел 2.4.2), основным методом получения плёнок гибридных перовскитов из раствора является антисольвентный метод, при котором на подложку наносится раствор перовскита, подложка приводится во вращение, а затем сверху наносится антисольвент (диэтиловый эфир/хлорбензол/пр.), который инициирует кристаллизацию твёрдой фазы (рис. 37).

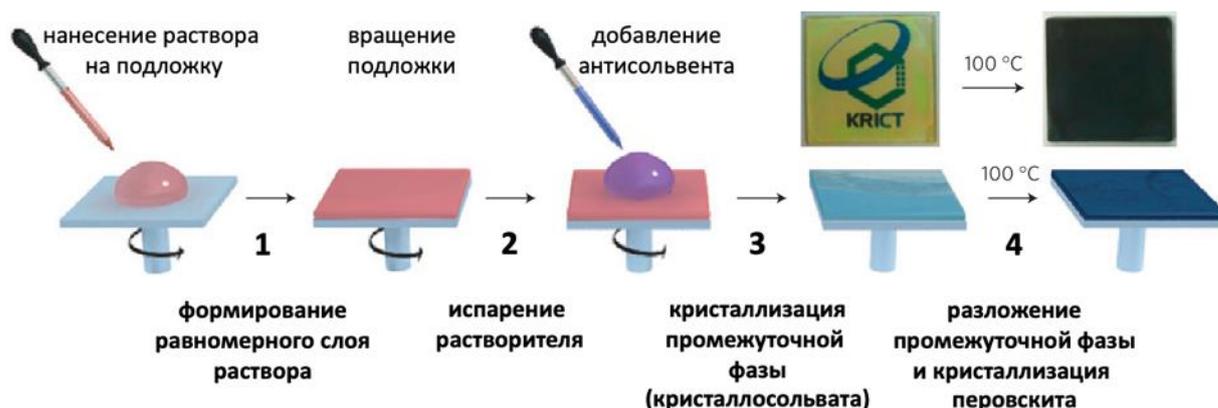


Рисунок 37. Стадии формирования плёнки гибридного перовскита при кристаллизации из раствора. [189]

После нанесения раствора и приведения подложки во вращение (рис. 38) происходит распределение раствора по поверхности подложки (стадия 1) и формирование равномерного тонкого слоя раствора (стадия 2). В работе 2020 г была подробно изучена кинетика процессов, происходящих в плёнке до момента кристаллизации твёрдой фазы с помощью регистрации картин интерференции (рис. 38 а). В частности, было изучено влияние концентрации раствора и скорости вращения на скорость распределения раствора по подложке и толщину итоговой плёнки (рис. 39 б).

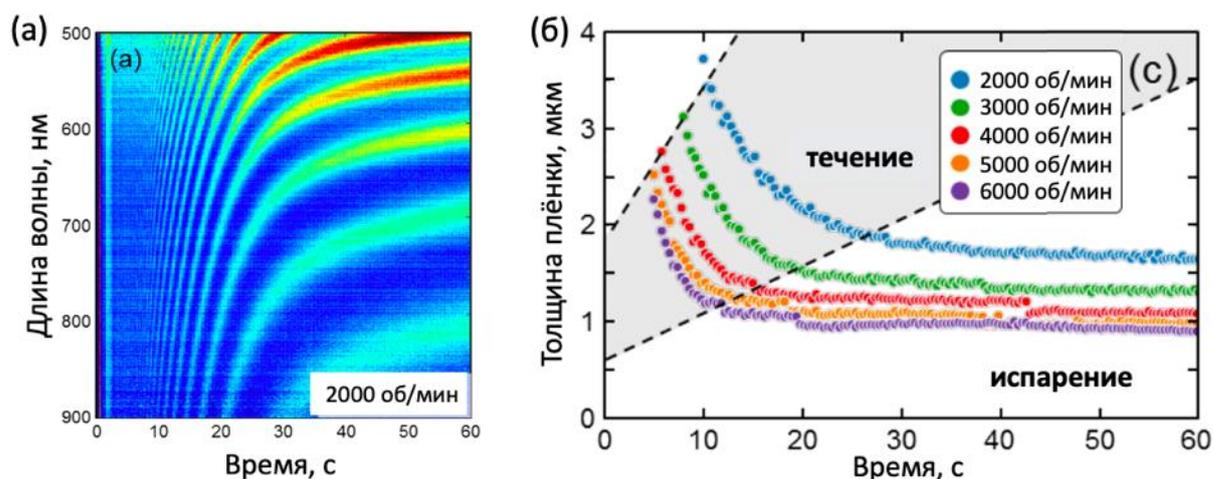
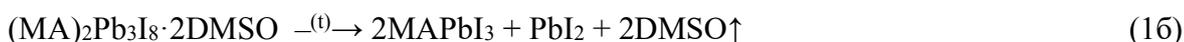
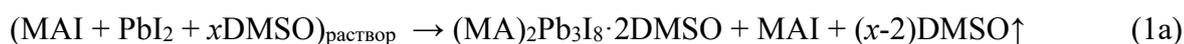


Рисунок 38. а) Карта эволюции картины интерференции во времени в ходе вращения подложки после нанесения на неё раствора, б) изменение толщины плёнки со временем в зависимости от скорости вращения при использовании 1,2 М раствора, содержащего 0,06 М CsI, 0,20 М MAPbBr_3 и 0,98 М FAPbI_3 в смеси DMF/DMSO, взятых в объёмном соотношении 1:4. [189]

Дальнейший процесс связан с формированием твёрдой фазы, которая вне зависимости от того, был добавлен антисольвент, или нет, начинается с кристаллизации промежуточной фазы – кристаллосольвата (стадия 3), состав которой зависит от состава прекурсоров и типа растворителя, а дальнейший отжиг плёнки при температуре ≥ 100 °C приводит к разложению промежуточной фазы и кристаллизации перовскита (стадия 4).

Образование промежуточной фазы MAI-PbI₂-DMSO светло-жёлтого цвета впервые упоминается в работе Санг Ил Сока [190], и некоторое время считалось, что образующаяся при кристаллизации раствора MAPbI_3 из DMSO фаза имеет стехиометрический состав $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMSO}$ [169], поскольку при его термическом разложении происходит образование чистой фазы перовскита MAPbI_3 . Однако в дальнейшем было установлено [45,191], что при кристаллизации раствора образуется кристаллосольват состава $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ и рентгеноаморфный иодид метиламмония MAI (уравнение 1 а), а при дальнейшем прокаливании плёнки кристаллосольват разлагается до перовскита и PbI_2 (уравнение 1 б), который реагирует с MAI и также приводит к образованию перовскита (уравнение 1 в).



В дальнейшем было обнаружено, что при кристаллизации MAPbI_3 из DMF может образовываться кристаллосольват $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ [157] и некоторые другие фазы неизвестного

состава [192,193]. Кроме того, установлено, что при использовании смеси растворителей, содержащих DMSO (DMSO/DMF или DMSO/GBL) в качестве промежуточной фазы всегда образуется кристаллосольват $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMSO$. [194]

Исследование кристаллизации перовскитов смешанного состава, проведённое в 2017 году показало, что в случае кристаллизации растворов перовскита $(FAPbI_3)_x(MAPbBr_3)_{1-x}$ с большой долей формамидиния ($x \geq 0,8$) помимо кристаллосольвата $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMSO$ наблюдается образование новых политипов $FAPbI_3$ (т.н. 4H- и 6H-политипов), имеющих промежуточную кристаллическую структуру между α - $FAPbI_3$ и δ - $FAPbI_3$ (рис. 39 а), при этом присутствие $>3\%$ иодида цезия в растворе подавляет образование политипов $FAPbI_3$ (рис. 39 б) [154]. Полученные данные согласуются с результатами работы 2019 года [195], в которой процесс кристаллизации перовскитов смешаннокатионного и смешанноанионного составов исследовались методом *in-situ* дифракции рентгеновских лучей под скользящим углом (GIWAXS) с использованием синхротронного излучения.

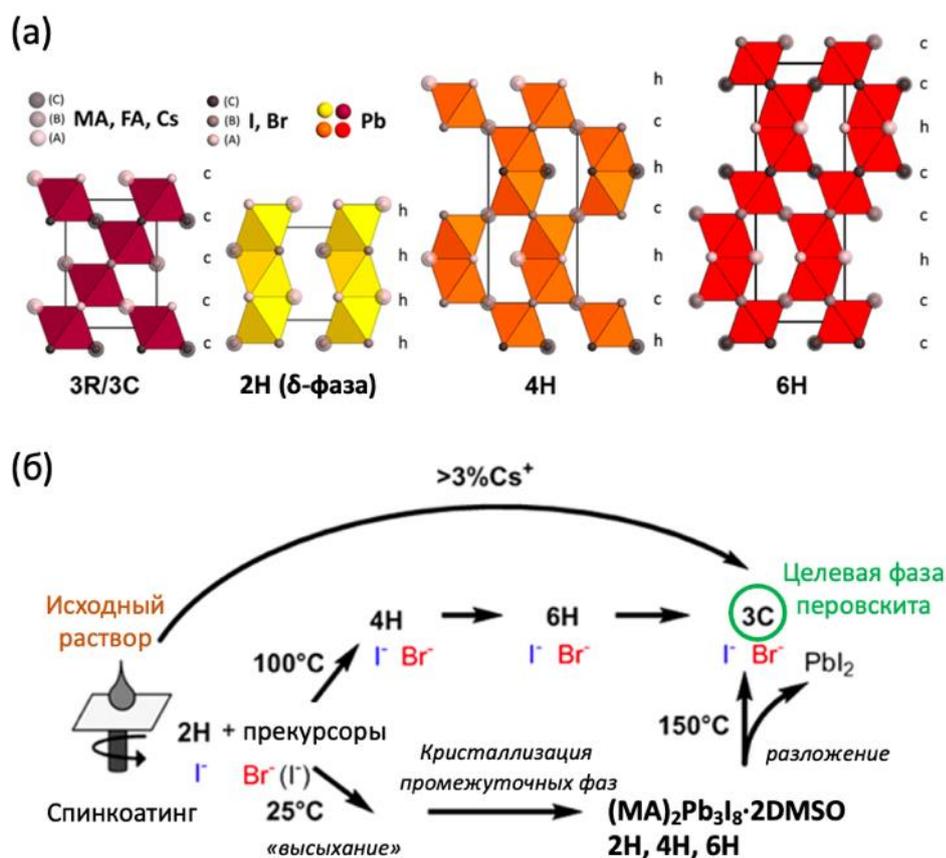


Рисунок 39. а) Кристаллическая структура полиморфных модификаций $FAPbI_3$, б) Схема путей кристаллизации раствора перовскита $(FAPbI_3)_x(MAPbBr_3)_{1-x}$ из смеси растворителей DMSO/DMF (1:4 по объёму). [154]

Таким образом, формирование перовскита является сложным многостадийным процессом, протекающим через образование промежуточных фаз и их последующее разложение, и определяющих морфологию, фазовый состав и оптоэлектронные свойства итоговой плёнки гибридного перовскита. В то же время, несмотря на то, что кристаллизация из растворов является основным методом получения гибридных перовскитов, процесс кристаллизации остаётся мало исследованным, а факторы, приводящие к проблемам воспроизводимости получаемых плёнок перовскита, до конца не изучены и требует дальнейшего исследования [196].

2.5.4 Влияние растворителей на морфологию и функциональные свойства плёнок перовскита

Метод получения перовскита, а также условия его кристаллизации в рамках каждого из применяемых методов существенно влияет на форму и морфологию образующегося материала. В частности, можно выделить следующие виды формы и морфологии гибридных перовскитов: объёмные кристаллы, квантовые точки и наночастицы различной формы [90,92,197–202], нитевидные кристаллы [98–100,109,202–212], пластинчатые кристаллы [102,103], а также плёнки с различной морфологией [77,118,141,144,177,213,214].

В то время как в случае наночастиц гибридных перовскитов разработаны специальные методы коллоидного синтеза, позволяющие получать изолированные частицы различной формы (сферические, полиэдрические, пластинчатые, нитевидные и др.) [90,92,197–201,215], морфология кристаллов в плёнках, получаемых растворными методами, определяется составом раствора и условиями кристаллизации, такими как использование антисольвента для инициации кристаллизации, методика кристаллизация (одностадийная кристаллизация или двухстадийная конверсия).

При нанесении на подложку раствора перовскита методом спин-коатинга в случае использования диметилформамида наблюдается образование игольчатой морфологии (рис. 40 а), что вызвано кристаллизацией аддукта $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ [157,183,216–218]. При использовании оксолан-2-она образуются плёнки с нарушениями сплошности (рис. 40 б), что, вероятно, является следствием плохой смачиваемости подложек данным растворителем [177,219,220]. При использовании диметилсульфоксида образуются сплошные плёнки, однако при этом наблюдается малый размер кристаллитов (рис. 40 в) [177].

Поиски условий, при которых образуются сплошные плёнки перовскитов с большим размером зёрен привели к развитию такой области исследования гибридных перовскитов как растворная инженерия (англ. solvent engineering) [177,221]. Суть данной области исследований

сводится к перебору различных вариантов составов растворителей, а также варьированию состава раствора (соотношения реагентов, введения определённых добавок).

В частности, было показано, что соотношение реагентов в растворе оказывает на морфологию значительное влияние. Так, например, при кристаллизации раствора MAPbI_3 в DMF, содержащего избыток MAI, игольчатые кристаллы не образуются (рис. 40 г, д) [183,222]. Установлено, что добавление антисольвента (хлорбензола, толуола, диэтилового эфира и др. растворителей) позволяет получать из растворов DMSO и DMF/DMSO сплошные плёнки с высокой степенью кристалличности (рис. 40 е) [77,118,141,177]. Кроме того, были предложены методы пост-обработки полученных плёнок, которые позволяют увеличить размеры зёрен перовскита в плёнке и повысить её кристалличность. Так, например, прокаливание плёнок в парах растворителей приводит к увеличению размеров зёрен (рис. 40 ё, ж, з) [177], а наибольший эффект достигается при использовании паров диметилсульфоксида.

В работе [177] было показано, что соотношение DMF/DMSO влияет на морфологию и толщину образующейся плёнки и, как следствие, на КПД итогового солнечного элемента, а в работе [223] было показано, что соотношение $\text{Pb}^{2+}/\text{DMSO}$ влияет также на преимущественную ориентацию кристаллитов MAPbI_3 в итоговой плёнке.

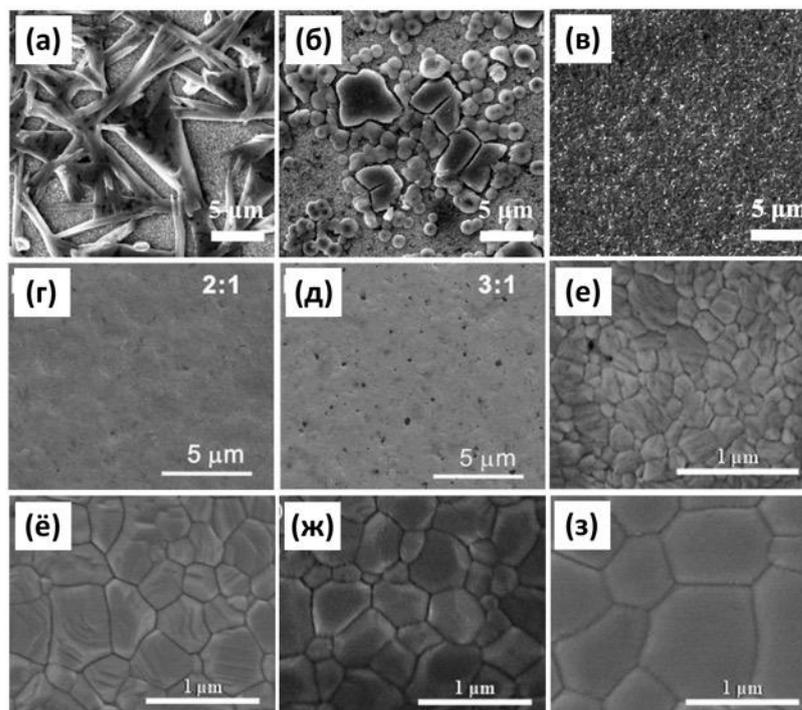


Рисунок 40. Морфология плёнок перовскита, полученных различным образом: а) из раствора MAPbI_3 в DMF, б) из раствора MAPbI_3 в GBL, в) из раствора в DMSO, г) из раствора в DMF при соотношении $\text{MAI}/\text{PbI}_2 = 2:1$, д) из раствора в DMF при соотношении $\text{MAI}/\text{PbI}_2 = 2:1$; е-з) антисольвентным методом из раствора в DMSO при отжиге в различной атмосфере: е) в N_2 , ё) в GBL, ж) в DMF, з) в DMSO. [141,177,183]

Отдельный интерес представляет нитевидная морфология кристаллов гибридных перовскитов, которая была впервые получена в 2015 году [224] путём конверсии плёнки PbI_2 раствором MAI в изопропанол, содержащем 1% DMF. Толщина кристаллов составляла 50 – 200 нм (рис. 41 а). С использованием время-разрешённой фотолюминесценции было установлено, что в плёнках перовскита MAPbI_3 , состоящих из кристаллов с нитевидной морфологией, наблюдается увеличенное время жизни носителей заряда в сравнении с плёнками, состоящими из зёрен перовскита с кубической морфологией.

В работе [225] нитевидные кристаллы перовскита MAPbI_3 получены аналогичным способом (рис. 41 б): методом спин-коатинга на плёнки PbI_2 наносилась смесь изопропанола и DMF в соотношении 9:1 по объёму, при этом размер нитевидных кристаллов увеличивался с понижением скорости вращения подложки и увеличением доли DMF в растворе. Другой метод получения нитевидных кристаллов MAPbI_3 продемонстрирован в работах [226,227], где кристаллы длиной 10 – 15 мкм были получены из раствора MAPbI_3 в диметилформамиде методом слип-коатинга, при котором капля раствора зажимается между двумя предметными стёклами, после чего одно стекло сдвигается относительно другого, что приводит к кристаллизации раствора в тонком слое (рис. 41 в).

Нитевидные кристаллы MAPbI_3 длиной в несколько сотен микрометров также получены из раствора в DMF методом индуцированной испарением самосборки частиц (англ. «evaporation induced self-assembly») [228,229], при котором происходит медленная кристаллизация в тонком слое раствора на расположенной под углом подложке (рис. 41 г). Ещё один метод получения нитевидных кристаллов описан в работе [230], в которой кристаллы получены путём кристаллизации раствора MAPbI_3 в DMF в условиях пространственно-ограниченного роста в микрожидкостных каналах.

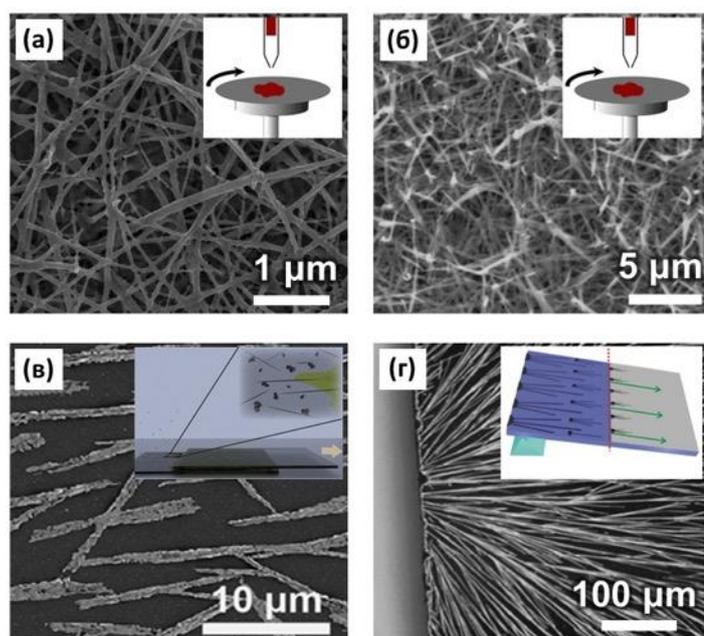


Рисунок 41. Нитевидные кристаллы перовскита, полученные методами спин-коатинга (а,б) [224,225], слип-коатинга (в) [227], индуцированной испарением самосборки (г) [228].

Таким образом, во всех описанных в литературе методах перовскит MAPbI_3 с нитевидной морфологией был получен в ходе кристаллизации из растворов в диметилформамиде или при использовании смеси диметилформамид-изопропанол, однако причина образования нитевидной морфологии авторами данных работ не обсуждается за исключением работы [224], в которой авторы приводят гипотезу, что причиной сильной анизотропии кристаллов может быть селективное травление граней кристаллов MAPbI_3 диметилформамидом в процессе их роста.

2.6 Структура и свойства кристаллосольватов

Как было показано выше (Раздел 2.4), самыми распространенными методами получения плёнок перовскитов являются растворные методы, которые характеризуются формированием промежуточных фаз – кристаллосольватов, определяющих механизм формирования пленок перовскитов с контролируемой морфологией и оптоэлектронными свойствами.

К моменту начала работы автора диссертации в данной области (2016 г) в литературе было описано всего 5 кристаллосольватов, образующиеся в системах $AX - PbX_2$ ($A = MA^+, FA^+$; $X = I^-, Br^-$) с диметилсульфоксидом ($PbI_2 \cdot DMSO$ [45], $PbI_2 \cdot 2DMSO$ [45,231], $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMSO$ [45,191], $(MA)_3PbI_5 \cdot DMSO$ [45] и $PbBr_2 \cdot 2DMSO$ [232]), а также два кристаллосольвата с диметилформамидом ($PbI_2 \cdot DMF$ [45,233] и $MAPbI_3 \cdot DMF$ [157]). В последующие два года были обнаружены ещё два кристаллосольвата с диметилформамидом ($PbBr_2 \cdot DMF$ [234] и $MAPbBr_3 \cdot DMF$ [235], соответственно).

Известны также кристаллосольваты с другими сильными основаниями Льюиса, такими как N-метилпирролидон $PbI_2 \cdot NMP$ [236], пиридин $PbI_2 \cdot 2Py$ [237] и др. (см. раздел 2.6.3). Кроме того, известно два гидрата перовскита $MAPbI_3$ ($MAPbI_3 \cdot H_2O$ [157] и $(MA)_4PbI_6 \cdot 2H_2O$ [238]). Информации о существовании кристаллосольватов с оксолан-2-оном или хотя бы предположений об их существовании в литературе обнаружено не было.

2.6.1 Кристаллосольваты с диметилсульфоксидом

Первое доказательство формирования сольвата в качестве промежуточной фазы при кристаллизации перовскита приводится в статье 2014 года одного из пионеров перовскитной фотовольтаики Санг Ил Сока [190], в которой приведена дифрактограмма промежуточной фазы, образующейся при кристаллизации 0,8 М раствора $MAPb(I_{1-x}Br_x)_3$ ($x = 0,1 - 0,15$) из смеси GBL/DMSO (7:3 по объёму). Структура обнаруженной промежуточной фазы не была установлена, при этом авторы работы указывают, что она отличается от структуры уже известного к тому моменту соединения $PbI_2 \cdot 2DMSO$ [231] и, по-видимому, включает катионы метиламмония.

В 2015 году научная группа из Хьюстонского университета под руководством проф. Ян Яо впервые расшифровала кристаллическую структуру промежуточной фазы [191], установив, что в ходе одностадийного растворного нанесения плёнки перовскита из 1,25 М раствора $MAPbI_3$ из DMSO, а также из смеси DMF/DMSO (3:1 по объёму) после добавления толуола происходит кристаллизация смеси кристаллосольвата $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMSO$ (дифрактограмма которого совпадает с дифрактограммой из работы Санг Ил Сока) и рентгеноаморфного иодида метиламмония (MAI). При дальнейшем прокаливании полученной плёнки фаза

$(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ разлагается и реагирует с MAI, в результате чего образуется однофазная плёнка перовскита MAPbI_3 .

В работе, выполненной в 2016 году научной группой проф. Нанфэн Чжэна из Сямыньского университета [45] подробно исследован фазовый состав плёнок, образующихся как в процессе одностадийного, так и в процессе двухстадийного растворного нанесения перовскита MAPbI_3 и определена кристаллическая структура образующихся фаз. В частности, была независимо установлена кристаллическая структура кристаллосольвата $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$, образующегося в ходе одностадийного метода нанесения перовскита из 1,4 М раствора MAPbI_3 в DMF, содержащего стехиометрическое количество DMSO ($n(\text{MAPbI}_3)/n(\text{DMSO}) = 1:1$) после приливания к плёнке диэтилового эфира. Также показано, что фаза $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ образуется и в ходе двухстадийного метода получения плёнки перовскита при взаимодействии плёнки PbI_2 , предварительно нанесённой на подложку из смеси DMF/DMSO, с раствором MAI в изопропанол. Кроме того, авторы данной работы расшифровали структуры ещё трёх кристаллосольватов с DMSO: $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$, $\text{PbI}_2 \cdot 2\text{DMSO}$, $(\text{MA})_3\text{PbI}_5 \cdot \text{DMSO}$. Кристаллы $\text{PbI}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ были получены путём диффузии паров толуола в раствор PbI_2 в DMSO, кристаллы $\text{PbI}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ – путём выдерживания кристаллов $\text{PbI}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ под вакуумом при 60 °C в течение 24 часов, их дальнейшего растворения в DMF и диффузии паров этанола в полученный раствор, кристаллы $(\text{MA})_3\text{PbI}_5 \cdot \text{DMSO}$ – путём диффузии паров дихлорметана в раствор, содержащий MAI, PbI_2 и DMSO в соотношении 3:1:1 в DMF.

Кристаллическая структура $\text{PbI}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ (рис. 42 а) и $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ (рис. 42 б) представлена цепочечным структурным мотивом из связанных по рёбрам октаэдров (PbX_4O_2). Такие цепи расположены параллельно друг другу и разделены молекулами DMSO, при этом атомы свинца связаны с четырьмя атомами галогена и двумя атомами кислорода. Аналогичное строение имеет структура $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ (рис. 42 в), с тем отличием, что в ней имеются ленты из сдвоенных цепочек рёберно связанных октаэдров. Каждый атом свинца в такой структуре соответственным образом связан с пятью атомами йода и одним атомом кислорода. Выделенные фазы $\text{PbI}_2 \cdot 2\text{DMSO}$, $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ и $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ представляют собой бесцветные игольчатые кристаллы, $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ – игольчатые кристаллы светло-жёлтого цвета, фаза $(\text{MA})_3\text{PbI}_5 \cdot \text{DMSO}$ была получена в виде жёлтых кристаллов неправильной формы.

Структура $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ (рис. 42 г) имеет структурный мотив, представляющий собой ленты $\{\text{Pb}_3\text{I}_8^{2-}\}_\infty$, образованные тремя связанными общими рёбрами октаэдрами PbI_6 и разделённые катионами MA^+ и молекулами DMSO. При этом молекулы DMSO не связаны с атомами свинца, а образуют по две водородные связи с катионами. В отличие от структур $\text{PbI}_2 \cdot 2\text{DMSO}$, $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ и $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$, имеющих ромбическую сингонию, избыточный по метиламмонию кристаллосольват $(\text{MA})_3\text{PbI}_5 \cdot \text{DMSO}$ кристаллизуется в моноклинной

сингонии (рис. 42 д). Кроме того, структура $(MA)_3PbI_5 \cdot DMSO$ отличается вершинным сочленением октаэдров PbI_6 , образующих цепи, разделённые катионами MA^+ и молекулами DMSO. Молекулы DMSO при этом также связаны с катионами метиламмония водородными связями. Подробные кристаллографические сведения рассмотренных структур приведены в Таблице 6.

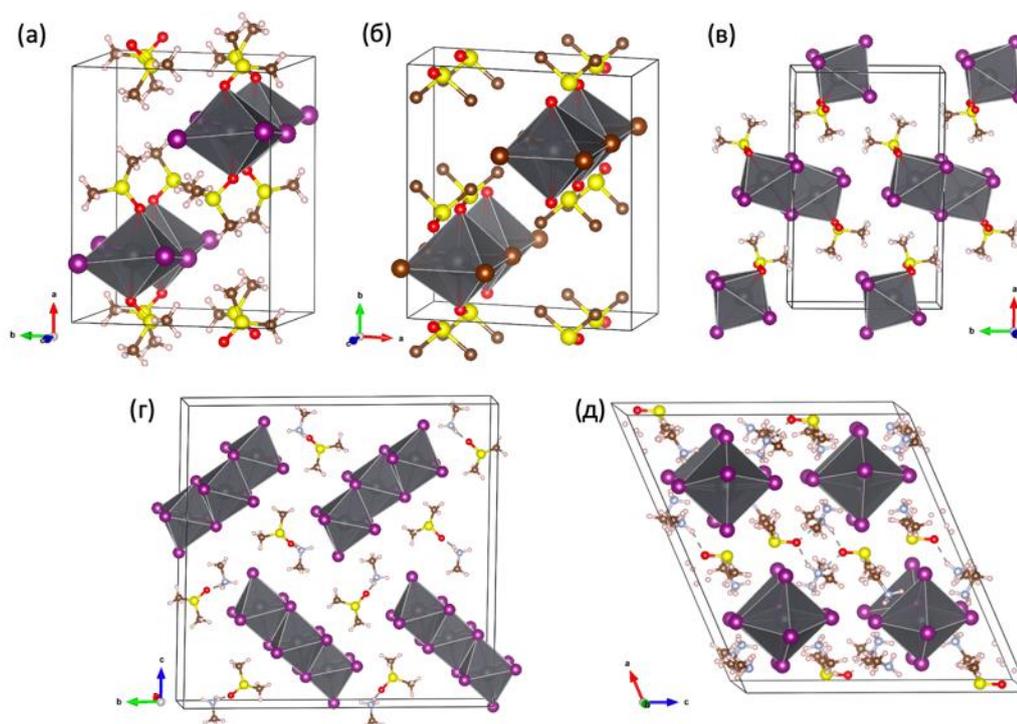


Рисунок 42. Кристаллическая структура кристаллосольватов с DMSO в полиэдрическом представлении: а) $PbI_2 \cdot 2DMSO$, б) $PbI_2 \cdot DMSO$, в) $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMSO$, г) $(MA)_3PbI_5 \cdot DMSO$.

Таблица 6. Параметры кристаллической структуры известных кристаллосольватов с диметилсульфоксидом. [45,232]

Формула	$PbI_2 \cdot 2DMSO$	$PbBr_2 \cdot 2DMSO$	$PbI_2 \cdot DMSO$	$(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMSO$	$(MA)_3PbI_5 \cdot DMSO$
Сингония	ромбическая	ромбическая	ромбическая	ромбическая	моноклинная
Простр. группа	<i>Rscn</i>	<i>Pmmn</i>	<i>Pnam</i>	<i>Pbc2_1</i>	<i>C2/c</i>
a, Å	13,6978(4)	11,093(2)	13,6978(4)	4,6212(6)	20,641(2)
b, Å	10,8575(4)	12,382(3)	10,8575(4)	27,219(7)	12,4157(9)
c, Å	8,7607(3)	4,540(1)	8,7607(3)	26,841(4)	19,0841(19)
α , °	90	90	90	90	90
β , °	90	90	90	90	113,122(12)
γ , °	90	90	90	90	90
V, Å ³	1302,93(7)	623,58(5)	894,6(2)	3376,2(12)	4497,9(8)
Z	4	2	4	4	8
d _{расч.} , г/см ³	3,147	-	4,122	3,658	3,004

По данным термогравиметрического исследования кристаллосольваты $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ и $\text{PbI}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ имеют невысокую термическую стабильность и начинают разлагаться при температурах выше ~ 70 и ~ 90 °С соответственно при нагреве со скоростью 2 К/мин. (рис. 43). [184]

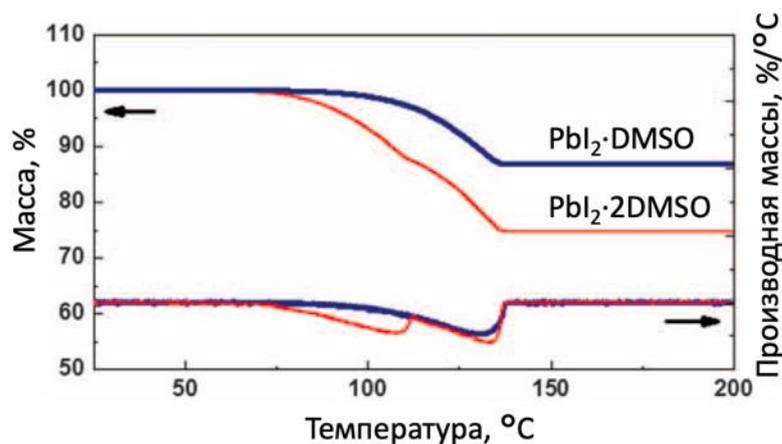


Рисунок 43. Кривые потери массы для кристаллосольватов $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ и $\text{PbI}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ (скорость нагрева: 2 К/мин.). [184]

2.6.2 Кристаллосольваты с диметилформамидом

В отличие от диметилсульфоксида, диметилформамид образует с иодидом свинца только один тип кристаллосольвата, $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMF}$ [45]. Кроме того, известно также о существовании кристаллосольватов $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ [157], $\text{PbBr}_2 \cdot \text{DMF}$ [234] и $\text{MAPbBr}_3 \cdot \text{DMF}$ [235]. Так же, как и в случае кристаллизации перовскита MAPbI_3 из DMSO, при его кристаллизации из DMF наблюдается образование промежуточной фазы, о чём свидетельствует светло-жёлтый цвет продукта кристаллизации [235]. Данные рентгеновской дифракции свидетельствуют о существовании по меньшей мере двух различных кристаллосольватов, образующихся в системе $\text{MAI-PbI}_2\text{-DMF}$ [156,157,192,193,218,239–241], однако в литературе описана структура только одного из них – стехиометрической фазы $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ [157].

Впервые структура кристаллосольвата $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ была определена в научной группе проф. Канадзидиса в 2014 году [157], $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ был выделен в виде светло-жёлтых кристаллов из насыщенного раствора MAPbI_3 в DMF. В работе [240] данный кристаллосольват наблюдался после прикапывания раствора перовскита в DMF к дихлорметану. При этом полученный осадок состоял из смеси трёх фаз: MAPbI_3 , $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMF}$ и $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$. Фаза, демонстрирующая дифракционную картину, которая практически идентична дифракционной картине кристаллосольвата $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$, была обнаружена при кристаллизации избыточных по катиону метиламмония растворов, содержащих прекурсоры, растворённые в DMF в следующих

мольных соотношениях: $\text{MAI}/\text{MACl}/\text{PbI}_2 = 1:1:1$ и $\text{MAI}/\text{PbCl}_2 = 3:1$ [193]. В работе [239] кристаллосольват $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ был получен путём добавления хлорбензола к раствору MAPbI_3 в DMF , а вывод о составе полученной фазы был сделан на основании термогравиметрического анализа.

На основании дифрактограмм, опубликованных в работах [192] и [193], можно сделать вывод, что в них наблюдалось образование кристаллосольвата другого состава, структура которого, однако, не была установлена. В работе [192] данный кристаллосольват в виде светло-жёлтых игольчатых кристаллов был получен путём накапывания на стекло 1 М раствора перовскита MAPbI_3 в DMF и дальнейшего выдерживания полученных образцов при пониженном давлении при температурах от 40 до 80 °С. В исследованных образцах наблюдалась также примесь перовскита, а на основе данных РФЭС было сделано предположение о составе образца ($\text{PbI}_2 \cdot \text{MAI} \cdot 2\text{MA} \cdot \text{DMF}$ или $\text{PbI}_2 \cdot 3\text{MAI} \cdot \text{DMF}$). В работе [193] с помощью время-разрешённой порошковой рентгеновской дифракции наблюдалась аналогичная картина дифракции с образца, полученного при кристаллизации капли 1 М раствора MAPbI_3 в DMF при её нагреве.

Кристаллы $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMF}$ светло-жёлтого цвета были получены в работе [45] путём диффузии паров ацетона в раствор PbI_2 в DMF . В работе [235] бесцветные игольчатые кристаллы $\text{MAPbBr}_3 \cdot \text{DMF}$ были получены путём диффузии паров диэтилового эфира в раствор MAPbBr_3 в DMF при температуре ниже 10 °С.

Структура кристаллов $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMF}$ и $\text{PbBr}_2 \cdot \text{DMF}$ (рис. 44 а,б), так же как и структура $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ (рис. 43 б), имеет ленточный мотив из сдвоенных цепочек сочленённых по граням октаэдров, при этом каждый атом свинца имеет связь с атомом кислорода молекулы диметилформамида.

Структура кристаллосольвата $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ (рис. 44 в) организована аналогичным образом, также имеет ленточный мотив из сдвоенных цепочек октаэдров PbI_6 , однако в данном случае в первой координационной сфере атомов свинца нет связей с молекулами растворителя. В работе [235] сообщается о том, что структура кристаллосольвата $\text{MAPbBr}_3 \cdot \text{DMF}$ предположительно имеет ленточный мотив из сдвоенных цепочек октаэдров PbBr_6 (рис. 44 г), однако в данной работе не приведены полные кристаллографические данные относительно параметров элементарной ячейки и координат атомов в структуре полученных кристаллов.

Подробные кристаллографические сведения рассмотренных структур приведены в Таблице 7.

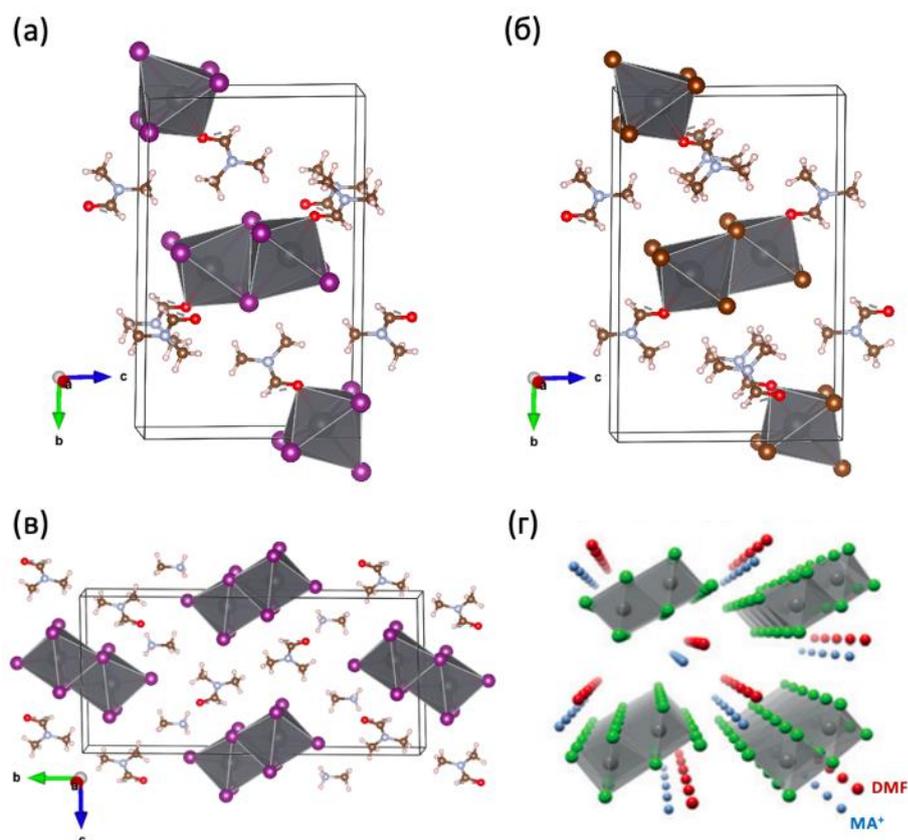


Рисунок 44. Кристаллическая структура кристаллосольватов а) $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMF}$, б) $\text{PbBr}_2 \cdot \text{DMF}$, в) $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ и г) $\text{MAPbBr}_3 \cdot \text{DMF}$.

Таблица 7. Параметры кристаллической структуры известных кристаллосольватов с диметилформамидом [45,157,234,235]. Данные о структуре $\text{MAPbBr}_3 \cdot \text{DMF}$ представлены в источнике [235] частично.

Формула	$\text{PbI}_2 \cdot \text{DMF}$	$\text{PbBr}_2 \cdot \text{DMF}$	$\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$	$\text{MAPbBr}_3 \cdot \text{DMF}$
Сингония	моноклинная	моноклинная	моноклинная	триклинная
Простр. группа	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a, Å	4,53212(12)	4,3483(2)	4,5760(2)	—
b, Å	18,2385(5)	17,6677(12)	25,4930(17)	—
c, Å	11,5566(4)	11,4806(7)	12,2186(6)	—
α , °	90	90	90	—
β , °	92,661(3)	93,576(5)	96,065(4)	—
γ , °	90	90	90	—
V, Å ³	954,23(5)	880,27(9)	1417,39(13)	615,8(2)
Z	4	4	4	2
$d_{\text{расч.}}$, г/см ³	3,718	3,321	3,248	2,977

Термическая стабильность кристаллосольватов $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMF}$ и $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ была исследована методом термогравиметрии в работах [45,233] и [242], соответственно. Было установлено, что оба кристаллосольвата обладают невысокой термической стабильностью: кристаллосольват $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMF}$ разлагается при температуре, превышающей 40°C при скорости нагрева 2 K/мин. (рис. 45 а) [45], а кристаллосольват $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ – при температуре $\sim 60^\circ\text{C}$ при скорости нагрева 10 K/мин. (рис. 45 б) [242].

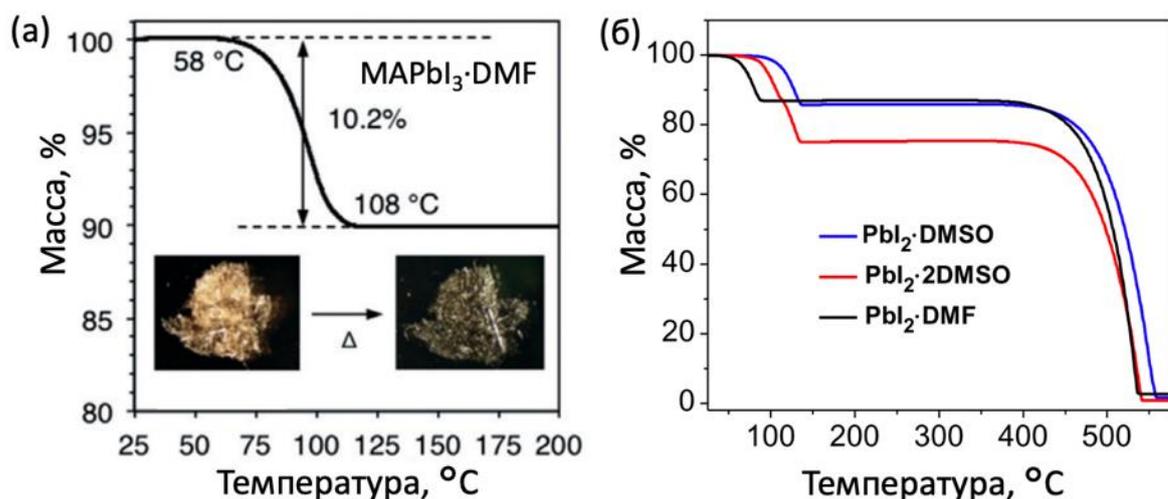


Рисунок 45. Кривые потери массы для кристаллосольватов а) $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ (скорость нагрева: 10 K/мин.) и б) $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMF}$ (чёрная линия, скорость нагрева: 10 K/мин.). [45,242].

Как отмечается в работе [235], кристаллы $\text{MAPbBr}_3 \cdot \text{DMF}$ стабильны при температуре ниже 10°C , однако при нагреве до комнатной температуры данная фаза разлагается с образованием MAPbBr_3 .

2.6.3 Взаимодействие перовскита с другими основаниями Льюиса

В ходе исследований по изучению устойчивости перовскита MAPbI_3 к влажной среде, было обнаружено, что в результате взаимодействия с парами воды перовскит образует два гидрата: $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{MA})_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [46,238,243]. Было установлено, что образование первого гидрата сопровождается частичным сохранением связей Pb-I-Pb и соотношения $\text{MA}^+/\text{Pb}^{2+}$ в структуре (рис. 46 а) и является обратимым (уравнение 2а), в то время как образование второго гидрата сопровождается полной реорганизацией структуры (рис. 46 б) и выделением PbI_2 в виде отдельной фазы (уравнение 2б). При этом оба гидрата представляют собой бесцветные игольчатые кристаллы.



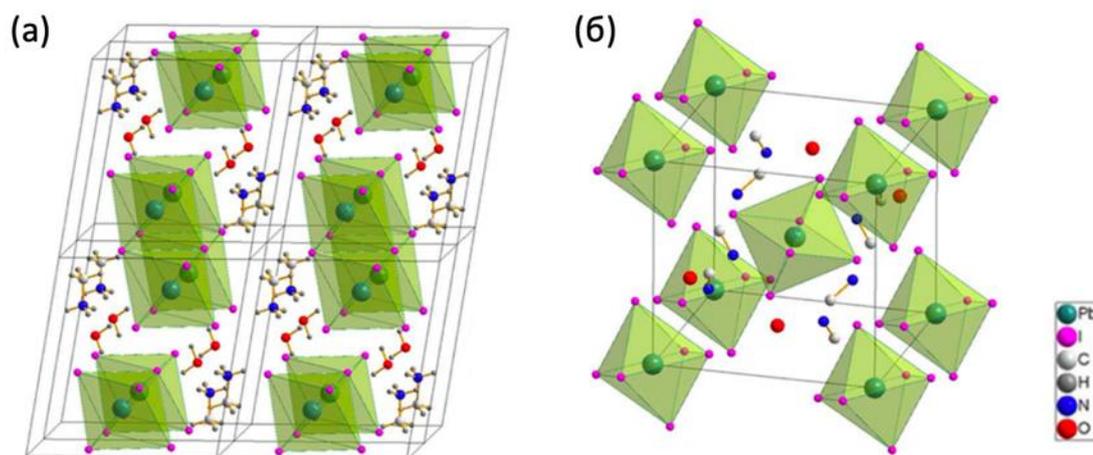


Рисунок 46. Кристаллическая структура гидратов перовскита: $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) и $(\text{MA})_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б). [46]

Обнаружено, что плёнка перовскита MAPbI_3 мгновенно обесцвечивается в парах аммиака [244]. При этом обесцвечивание является обратимым, и плёнка снова становится чёрной через 1-2 секунды после вынесения из паров аммиака. Структура образующейся фазы не была установлена, а в работе [245] предполагается, что при этом образуется фаза $\text{NH}_4\text{PbI}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$.

Ещё одним интересным примером взаимодействия перовскита с основаниями Льюиса является упоминавшаяся выше реакция MAPbI_3 с метиламином. При взаимодействии MAPbI_3 с парами метиламина кристаллы перовскита плавятся и превращаются в прозрачную жидкость, при этом после испарения метиламина остаётся чистый перовскит MAPbI_3 [164]. В работах, опубликованных в 2020 г были установлены кристаллические структуры соединений следующих составов: $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$ [246], $\text{MAPbI}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{NH}_2$ [247] и $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{-NH}_2\text{CH}_3)_2\text{Pb}_2\text{I}_9$ [248]. Кроме того, в литературе также имеются свидетельства существования кристаллосольватов, образующихся при кристаллизации гибридных перовскитов с N-метилпирролидоном [249], этилендиамином [250], тиомочевинной [163] трет-бутилпиридином [250] и гексаметилфосфорамидом [251], однако кристаллическая структура данных соединений пока не была установлена. При этом известны кристаллосольваты иодида свинца с N-метилпирролидоном ($\text{PbI}_2 \cdot \text{NMP}$ [236]), пиридином ($\text{PbI}_2 \cdot 2\text{Py}$ [237]) и этилендиамином ($\text{PbI}_2 \cdot 2\text{EDA}$ [252]).

2.7 Заключение

Таким образом, гибридные перовскиты $APbX_3$ ($A = MA^+, FA^+$; $X = I^-, Br^-$) представляют собой перспективные материалы для фотовольтаики и оптоэлектроники, в частности, для создания солнечных элементов. При этом особый интерес представляют гибридные перовскиты смешанного катионного и смешанного анионного состава. Наиболее распространённым методом получения плёнок гибридных перовскитов являются кристаллизационные растворные методы, в ходе которых перовскит образуется в результате кристаллизации из концентрированных растворов в апротонных растворителях, таких как DMSO, DMF и GBL. Несмотря на то, что солнечные элементы с рекордными значениями КПД были получены с использованием данного метода, реальный механизм процесса кристаллизации до сих пор остаётся очень мало изучен даже для многих популярных и технологически перспективных систем. Известно, что кристаллизация растворов гибридных перовскитов протекает с образованием промежуточных фаз кристаллосольватов, однако многие из них не идентифицированы. Кроме того, неизвестно, каким образом путь кристаллизации и состав образующихся в процессе кристаллизации фаз зависит от состава раствора (в частности, от катионного и анионного состава прекурсоров, их соотношения, а также от типа растворителя), какие фазы могут находиться в равновесии с раствором и как состав промежуточных фаз влияет на морфологию итоговых плёнок. Указанные проблемы, несомненно, требуют своего скорейшего решения для обеспечения развития технологий получения солнечных батарей нового поколения на основе гибридных перовскитов.

3 Экспериментальная часть

3.1 Исходные реактивы

В работе для синтеза образцов и проведения экспериментов использовали только сертифицированные химические реагенты высокой степени чистоты: иодид свинца (сухой, 99,999%; Ланхит, Россия), бромид свинца (сухой, 99,999%; Ланхит, Россия), хлорид свинца (сухой, 99,99%; TCI, Япония), иодид метиламмония (сухой, 99,8%, Dyesol, Австралия), иодид формамидиния (сухой, 99,8%, Dyesol, Австралия), бромид метиламмония (сухой, 99,8%, Dyesol, Австралия), бромид формамидиния (сухой, >99%, Dyesol, Австралия), хлорид метиламмония (сухой, >99%, Dyesol), иодид калия (>99%, Русхим), изопропанол (сухой, 99,5%, Sigma Aldrich, Германия), диметилформамид (сухой, 99,8%, Sigma Aldrich, Германия), диметилсульфоксид (сухой, 99,9%, Sigma Aldrich, Германия), оксолан-2-он (>99%), хлорбензол (сухой, 99,8%, Sigma Aldrich, Германия).

В экспериментах по получению нитевидных кристаллов перовскита вместо некоторых из указанных выше реагентов использовали следующие реагенты: иодид свинца (сухой, 99,99%; TCI, Япония), бромид свинца (сухой, 99,999%; Ланхит, Россия), бромид свинца (сухой, 99,999%; TCI, Япония), диметилформамид (сухой, 99,8%, Sigma Aldrich, Германия), диметилсульфоксид (сухой, 99,9%, Sigma Aldrich, Германия).

3.2 Методы исследования

3.2.1 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре Bruker Advance D8 в геометрии на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения (длина волны $\lambda = 1,54183 \text{ \AA}$) без усредняющего вращения в интервале углов $2\theta = 5 - 60^\circ$ со скоростью 5° в минуту. Исследования методом время-разрешённой рентгеновской дифракции по определению начальных этапов разложения нитевидных кристаллов кристаллосольватов $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$ и $(\text{FA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 4\text{DMF}$ проводили на дифрактометре ARL X'TRA с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения (длина волны $\lambda = 1,54183 \text{ \AA}$) без усредняющего вращения. Дифрактограммы последовательно записывались в геометрии Брегга-Брентано со скоростью сканирования 2° в минуту с интервалом 90 секунд.

Исследования методом время-разрешённой рентгеновской дифракции кристаллизации перовскитов смешанного катионного и анионного составов в тонком слое проводили на дифрактометре Bruker Advance D8 в геометрии на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с

использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения (длина волны $\lambda = 1,54183 \text{ \AA}$) с усредняющим вращением в интервале углов $2\theta = 3 - 35^\circ$ со скоростью 30° в минуту с интервалом $90 - 120$ секунд.

Исследования методом время-разрешённой рентгеновской дифракции термического разложения кристаллосольватов проводили с использованием синхротронного излучения ($\lambda = 0,9699 \text{ \AA}$) накопительного кольца «Сибирь-2» КИСИ на экспериментальной станции «Белок». Для этого растёртый в порошок кристаллосольват закрепляли с помощью апиезона (смеси парафиновых и нафтеновых углеводородов) на нейлоновой петле и размещали на пути пучка синхротронного излучения. Нагрев и термостатирование образца осуществляли с помощью специализированной приставки в токе азота с контролируемой температурой. При вращении образца на 360° с шагом 1° с помощью CCD-детектора Rayonix SX165 регистрировали картину дифракции. Математическую обработку полученных картин дифракции производили с помощью программы Fit2D [253].

3.2.2 Рентгеноструктурный анализ

Монокристаллы кристаллосольватов получали путём испарения растворителя в каплях насыщенного раствора, содержащего прекурсоры PbI_2 и MAI в различных соотношениях в DMF и DMSO (Таблица 7).

Таблица 7. Растворы, из которых были получены монокристаллы кристаллосольватов.

Состав кристаллосольвата	Состав раствора
$(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$	$n(\text{PbI}_2)/n(\text{MAI}) = 3:2$ в DMF (1 M)
$\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$	$n(\text{PbI}_2)/n(\text{MAI}) = 1:1$ в DMF (1 M)
$(\text{MA})_3\text{PbI}_5 \cdot \text{DMF}$	$n(\text{PbI}_2)/n(\text{MAI}) = 1:3$ в DMF (1 M)
$(\text{FA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 4\text{DMF}$	$n(\text{PbI}_2)/n(\text{FAI}) = 3:2$ в DMF (1 M)
$\text{FAPbI}_3 \cdot 2\text{DMF}$	$n(\text{PbI}_2)/n(\text{FAI}) = 1:1$ в DMF (1 M)
$(\text{FA})_5\text{Pb}_2\text{I}_9 \cdot 0,5\text{DMSO}$	$n(\text{PbI}_2)/n(\text{FAI}) = 3:1$ в DMSO (1 M)
$\text{FA}_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{DMSO}$	$n(\text{PbBr}_2)/n(\text{FABr}) = 3:1$ в DMSO (1 M)
$(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{GBL}$	$n(\text{PbI}_2)/n(\text{MAI}) = 1:1$ в GBL (1 M)
$(\text{MA})_8\text{Pb}_{18}\text{I}_{44} \cdot x\text{GBL}$	$n(\text{PbI}_2)/n(\text{MAI}) = 1:1$ в GBL (1 M)
$(\text{MA})_{8-z}\text{Pb}_{18-\delta/2}\text{I}_{44-\delta-z} \cdot y\text{GBL}$	$n(\text{PbI}_2)/n(\text{MAI}) = 3:2$ в GBL (1 M)

Полученные кристаллы закрепляли с помощью апиезона на нейлоновой петле и помещали в установку для съёмки монокристалльной дифракции.

Уточнение кристаллической структуры кристаллосольватов производили с использованием синхротронного излучения ($\lambda = 0,9699 \text{ \AA}$) накопительного кольца «Сибирь-2» КИСИ на экспериментальной станции «Белок». Данные регистрировали при помощи CCD-детектора Rayonix SX165. Индицирование и интегрирование фреймов проводили в программе IMOSFLM пакета CCP4. Масштабирование массива рефлексов и введение поправок, в том числе на поглощение, выполняли с помощью программы SCALA пакета CCP4. Определение сингонии и пространственной группы выполняли в программе XPREP программного пакета SHELX. Расшифровку и уточнение структуры осуществляли с помощью программы XS пакета SHELX.

3.2.3 Растровая электронная микроскопия

Для исследования морфологии полученных образцов использовали растровый электронный микроскоп Carl ZEISS Merlin HR-SEM (ZEISS, Германия), а также растровый электронный микроскоп LEO SUPRA 50VP (ZEISS, Германия). Ускоряющее напряжение составляло 3 – 10 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при увеличениях до 100 000 x при помощи детекторов типа SE2 и InLens.

3.2.4 Оптическая микроскопия

Оптические фотографии кристаллов получали с использованием лабораторного микроскопа Zeiss Axio Lab.A1 с камерой AxioCam ERc 5s (ZEISS, Германия). Фотографии кристаллизации растворов смешанного анионного состава получали в ходе испарения растворителя при комнатной температуре в каплях, располагающихся на предметном стекле, в геометрии на просвет.

3.2.5 Фотолюминесцентная спектроскопия

Спектры фотолюминесценции записывали с использованием спектрофлуориметра Fluorolog 322 с монохроматором (Horiba, Япония). В качестве источника возбуждения использовали ксеноновую лампу мощностью 450 Вт с монохроматором. Длина волны возбуждения составляла 485 нм.

Изображения фотолюминесцентного картирования получали с использованием конфокального лазерного сканирующего микроскопа Leica TCS SP8, с объективом HC PL APO (63x) (Германия). В качестве источника света использовали импульсный лазер с длиной волны 440 нм. Для получения изображения использовали детекторы HyD и HyD SMD. Полученные данные обрабатывали в программе Fiji [254].

3.2.6 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния фиксировали с помощью КР-микроскопа InVia Raman microscope setup (Renishaw, Великобритания) с использованием лазерного источника 514 нм и фильтров нейтральной оптической плотности для юстировки интенсивности возбуждающего излучения в пределах 10 – 100% мощности лазера. В экспериментах использовали длиннофокусный объектив с увеличением 50х для предотвращения контакта объектива с образцом. Время накопления сигнала составляло 30 с.

Для некоторых образцов спектры комбинационного рассеяния регистрировали с использованием КР-спектрометра T64000 LabRAM confocal Raman instrument (Horiba, Япония) с лазерным источником 488 нм и голографическими рефлекторными фильтрами. В экспериментах также использовали длиннофокусный объектив с увеличением 50х при мощности лазера 50%. Время накопления сигнала составляло 10 с.

Все измерения проводили для растворов внутри стеклянных капилляров, чтобы избежать испарения растворителя и обеспечить контроль объёма исследуемого раствора. Юстировку приборов перед измерениями и последующую нормировку спектров образцов проводили с использованием КР-спектров монокристаллического кремния.

3.3 Измерение растворимости

Растворимость соединений MAPbI_3 , FAPbI_3 , MAPbBr_3 и FAPbBr_3 , а также прекурсоров PbI_2 и MAI , взятых в различных соотношениях, определяли для растворителей DMF и DMSO. Для проведения экспериментов навески прекурсоров готовили в герметичном боксе в атмосфере аргона в стеклянных виалах объёмом 4 мл, после чего в инертной атмосфере к ним добавляли небольшое количество сертифицированного растворителя. После этого виалы с навесками выносили из бокса и термостатировали в сушильном шкафу при постоянном перемешивании с помощью магнитного якоря.

В термостатированные виалы с навесками небольшими порциями (по 5-10 мкл) с помощью автоматического дозатора добавляли растворитель. После каждого добавления порции растворителя раствор выдерживали изотермически при перемешивании 30 минут. Если количество осадка визуально уменьшалось, то раствор выдерживали ещё 30 минут. Если количество осадка визуально не уменьшалось, добавляли порцию растворителя и повторяли процедуру до полного исчезновения осадка. Для каждого состава растворимость определяли по двум экспериментам. В случае расхождения полученных значений более, чем на 5%, проводилось дополнительное измерение.

3.4 Построение изотермических сечений фазовых диаграмм

Растворы, полученные в результате определения растворимости прекурсоров PbI_2 и MAI, взятых в различных соотношениях ($\text{PbI}_2/\text{MAI} = 1:10, 1:6, 1:4, 1:3, 1:2, 2:3, 1:1, 3:2, 3:1, 1:8$), а также PbI_2 и MAI, в DMF и DMSO, после охлаждения до комнатной температуры выдерживали в течение нескольких недель, а затем кристаллические осадки исследовали методом рентгенофазового анализа.

На основании данных о растворимости строили кривые ликвидуса на фазовых диаграммах трёхкомпонентных систем MAI – PbI_2 – DMF и MAI – PbI_2 – DMSO. В соответствии с результатами рентгенофазового анализа осадков, находящихся в равновесии с раствором, проводили триангуляции, на фазовую диаграмму наносили границы фазовых областей.

Для определения границ между фазовыми областями в случае сосуществования твёрдых фаз проводили дополнительные эксперименты, в ходе которых кристаллосольваты, $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$, $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$, $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$, а также MAPbI_3 , взятые в различных соотношениях, перетирались в агатовой ступке под слоем нонана (чтобы избежать экстракции DMF и DMSO). Рентгенофазовый анализ полученных после перетирания образцов позволил определить границы областей между твёрдыми фазами в трёхкомпонентных системах MAI – PbI_2 – DMF и MAI – PbI_2 – DMSO.

3.5 Получение нитевидных кристаллов перовскита MAPbI_3

3.5.1 Конверсия кристаллов PbI_2 в нитевидные кристаллы перовскита MAPbI_3

Кристаллы иодида свинца получали путём смешения подкисленных водных растворов KI и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Раствор, содержащий 500 мг нитрата свинца и несколько капель разбавленной уксусной кислоты для предотвращения частичного гидролиза в 85 мл дистиллированной воды нагревали до температуры 90 °C и добавлен к раствору, содержащему 502 мг иодида калия в 85 мл дистиллированной воды, также нагретому до температуры 90 °C. В ходе последующего охлаждения полученного раствора получали анизотропные кристаллы иодида свинца пластинчатой формы, размер которых составлял от нескольких десятков мкм до 1 мм. Раствор декантировали, а кристаллы иодида свинца высушивали на бумажном фильтре.

Полученные кристаллы иодида свинца погружали в 10 мл раствора MAI в изопропанол с добавлением 1 об. % DMF. Для проведения экспериментов при температуре 4 °C стакан с раствором охлаждали при помощи ледяной бани до 4 – 5 °C. Температуру контролировали при помощи ртутного термометра. Подробные условия экспериментов приведены в Таблице 8.

Таблица 8. Условия экспериментов по получению кристаллов перовскита MAPbI_3 на поверхности кристаллов иодида свинца.

№ образца	Концентрация DMF в растворе, об.%	Концентрация MAI, мг/мл	Время выдерживания в растворе, с	Температура раствора, °С
1	1	8	3	25
2	1	8	6	25
3	1	8	15	25
4	1	8	30	25
5	1	8	3	4
6	1	8	15	4
7	1	8	30	4
8	1	8	60	4

3.5.2 Конверсия плёнок PbX_2 ($X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) в нитевидные кристаллы перовскита

Получение плёнок PbX_2 ($X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$)

Плёнки иодида свинца на подложках из стекла и FTO получали методом спин-коатинга (нанесения на вращающуюся подложку). Для этого иодид свинца растворяли в диметилформамиде в концентрации 1 М. Для достижения полного растворения иодида свинца раствор перемешивали в течение 30 минут с использованием магнитной мешалки и тефлонового якоря при температуре 70 °С. Горячий раствор наносили в количестве 50 мкл на подложку размером 15x15 мм, после чего подложка приводилась во вращение со скоростью 2000 об/мин на 20 секунд. Аналогичным методом получали плёнки PbBr_2 и PbCl_2 .

Получение нитевидных кристаллов перовскита MAPbI_3 в различных условиях

Для изучения условий формирования нитевидных кристаллов MAPbI_3 проводили эксперименты по получению плёнок перовскита MAPbI_3 из растворов с различной концентрацией DMF, различной концентрацией MAI, а также различным временем выдерживания плёнок PbI_2 в растворе. В качестве растворителя использовали изопропанол, концентрацию MAI варьировали от 2 до 8 мг/мл, объём раствора составлял 10 мл, время выдерживания плёнки PbI_2 в растворе варьировали от 20 секунд до 30 минут.

Варьирование концентрации DMF

В экспериментах по определению влияния концентрации DMF температуру раствора довели до 4 – 5 °С и контролировали при помощи ртутного термометра, охлаждение стакана с раствором осуществляли при помощи ледяной бани. Концентрация MAI в растворе составляла

8 мг/мл. Время выдерживания плёнки в растворе составляло 20 секунд. После извлечения из раствора плёнки промывали в изопропанолe и быстро сушили в токе аргона при комнатной температуре на воздухе. Концентрация DMF в растворе составляла 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 10, 20 и 30 об. %. В экспериментах, проведённых при комнатной температуре, концентрация MAI в растворе составляла 8 мг/мл, время выдерживания плёнки в растворе составляло 30 минут, а концентрация DMF в растворе составляла 3 и 10 об. %. Подробные условия экспериментов приведены в Таблице 9.

Таблица 9. Условия проведения экспериментов по конверсии плёнок иодида свинца в нитевидные кристаллы перовскита MAPbI_3 .

№ образца	Концентрация DMF в растворе, об.%	Концентрация MAI, мг/мл	Время выдерживания в растворе, с	Температура раствора, °C
1	0,25	8	20	4
2	0,5	8	20	4
3	1	8	20	4
4	2	8	20	4
5	4	8	20	4
6	10	8	20	4
7	20	8	20	4
8	30	8	20	4
9	3	8	1800	25
10	10	8	1800	25

Варьирование концентрации MAI и времени выдерживания плёнок в растворе

Для определения влияния концентрации MAI и времени выдерживания плёнок PbI_2 в растворе проводили три серии экспериментов. Температура составляла 25 – 27 °C, объём раствора – 10 мл. Концентрация MAI в растворе составляла 2, 4, 8, 12 и 16 мг/мл. Время выдерживания плёнки в растворе составляло 3 и 30 минут. Концентрация DMF в растворе составляла 3 об. % и 10 об. %. После извлечения из раствора плёнки промывали в изопропанолe и быстро сушили в токе аргона при комнатной температуре на воздухе. Затем плёнки на 3 минуты помещали на поверхность нагревательной плитки при температуре 90 °C.

В первой серии время выдерживания в растворе составляло 3 мин, концентрация DMF в растворе – 10%. Во второй серии время выдерживания в растворе составляло 30 мин, концентрация DMF в растворе – 10%. В третьей серии время выдерживания в растворе составляло 30 мин, концентрация DMF в растворе – 3%. Условия всех экспериментов приведены в Таблице 10.

Таблица 10. Условия проведения экспериментов по конверсии плёнок иодида свинца в нитевидные кристаллы перовскита MAPbI_3 .

№ образца	Концентрация DMF в растворе, об.%	Концентрация MAI, мг/мл	Время выдерживания в растворе, мин
Серия №1			
1	10	2	3
2	10	4	3
3	10	8	3
4	10	12	3
5	10	16	3
Серия №2			
1	10	2	30
2	10	4	30
3	10	8	30
4	10	12	30
5	10	16	30
Серия №3			
1	3	2	30
2	3	4	30
3	3	8	30
4	3	12	30
5	3	16	30

Получение нитевидных кристаллов перовскита с различным катионным и анионным составом

Для проведения экспериментов по получению плёнок перовскита с различным катионным и анионным составом плёнки PbI_2 , PbBr_2 , PbCl_2 , нанесённые из раствора в диметилформамиде методом спин-коатинга, погружали в растворы MAI, MABr, MACl, FAI, FABr. Для проведения реакций ионного обмена плёнки перовскитов MAPbI_3 , MAPbBr_3 и FAPbI_3 , погружали в растворы MABr, MACl и FABr с концентрацией, соответствующей равному количеству молей MAI в растворе с концентрацией MAI 8 мг/мл. Подробные условия всех экспериментов приведены в Таблице 11.

Таблица 11. Условия экспериментов по получению нитевидных кристаллов перовскита различного состава.

№ образца	Первый реагент	Второй реагент (раствор в изопропанолe)	Концентрация DMF в растворе, об. %	Время выдерживания в растворе	Состав продукта
1	PbI ₂	MAI (8 мг/мл)	10%	30 минут	MAPbI ₃
2	PbI ₂	MAI (8 мг/мл)	3%	90 минут	MAPbI ₃
3	PbI ₂	FAI (8,7 мг/мл)	10%	2 минуты	FAPbI ₃
4	PbI ₂	FAI+MAI (4,3 + 4 мг/мл)	10%	1 минута	FA _x MA _{1-x} PbI ₃
5	PbBr ₂	MABr (5,6 мг/мл)	10%	30 минут	MAPbBr ₃
6	PbCl ₂	MACl (3,4 мг/мл)	10%	30 минут	MAPbCl ₃
7	PbBr ₂	FABr (6,3 мг/мл)	10%	30 минут	FAPbBr ₃
8	PbI ₂	MABr (5,6 мг/мл)	10%	1 минута	MAPbI _x Br _{3-x}
9	PbBr ₂	MAI (8 мг/мл)	10%	1 минута	MAPbI _x Br _{3-x}
10	MAPbI ₃ , небольшие кристаллы	MABr (5,6 мг/мл)	–	30 минут	MAPbBr ₃
11	MAPbI ₃ , крупные кристаллы	MABr (5,6 мг/мл)	–	5 минут	MAPbI _{3-x} Br _x
12	MAPbI ₃ , крупные кристаллы	MABr (5,6 мг/мл)	–	15 минут	MAPbI _{3-x} Br _x
13	MAPbI ₃ , крупные кристаллы	MABr (5,6 мг/мл)	–	30 минут	MAPbI _{3-x} Br _x
14	MAPbI ₃ , крупные кристаллы	MABr (5,6 мг/мл)	–	60 минут	MAPbI _{3-x} Br _x
15	MAPbBr ₃ , крупные кристаллы	MACl (3,4 мг/мл)	–	60 минут	MAPbCl ₃
16	FAPbI ₃ , крупные кристаллы	FABr (6,3 мг/мл)	–	60 минут	FAPbBr ₃
17	PbI ₂	MAI (8 мг/мл)	–	30 минут	MAPbI ₃

3.6 Получение плёнок перовскита MAPbI_3 из оксолан-2-она и диметилформаида

Плёнки перовскита на стеклянных подложках получали из растворов в оксолан-2-оне и диметилформаида методом спин-коатинга. Для этого предметные стёкла, выполняющие роль подложек, предварительно очищали с помощью моющего средства с поверхностно-активными веществами, затем с помощью гидрокарбоната натрия, после этого последовательно обрабатывали в ультразвуковой ванне в изопропанолe и в дистиллированной воде. Перед нанесением на подложки плёнок их дополнительно очищали с помощью УФ-озонового очистителя.

Получение плёнок из оксолан-2-она

В случае плёнок, полученных без использования антисольвента, раствор наносили на подложку, а затем приводили её во вращение со скоростью 2000 об./мин. в течение 30 секунд. Плёнки, полученные с применением антисольвента, наносили при вращении подложки со скоростью 4000 об./мин. в течение 30 секунд, при этом за 15 секунд до окончания вращения на подложку сверху выливали с помощью автоматического дозатора 100 мкл хлорбензола. Все плёнки, за исключением плёнок, полученных из растворов, содержащих избыток MAI, отжигали при 100 °C в течение 30 минут. Плёнки, полученные из раствора, содержащего избыток MAI, подвергали термообработке в течение 30 минут при температуре 150 °C, чтобы удалить избыток MAI.

Для получения плёнок из оксолан-2-она использовали следующие растворы: 1 М раствор MAPbI_3 (25 – 27 °C), 1 М раствора MAPbI_3 , нагретый до 70 °C, 1,25 М раствор MAPbI_3 , содержащий полутораэкратный избыток MAI (25 – 27 °C). При нанесении раствора, нагретого до 70 °C подложку предварительно нагревали до данной температуры.

Получение плёнок из диметилформаида

Плёнки из диметилформаида получали из 1 М растворов, содержащих различное соотношение PbI_2/MAI (3:2, 1:1 и 1:3). Плёнки наносили на подготовленные стеклянные подложки при вращении подложки со скоростью 4000 об./мин. Полученные плёнки отжигали при 150 °C в течение 15 минут.

3.7 Кристаллизация перовскитов смешанного катионного и анионного составов в тонком слое

Для исследования кристаллизации перовскитов смешанного катионного и анионного составов в тонком слое готовили восемь 1 М маточных растворов: $\text{MAPbI}_3/\text{DMF}$, $\text{FAPbI}_3/\text{DMF}$, $\text{MAPbBr}_3/\text{DMF}$, $\text{FAPbBr}_3/\text{DMF}$, $\text{MAPbI}_3/\text{DMSO}$, $\text{FAPbI}_3/\text{DMSO}$, $\text{MAPbBr}_3/\text{DMSO}$, $\text{FAPbBr}_3/\text{DMSO}$. Затем путём смешивания данных растворов в различных соотношениях готовили ещё 9 растворов: $\text{MAPb}(\text{I}_{0,25}\text{Br}_{0,75})_3$, $\text{MAPb}(\text{I}_{0,5}\text{Br}_{0,5})_3$, $\text{MAPb}(\text{I}_{0,75}\text{Br}_{0,25})_3$, $\text{FA}_{0,25}\text{MA}_{0,75}\text{PbI}_3$, $\text{FA}_{0,5}\text{MA}_{0,5}\text{PbI}_3$, $\text{FA}_{0,75}\text{MA}_{0,25}\text{PbI}_3$, $\text{FAPb}(\text{I}_{0,75}\text{Br}_{0,25})_3$, $\text{FAPb}(\text{I}_{0,5}\text{Br}_{0,5})_3$, $\text{FAPb}(\text{I}_{0,25}\text{Br}_{0,75})_3$. Все растворы получали в инертной атмосфере аргона в перчаточном боксе.

Тонкий слой раствора на стеклянных подложках размером $2 \times 2 \text{ см}^2$ формировали методом соскальзывания (англ. slip-coating). Для этого каплю раствора (10 мкл) зажимали между двумя предметными стёклами, а затем одно из стёкол быстро смещали относительно другого, таким образом формируя тонкий равномерный слой на подложке.

4 Результаты и их обсуждение

4.1 Растворимость гибридных перовскитов MAPbI_3 , FAPbI_3 , MAPbBr_3 и FAPbBr_3 в диметилсульфоксиде, диметилформамиде и оксолан-2-оне

С практической точки зрения, одной из важнейших характеристик гибридных перовскитов является их растворимость в апротонных растворителях (см. раздел 2.5.1), определяющая максимальную концентрацию растворов, которые можно использовать для получения материалов на их основе. Несмотря на то, что при растворном получении плёнок гибридных перовскитов используется широкий диапазон температур и составов, в литературе имеются только отрывочные данные о растворимости гибридных перовскитов в DMSO, DMF и GBL, такие как растворимость MAPbBr_3 и FAPbBr_3 в DMF и растворимость MAPbI_3 и FAPbI_3 в GBL [131].

Данные спектроскопии поглощения растворов MAPbI_3 в DMF, DMSO и GBL, подробно представленные в Обзоре литературы (Раздел 2.5.2), а также высокая растворимость MAPbI_3 в этих растворителях свидетельствуют о сложном характере взаимодействия растворителя с растворёнными прекурсорами и наличии большого числа различных моно- и полиядерных иодоплюмбатных комплексов в растворе. В то же время, в литературе до сих пор не представлены данные о температурных зависимостях растворимости перовскитов MAPbI_3 , FAPbI_3 , MAPbBr_3 и FAPbBr_3 в DMSO, а также перовскитов MAPbI_3 и FAPbI_3 в DMF.

На рис. 47 даны зависимости растворимости перовскитов различного состава в DMF и DMSO, которые были определены в рамках настоящей работы (см. Экспериментальную часть).

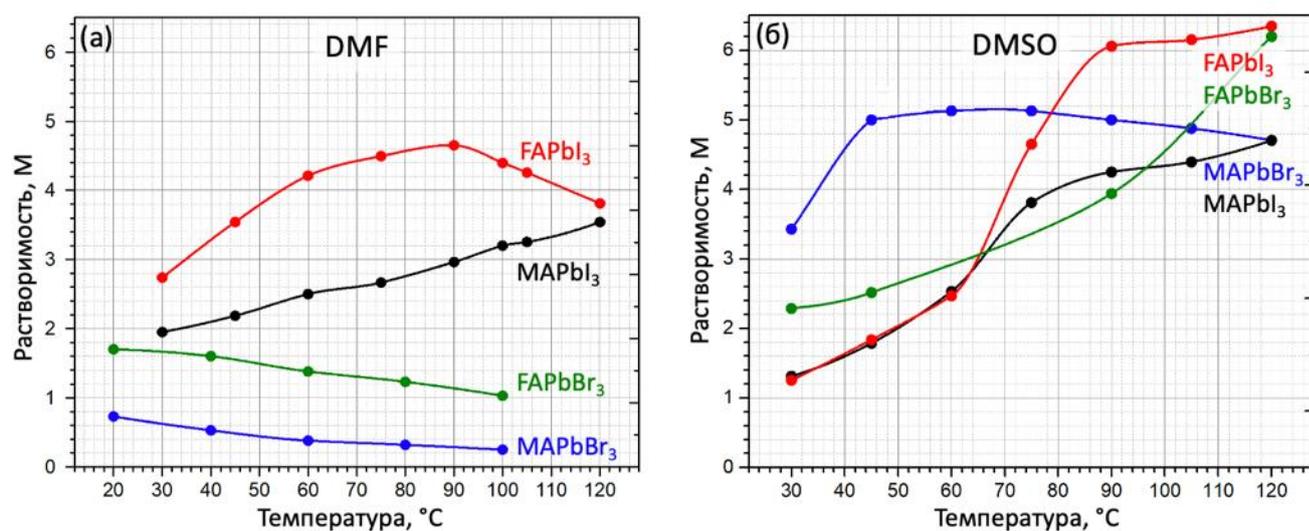


Рисунок 47. Растворимость гибридных перовскитов различного состава в DMF (а) и DMSO (б). Значения растворимости MAPbBr_3 и FAPbBr_3 в DMF взяты из работы [131].

Установлено, что в диапазоне температур 30 – 90 °С растворимость иодидных перовскитов MAPbI_3 и FAPbI_3 в DMF возрастает, в то время как растворимость бромидных перовскитов MAPbBr_3 и FAPbBr_3 понижается (рис. 48 а). При температуре $> 90^\circ\text{C}$ растворимость FAPbI_3 в DMF начинает понижаться. В растворах MAPbI_3 , FAPbI_3 и FAPbBr_3 в DMSO наблюдается рост растворимости на всём диапазоне 30 – 120 °С, а растворимость MAPbBr_3 с ростом температуры сначала возрастает, а затем медленно понижается (рис. 48 б).

Наблюдаемые зависимости характера растворимости от состава раствора могут быть объяснены конкуренцией галогенидных ионов и молекул растворителя за координацию с ионами Pb^{2+} . Так, интенсивность взаимодействия молекул растворителя с Pb^{2+} численно характеризуют донорные числа данных растворителей: $\text{DN}(\text{GBL}) = 18,0$, $\text{DN}(\text{DMF}) = 26,6$, $\text{DN}(\text{DMSO}) = 29,8$. [169]. Аналогичным образом, для характеристики интенсивности взаимодействия галогенидных анионов с Pb^{2+} можно применить донорные числа для I^- , Br^- и Cl^- , определённые в работе [255]: $\text{DN}(\text{I}^-) = 28,9$, $\text{DN}(\text{Br}^-) = 33,7$, $\text{DN}(\text{Cl}^-) = 36,2$. Сравнение значений донорного числа растворителей и галогенидных ионов позволяет выявить закономерность и объяснить тип характера растворимости для растворов перовскитов различного состава (Таблица 12).

Таблица 12. Характер зависимости растворимости гибридных перовскитов в зависимости от состава раствора.

		Возрастание силы взаимодействия $\text{Pb}^{2+} - \text{X}^-$ 				
		Иодиды $\text{DN}(\text{I}^-) = 28,9$		Бромиды $\text{DN}(\text{Br}^-) = 33,7$		Хлориды $\text{DN}(\text{Cl}^-) = 36,2$
		MAPbI_3	FAPbI_3	MAPbBr_3	FAPbBr_3	MAPbCl_3
Возрастание силы взаимодействия $\text{Pb}^{2+} - \text{S}$ 	GBL $\text{DN} = 18,0$	прямая + обратная	обратная	не растворим	не растворим	не растворим
	DMF $\text{DN} = 26,6$	прямая	прямая + обратная	обратная	обратная	обратная (в смеси DMF:DMSO)
	DMSO $\text{DN} = 29,8$	прямая	прямая	прямая + обратная	прямая	

Примечание: S – растворитель, X – галоген, «прямая» – увеличение растворимости с ростом температуры, «обратная» – ретроградный характер растворимости, уменьшение растворимости при повышении температуры.

Среди трёх рассматриваемых в данной работе растворителей GBL имеет наименьшее донорное число ($DN = 18,0$). Такого значения достаточно, чтобы растворять PbI_2 в присутствии анионов Γ и обеспечить растворимость $MAPbI_3$ и $FAPbI_3 > 1,5$ М, однако в конкуренции с бромид-ионами и хлорид-ионами GBL проигрывает, а бромидные и хлоридные перовскиты ($MAPbX_3$ и $FAPbX_3$, $X = Br, Cl$) не растворяются в GBL. Более высокие значения донорного числа Γ ($DN = 28,9$), чем у GBL, приводит к возникновению максимума растворимости в случае $MAPbI_3$, а также ретроградной зависимости растворимости в случае $FAPbI_3$. По-видимому, на кривой растворимости $FAPbI_3$ в GBL также должен наблюдаться максимум растворимости, однако он находится при $T < 20^\circ C$ и смещён относительно максимума растворимости $MAPbI_3$ в GBL ($60^\circ C$) ввиду более высокой стабильности фазы $FAPbI_3$.

Более высокое донорное число растворителя DMF ($DN = 26,6$) позволяет ему конкурировать за координацию с Pb^{2+} не только с иодид-ионами ($DN = 28,9$), но и с бромид-ионами ($DN = 33,7$). В результате DMF способен растворять также и бромидные перовскиты, а в смеси с DMSO – даже хлоридные ($DN(Cl^-) = 36,2$). При этом в случае растворов иодидных перовскитов наблюдается прямая зависимость в растворимости от температуры в случае $MAPbI_3$ и максимум растворимости при $90^\circ C$ в случае $FAPbI_3$, а для растворов бромидных и хлоридных перовскитов зависимость растворимости от температуры обратная.

Наиболее интересная ситуация наблюдается в случае растворов гибридных перовскитов в DMSO ($DN = 29,8$). Для растворов $MAPbI_3$ и $FAPbI_3$ ожидаемо наблюдается рост растворимости с температурой. В случае раствора бромидного перовскита $MAPbBr_3$ наблюдается слабовыраженный максимум при $60 - 75^\circ C$, однако в случае раствора $FAPbBr_3$ наблюдается возрастание растворимости на всём исследованном диапазоне $30 - 120^\circ C$.

4.2 Фазовые равновесия в системах MAI-PbI₂-DMF и MAI-PbI₂-DMSO

4.2.1 Растворимость PbI₂ и MAI в DMF и DMSO

Растворные методы получения гибридных перовскитов продолжают преобладать среди всех прочих методов, применяющихся для создания устройств на их основе, что подчёркивает необходимость исследовать свойства растворов гибридных перовскитов и их прекурсоров в апротонных растворителях, таких как DMSO и DMF, и установить кристаллические фазы, которые могут находиться в равновесии с данными растворами.

Растворимость прекурсоров (PbI₂ и MAI) в зависимости от их соотношения была экспериментально измерена при трёх температурах (30 °C, 60 °C и 90 °C) для трёхкомпонентных систем MAI – PbI₂ – DMF и MAI – PbI₂ – DMSO (рис. 48). Подробное описание методики измерения приведено в Экспериментальной части. Диаграммы с различными мольными отношениями PbI₂/MAI/DMSO и PbI₂/MAI/DMF в насыщенных растворах с различным соотношением PbI₂/MAI приведены в Приложении 1.

В случае тройной системы с DMSO (рис. 48 а) максимум растворимости PbI₂ наблюдается при мольном соотношении PbI₂/MAI = 1:2, что соответствует образованию полигалогенидных комплексов PbI₄²⁻ (PbI₄(DMSO)₂²⁻, если учитывать молекулы растворителя, входящие во внутреннюю координационную сферу [178]), и формированию минимального количества частиц в растворе, которые необходимо сольватировать молекулами DMSO. Для сохранения минимального числа частиц в растворе при увеличении доли MAI в растворе (PbI₂/MAI < 1:2) необходимо формирование комплексов с большим зарядом, что является энергетически невыгодным, поэтому растворимость в таком случае снижается. Кроме того, сольватация дополнительного количества катионов MA⁺ требует большего числа молекул растворителя. При увеличении доли PbI₂ (PbI₂/MAI > 1:2) растворимость также снижается, поскольку в данном случае формируются комплексы с меньшим числом лигандов I⁻ и для сольватации комплексов свинца требуется большее число молекул DMSO.

При 30 °C растворимость PbI₂ в DMSO составляет S = 1,05 M, что соответствует мольному соотношению PbI₂/DMSO = 7/93, то есть 13 молекулам DMSO на одну частицу PbI₂. В точке максимальной растворимости PbI₂ при 30 °C (PbI₂/MAI = 1:2, S = 2,85 M) на один ион Pb²⁺ в среднем приходится менее 5 молекул DMSO.

При повышении температуры характер кривой растворимости не меняется, сохраняя максимум при PbI₂/MAI = 1:2, однако он становится менее выражен и при 90 °C по величине сравним с растворимостью при соотношениях PbI₂/MAI = 3:1 и 1:1. При такой высокой концентрации (≈4,3 M) на один ион Pb²⁺ приходится всего 3,3 молекулы растворителя.

В случае раствора в DMF (рис. 48 б) наблюдается более сложный характер зависимости растворимости от состава с двумя максимумами при $\text{PbI}_2/\text{MAI} = 1:4$ и при $\text{PbI}_2/\text{MAI} = 3:2$. При 30°C первый максимум не выражен и в окрестности составов $\text{PbI}_2/\text{MAI} = 1:3$ наблюдается растворимость $1,6\text{ M}$, а при $\text{PbI}_2/\text{MAI} = 3:2$ растворимость составляет $2,1\text{ M}$. С ростом температуры первый максимум возрастает и при 60°C приблизительно равен по величине второму ($S = 2,7\text{ M}$), а при 90°C становится резко выраженным ($S = 4,8\text{ M}$), что соответствует $2,6$ молекулам DMF на один ион Pb^{2+} . Значение растворимости во втором максимуме при $\text{PbI}_2/\text{MAI} = 3:2$ достигает при 90°C величины $3,1\text{ M}$.

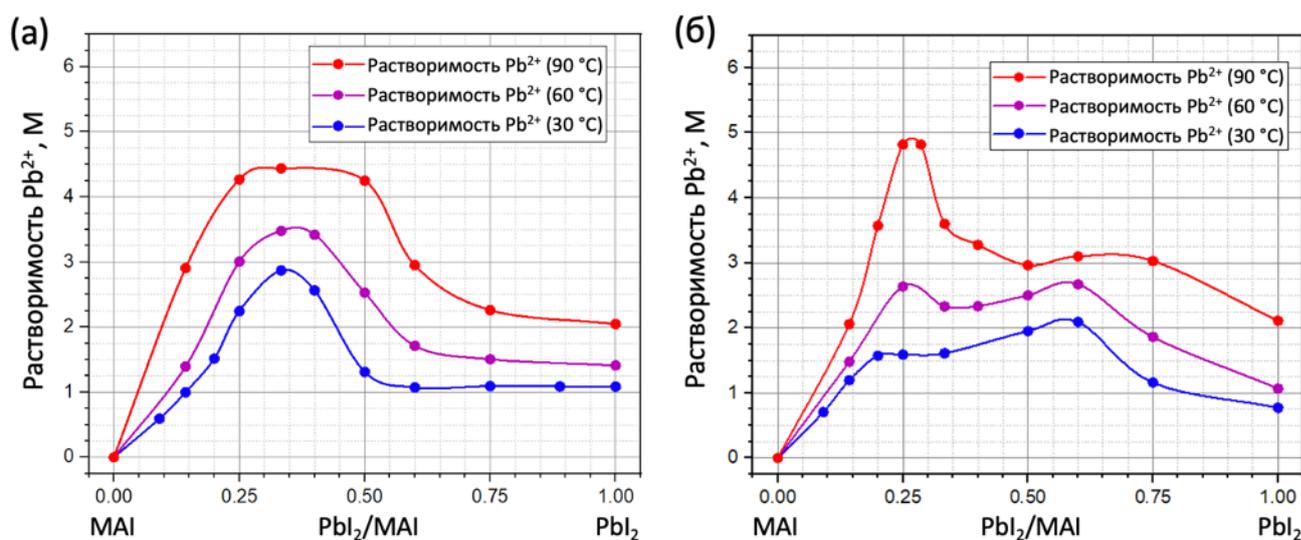


Рисунок 48. Растворимость PbI_2 в зависимости от соотношения PbI_2/MAI в растворе в DMSO (а) и DMF (б).

Наличие двух максимумов растворимости в DMF может быть объяснено следующими обстоятельствами. Соотношение $\text{PbI}_2/\text{MAI} = 1:3$ может соответствовать стехиометрии комплекса PbI_5^{3-} . С учётом молекул растворителя данный комплекс следует рассматривать как $\text{PbI}_5(\text{DMF})^{3-}$, предполагая расположение одной молекулы DMF и 5 анионов I^- во внутренней координационной сфере для образования стабильного для свинца КЧ = 6 [178]. Несмотря на относительно высокий заряд такого комплекса, его образование в растворе DMF может являться предпочтительным, поскольку данный растворитель обладает меньшей координирующей способностью, чем DMSO, а значит, лиганд I^- выигрывает конкуренцию с молекулами DMF за координацию к Pb^{2+} , в то время как в случае с DMSO конкуренцию выигрывают молекулы растворителя и предпочтительным оказывается образование комплексов PbI_4^{2-} ($\text{PbI}_4(\text{DMSO})_2^{2-}$). Более низкая координирующая способность DMF также может приводить к тому, что при соотношении $\text{PbI}_2/\text{MAI} = 3:2$ будут образовываться полиядерные комплексы $\text{Pb}_3\text{I}_8^{2-}$, существование которых предполагается в работах [178], [181] и [182] на основании данных спектроскопии поглощения и люминесценции. В частности, при равных концентрациях в

растворе MAPbI_3 в DMF край поглощения смещён в сторону больших длин волн по сравнению с раствором MAPbI_3 в DMSO, в область, где предположительно наблюдается поглощение именно полиядерных комплексов [178].

4.2.2 Изотермические сечения фазовых диаграмм трёхкомпонентных систем MAI – PbI_2 – DMF и MAI – PbI_2 – DMSO

В результате анализа состава фаз, находящихся в равновесии с насыщенными растворами при заданных температурах построены изотермические сечения фазовых диаграмм трёхкомпонентных систем MAI – PbI_2 – DMF (рис. 49 а) и MAI – PbI_2 – DMSO (рис. 49 б) при 1 атм. и насыщенном давлении паров растворителей.

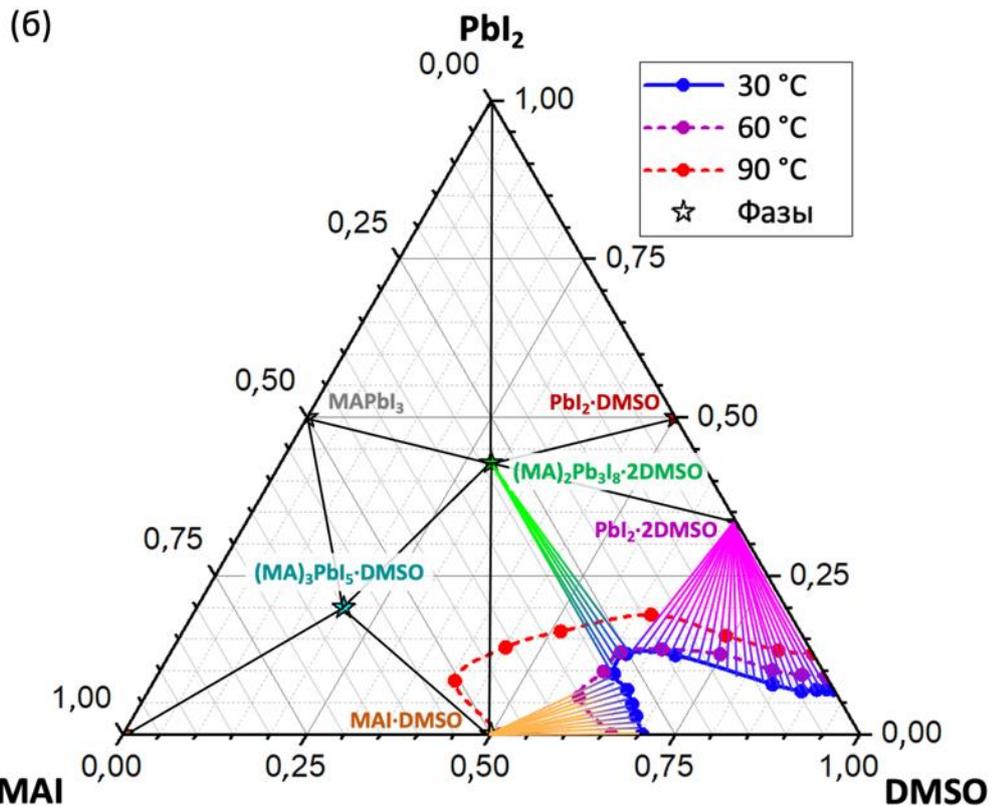
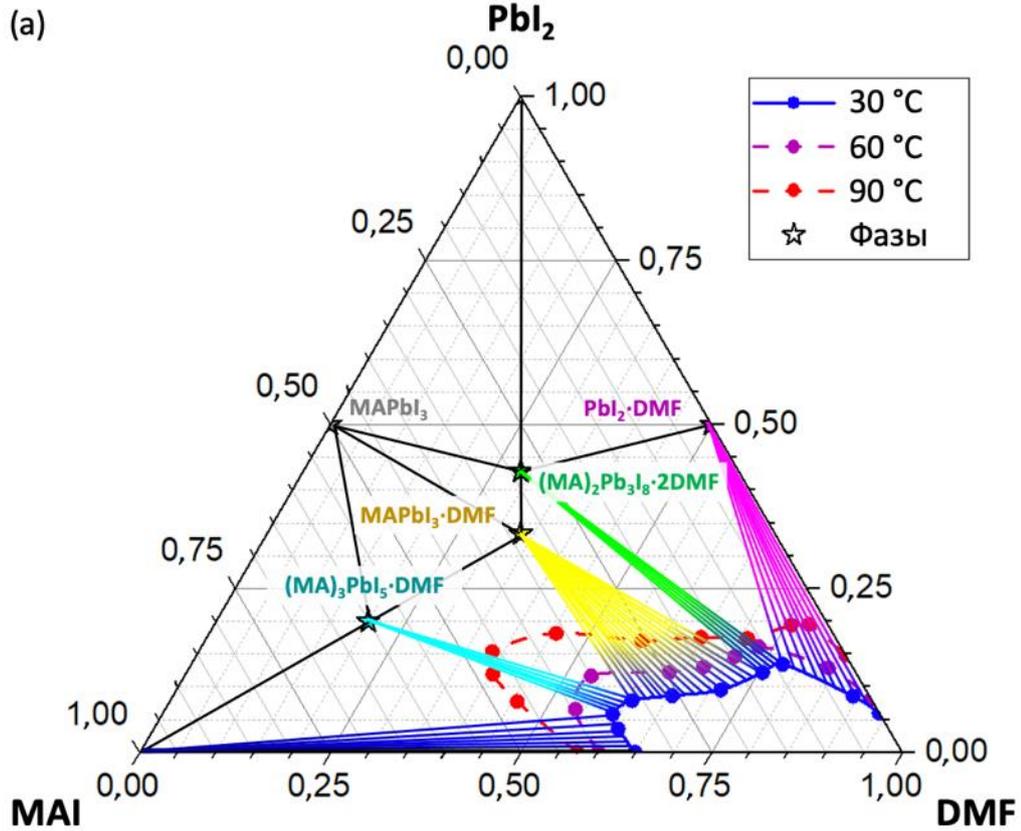


Рисунок 49. Изотермические сечения фазовых диаграмм трёхкомпонентных систем MAI – PbI₂ – DMF (а) и MAI – PbI₂ – DMSO (б) при 30 °C. Звёздочками отмечены наблюдаемые в системах фазы, пунктирными линиями отмечены линии ликвидуса при 60 °C и 90 °C.

Изотермическое сечение трёхкомпонентной фазовой диаграммы при 30 °С содержит 8 фаз: MAI, PbI₂, DMF, а также перовскит MAPbI₃ и 4 кристаллосольвата ((MA)₃PbI₅·DMF, MAPbI₃·DMF, (MA)₂Pb₃I₈·2DMF, PbI₂·DMF), два из которых ((MA)₃PbI₅·DMF и (MA)₂Pb₂I₆·2DMF) обнаружены впервые. Важно отметить, что перовскит MAPbI₃ не сосуществует с жидкой фазой. Вместо этого на диаграмме наблюдаются 4 эвтонические точки, а раствор (жидкая фаза) может находиться в равновесии с одной из следующих пяти твёрдых фаз: MAI, (MA)₃PbI₅·DMF, MAPbI₃·DMF, (MA)₂Pb₃I₈·2DMF, PbI₂·DMF в зависимости от соотношения $r = \text{PbI}_2/\text{MAI}$ (указаны в порядке возрастания PbI₂/MAI в растворе).

При 30 °С фаза MAI присутствует в равновесии с раствором при $r = 0 \div 0,15$. При $r = 0,15 \div 0,2$ в равновесии с раствором находится фаза (MA)₃PbI₅·DMF. Фаза MAPbI₃·DMF присутствует в равновесии с раствором в широком диапазоне составов $r = 0,2 \div 0,5$, а при относительно узком диапазоне составов $r = 0,5 \div 0,6$ равновесной с раствором оказывается фаза (MA)₂Pb₃I₈·2DMF. При $r = 0,6 \div 1,0$ в равновесии с раствором находится фаза кристаллосольвата PbI₂·DMF.

Таким образом, в равновесных условиях в процессе кристаллизации раствора MAPbI₃ в DMF со стехиометрическим соотношением прекурсоров при испарении чистого растворителя состав системы переходит из области жидкой фазы в двухфазную область существования раствора с кристаллосольватом MAPbI₃·DMF, который является конечным продуктом кристаллизации при изотермическом испарении растворителя. При дальнейшем нагреве фазы MAPbI₃·DMF растворитель покидает структуру кристаллосольвата образуется чистая фаза перовскита MAPbI₃.

Изотермическое сечение трёхкомпонентной фазовой диаграммы MAI – PbI₂ – DMSO при 30 °С содержит 9 фаз: MAI, PbI₂, DMSO, перовскит MAPbI₃ и 5 кристаллосольватов (MAI·DMSO, (MA)₃PbI₅·DMSO, (MA)₂Pb₃I₈·2DMSO, PbI₂·DMSO, PbI₂·2DMSO), включая обнаруженную впервые фазу кристаллосольвата MAI·DMSO.

В сравнении с изотермическим сечением фазовой диаграммы MAI – PbI₂ – DMF, изотермическое сечение фазовой диаграммы MAI – PbI₂ – DMSO имеет несколько существенных отличий. На ней отсутствует фаза состава (MA)₂Pb₂I₆·2DMSO, а также присутствует два типа кристаллосольвата иодида свинца (PbI₂·DMSO и PbI₂·2DMSO), один из которых не находится в равновесии с раствором. Кроме того, на данной фазовой диаграмме присутствует кристаллосольват иодида метиламмония (MAI·DMSO), а метиламмоний-избыточная фаза (MA)₃PbI₅·DMSO не сосуществует с раствором. Таким образом, в зависимости от состава раствора в равновесии с ним могут находиться всего три фазы: (MA)₂Pb₃I₈·2DMSO, MAI·DMSO и PbI₂·2DMSO.

Поскольку фаза состава $(MA)_2Pb_2I_6 \cdot 2DMSO$ не существует, путь кристаллизации $MAPbI_3$ из стехиометрического раствора в этом случае пересекает 6 областей на фазовой диаграмме, начиная с образования фазы $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMSO$ и представляет собой достаточно сложный процесс. В частности, линия, соединяющая фазы DMSO и $MAPbI_3$ пересекает несколько двухфазных и трёхфазных полей, а при изотермическом испарении растворителя образуются три твёрдые фазы, а их дальнейший нагрев приведёт к неоднородному составу получаемого в результате такого процесса материала.

При увеличении температуры растворимость PbI_2 и MAI в DMF и DMSO увеличивается, а поля на фазовой диаграмме, соответствующие жидкой фазе раствора, расширяются. Так, например, в случае трёхкомпонентной системы MAI – PbI_2 – DMF площадь такого поля увеличивается в полтора раза при повышении температуры от 30 до 60 °C и ещё в полтора раза при повышении температуры от 60 до 90 °C. В случае трёхкомпонентной системы MAI – PbI_2 – DMSO при возрастании температуры от 30 до 60 °C площадь области, соответствующей жидкой фазе на фазовой диаграмме, увеличивается всего в 1,1 раза, однако при повышении температуры от 60 до 90 °C возрастает в 2 раза, значительно расширяясь в направлении составов с большой долей компонента MAI. Рассматривая изменения фазовой диаграммы при повышении температуры, важно отметить, что фаза $MAPbI_3$ не наблюдалась в равновесии с насыщенными растворами в DMF и DMSO ни при 60 °C, ни при 90 °C, свидетельствуя о довольно высокой стабильности фаз кристаллосольватов в растворах.

При кристаллизации растворов, содержащих $MABr$ и $PbBr_2$ в DMF и DMSO, при комнатной температуре независимо от соотношения реагентов $PbBr_2/MABr$ в растворе (в диапазоне от 1:3 до 3:1) продуктами кристаллизации являются только исходные реагенты ($MABr$, $PbBr_2$) и перовскит $MAPbBr_3$. Отсутствие кристаллосольватов в случае бромидных систем может быть объяснено более высокой термодинамической стабильности перовскита $MAPbBr_3$ в сравнении с перовскитом $MAPbI_3$ [256], что приводит к его кристаллизации, а не формированию фаз кристаллосольватов.

4.2.3 Термическая стабильность кристаллосольватов $(MA)_3PbI_5 \cdot DMF$, $MAPbI_3 \cdot DMF$ и $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMF$

В большинстве случаев плёнки гибридных перовскитов, нанесенные из растворов, на последней стадии подвергаются термической обработке для получения материалов с требуемыми свойствами [118,257], термическая стабильность промежуточных соединений, а также фазовый состав продуктов, образующихся при их термическом разложении, имеют принципиальное значение для развития растворных методов получения гибридных перовскитов.

Изучение относительной термической стабильности полученных кристаллосольватов с DMF и определение продуктов их термического разложения были проведены путём ступенчатого нагрева растёртых в порошок кристаллов, закреплённых на вращающейся нейлоновой петле, и записи картины дифракции в процессе нагрева образцов. Рентгенофазовый анализ образцов показал, что при разложении кристаллосольвата $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMF$ образуются перовскит $MAPbI_3$ и PbI_2 (рис. 50 а), при разложении кристаллосольвата $MAPbI_3 \cdot DMF$ образуется фаза перовскита $MAPbI_3$ (рис. 50 б). При разложении кристаллосольвата $(MA)_3PbI_5 \cdot DMF$ наблюдается образование перовскита $MAPbI_3$, однако на дифрактограммах присутствуют также рефлексы, относящиеся к неизвестной фазе (фазам) (рис. 50 в). Из полученных данных можно сделать вывод о том, что наиболее устойчивым кристаллосольватом с DMF является фаза $(MA)_3PbI_5 \cdot DMF$, а наименее устойчивым – фаза $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMF$.

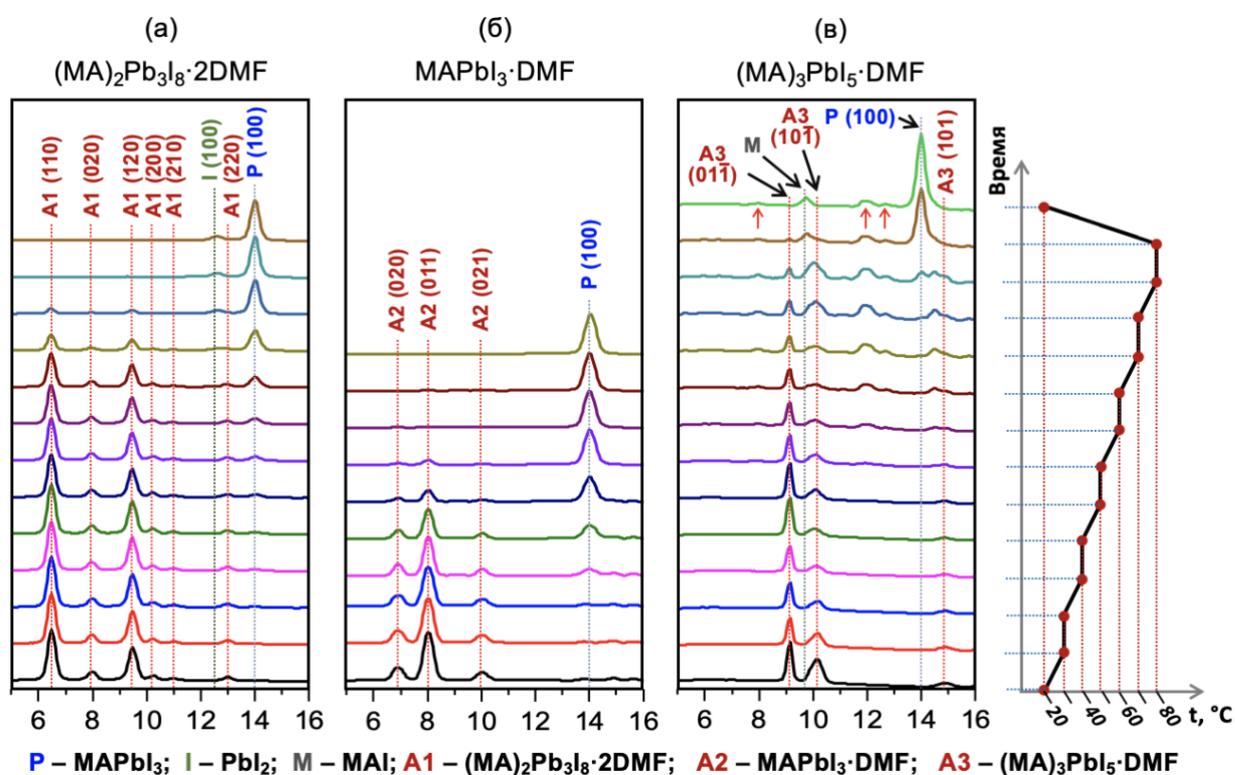


Рисунок 50. Дифрактограммы, полученные при нагреве кристаллосольватов $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMF$ (а), $MAPbI_3 \cdot DMF$ (б) и $(MA)_3PbI_5 \cdot DMF$ (в).

Красными стрелками отмечены неидентифицированные рефлексы.

Таблица 13. Диапазон температур разложения и продукты разложения кристаллосольватов $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMF$, $MAPbI_3 \cdot DMF$ и $(MA)_3PbI_5 \cdot DMF$ (в).

Состав кристаллосольвата	Диапазон температур разложения	Продукты разложения
$(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMF$	50 – 70 °С	$MAPbI_3$, PbI_2
$MAPbI_3 \cdot DMF$	40 – 50 °С	$MAPbI_3$
$(MA)_3PbI_5 \cdot DMF$	60 – 80 °С	$MAPbI_3$, MAI , неизв. фаза

Таким образом, наибольшей термической стабильностью среди трёх рассмотренных кристаллосольватов обладает кристаллосольват $(MA)_3PbI_5 \cdot DMF$, менее стабильным является кристаллосольват $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMF$, а наименьшей стабильностью обладает кристаллосольват $MAPbI_3 \cdot DMF$.

4.3 Структура кристаллосольватов в системах MAI – PbI₂ – DMF и MAI – PbI₂ – DMSO

Структуры ранее неизвестных фаз ((MA)₂Pb₃I₈·2DMF и (MA)₃PbI₅·DMF), а также структура MAPbI₃·DMF установлены методом рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения. Подробности экспериментов по получению монокристаллов, а также установлению кристаллической структуры представлены в Экспериментальной части настоящей работы. Внешний вид кристаллов показан на рис. 51.



Рисунок 51. Внешний вид кристаллов, полученных путём испарения растворителя в каплях насыщенного раствора с разным соотношением MAI/PbI₂ в DMF: (MA)₂Pb₃I₈·2DMF (а), MAPbI₃·DMF (б) и (MA)₃PbI₅·DMF (в).

При кристаллизации раствора, содержащего PbI₂ и MAI в соотношении 3:2 в DMF, получены светло-жёлтые кристаллы игольчатой формы (рис. 51 а). Один из таких кристаллов был выбран для определения его кристаллической структуры. По результатам рентгеноструктурного анализа установлено, что полученные кристаллы представляют собой ранее не описанный в литературе кристаллосольват, имеют состав (MA)₂Pb₃I₈·2DMF, кристаллизуются в ромбической сингонии в пространственной группе *Pnnt* с параметрами элементарной ячейки: $a = 17,165(4) \text{ \AA}$, $b = 21,955(4) \text{ \AA}$, $c = 4,5549(9) \text{ \AA}$, и имеет структурный мотив, представляющий собой ленты $\{\text{Pb}_3\text{I}_8^{2-}\}_\infty$, образованные тремя связанными общими рёбрами октаэдрами PbI₆, разделённые катионами MA⁺ и молекулами DMF (Таблица 14).

Структура (MA)₂Pb₃I₈·2DMF (рис. 52) аналогична структуре кристаллосольвата (MA)₂Pb₃I₈·2DMSO, также кристаллизуется в ромбической сингонии и имеет структурный мотив $\{\text{Pb}_3\text{I}_8^{2-}\}_\infty$. Как и в структуре (MA)₂Pb₃I₈·2DMSO, в структуре (MA)₂Pb₃I₈·2DMF каждый катион метиламмония образует по две водородные связи с кислородом молекулами растворителя.

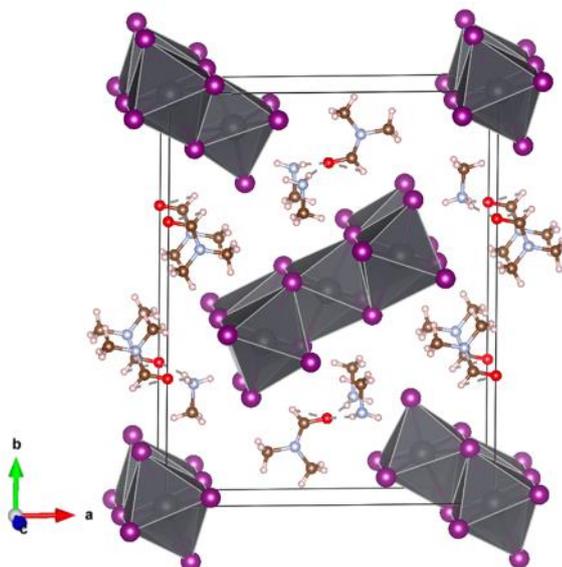


Рисунок 52. Кристаллическая структура кристаллосольвата $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMF$.

Игольчатые светло-жёлтые кристаллы, полученные при кристаллизации раствора со стехиометрическим соотношением $PbI_2/MAI = 1:1$ в DMF, имеют такой же внешний вид (рис. 51 б), как и кристаллы, полученные из раствора с соотношением $PbI_2/MAI = 1:1$ (рис. 51 а), однако представляют собой фазу другого состава. Рентгеноструктурный анализ показал, что данные кристаллы имеют состав $MAPbI_3 \cdot DMF$, кристаллизуются в моноклинной сингонии в пространственной группе $P2_1/c$ с параметрами элементарной ячейки $a = 4,5647(9)$, $b = 25,446(5) \text{ \AA}$, $c = 12,119(2) \text{ \AA}$, $\beta = 96,75(3)^\circ$ (рис. 53, Таблица 14). Полученная фаза ранее уже была описана в литературе, а полученные структурные данные хорошо согласуются с литературными данными [258]

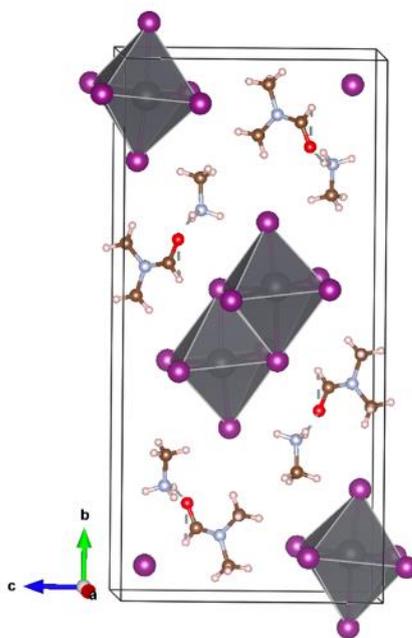


Рисунок 53. Кристаллическая структура кристаллосольвата $MAPbI_3 \cdot DMF$.

Жёлтые кристаллы, полученные из раствора, содержащего PbI_2 и MAI в соотношении 1:3 в DMF (рис. 51 в), не имеют форму игольчатых кристаллов и их внешний вид разительно отличается от уже упомянутых фаз $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$ и $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$. Рентгеноструктурный анализ полученных кристаллов показал, что они представляют собой ещё один не описанный в литературе кристаллосольват состава $(\text{MA})_3\text{PbI}_5 \cdot \text{DMF}$, кристаллизуются в триклинной сингонии в пространственной группе $P\bar{1}$ с параметрами элементарной ячейки $a = 10,1714(15) \text{ \AA}$, $b = 11,335(3) \text{ \AA}$, $c = 12,394(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 111,18(3)^\circ$, $\beta = 101,11(3)^\circ$, $\gamma = 109,80^\circ$ (Таблица 14).

Структура $(\text{MA})_3\text{PbI}_5 \cdot \text{DMF}$ (рис. 54) очень похожа на структуру кристаллосольвата $(\text{MA})_3\text{PbI}_5 \cdot \text{DMSO}$, кристаллизующегося в моноклинной сингонии и имеющего структурный мотив цепочек, состоящих из соединённых вершинами октаэдров PbI_6 , разделённых катионами MA^+ и молекулами растворителя. Каждый катион метиламмония в структуре $(\text{MA})_3\text{PbI}_5 \cdot \text{DMF}$, так же как и в структуре $(\text{MA})_3\text{PbI}_5 \cdot \text{DMSO}$, связан водородными связями с двумя молекулами растворителя.

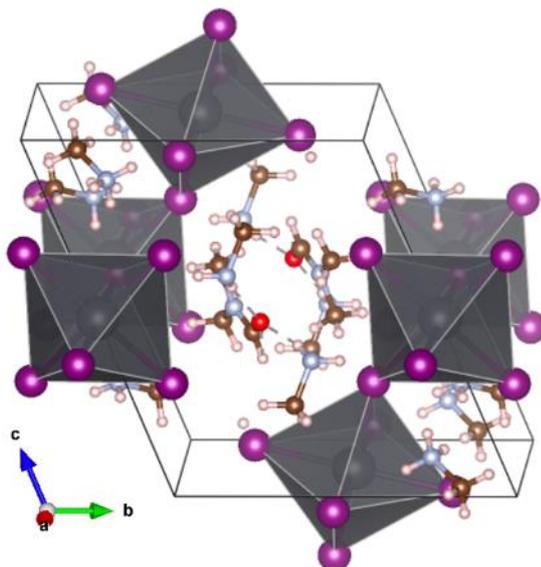


Рисунок 54. Кристаллическая структура кристаллосольвата $(\text{MA})_3\text{PbI}_5 \cdot \text{DMF}$.

Подробные кристаллографические сведения и параметры уточнения структур $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$, $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ и $(\text{MA})_3\text{PbI}_5 \cdot \text{DMF}$ представлены в Таблице 14.

Таблица 14. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур
(MA)₂Pb₃I₈·2DMF, MAPbI₃·DMF и (MA)₃PbI₅·DMF.

Формула	(MA) ₂ Pb ₃ I ₈ ·2DMF	MAPbI ₃ ·DMF	(MA) ₃ PbI ₅ ·DMF
М	1847,10	779,16	1820,90
Цвет	светло-жёлтый	светло-жёлтый	жёлтый
Сингония	ромбическая	моноклинная	триклинная
Пр. гр.	<i>Pnmm</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P$\bar{1}$</i>
a, Å	17,165(4)	4,5647(9)	10,1714(15)
b, Å	21,955(4)	25,446(5)	11,335(3)
c, Å	4,5549(9)	12,119(2)	12,394(2)
α, °	90	90	111,18(3)
β, °	90	96,75(3)	101,11(3)
γ, °	90	90	109,80(3)
V, Å³	1716,6(6)	1397,9(5)	1170,0(7)
Z	2	4	2
μ, мм⁻¹	24,746	21,964	19,169
ρ(выч.), г/см³	3,574	3,293	2,870
F(000)	1576	1200	888
Размер кристалла, мм	0,25×0,06×0,05	0,20×0,01×0,01	0,15×0,10×0,10
θ_{max}, °	38,446	38,371	38,385
Диапазон индексов hkl	-21 ≤ h ≤ 21 -25 ≤ k ≤ 27 -5 ≤ l ≤ 5	-5 ≤ h ≤ 5 -25 ≤ k ≤ 32 -15 ≤ l ≤ 15	-12 ≤ h ≤ 12 -14 ≤ k ≤ 14 -14 ≤ l ≤ 15
Число измеренных отражений	7757	12672	18171
Число независимых отражений	2046	2953	4757
R₁; wR₂ [(I > 2σ(I))]	0,0970; 0,1908	0,1036; 0,2260	0,1219; 0,2715
R₁; wR₂ [все рефлексы]	0,1193; 0,2082	0,1247; 0,2459	0,1351; 0,2847
GOF	0,914	1,033	1,057
Δρ_{max}; Δρ_{min}, e/Å	5,245; -4,036	7,387; -5,418	12,269; -5,771

Относительно высокие R-факторы обусловлены сильным поглощением излучения за счёт тяжёлых атомов Pb и I, входящих в состав кристаллов, а также сильной анизотропией формы кристаллов.

4.4 Структура кристаллосольватов в системах FAX – PbX₂ – S (S = DMSO, DMF; X = I⁻, Br⁻)

Проведённые эксперименты по идентификации, получению и установлению структуры фаз кристаллосольватов, образующихся в системах с иодидом формамидиния (FAI – PbI₂ – DMSO, FAI – PbI₂ – DMF) и бромидом формамидиния (FABr – PbBr₂ – DMSO, FAI – PbBr₂ – DMF) в зависимости от соотношения прекурсоров PbX₂/FAX в растворе позволили выявить ряд новых кристаллосольватов. Для каждой из четырёх рассматриваемых растворных систем был приготовлено по 3 раствора с соотношением прекурсоров PbX₂/FAX = 3:2, 1:1 и 1:3. В ходе медленного испарения растворителя в каплях раствора были получены кристаллические фазы, которые затем были исследованы методом рентгеноструктурного анализа (подробности описаны в Экспериментальной части). На рис. 55 показан внешний вид полученных кристаллов.

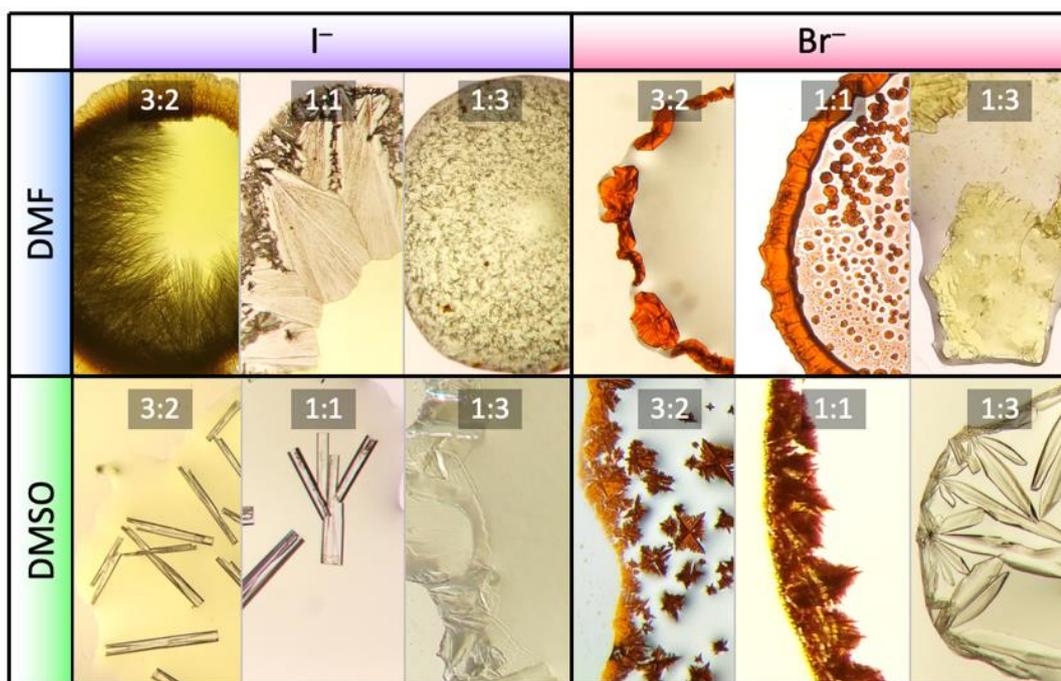


Рисунок 55. Внешний вид кристаллов, полученных при кристаллизации растворных систем FAX – PbX₂ – S (S = DMF, DMSO; X = I⁻, Br⁻) с различным соотношением прекурсоров (PbX₂/FAX = 3:2, 1:1, 1:3).

4.4.1 Продукты кристаллизации из систем FAI – PbI₂ – DMF и FABr – PbBr₂ – DMF

В случае растворной системы FAI – PbI₂ – DMF при соотношении PbI₂/FAI = 3:2 наблюдался рост светло-жёлтых кристаллов игольчатой формы. С помощью рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения было установлено, что данные кристаллы являются ранее неизвестным кристаллосольватом состава (FA)₂Pb₃I₈·4DMF, кристаллизующимся в ромбической сингонии в пространственной группе *Fdd2* с параметрами элементарной ячейки: $a = 40,200(8) \text{ \AA}$, $b = 45,720(9) \text{ \AA}$, $c = 4,5800(9) \text{ \AA}$, (Таблица 15).

Структура $(\text{FA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 4\text{DMF}$ (рис. 56) аналогична структуре кристаллосольватов $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$ и $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$, также кристаллизуется в ромбической сингонии и имеет ленточный структурный мотив $\{\text{Pb}_3\text{I}_8^{2-}\}$. Однако в отличие от данных соединений, в структуре $(\text{FA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 4\text{DMF}$ содержится в два раза больше молекул растворителя, что может быть следствием образования водородных связей между молекулами диметилформаида и катионами формаидиния. В отличие от катионов метиламмония, катионы формаидиния формируют водородные связи между молекулами диметилформаида и водородами, соединёнными с разными атомами азота, таким образом эффективно связывая в два раза больше молекул растворителя в структуре без стерического затруднения (рис. 57).

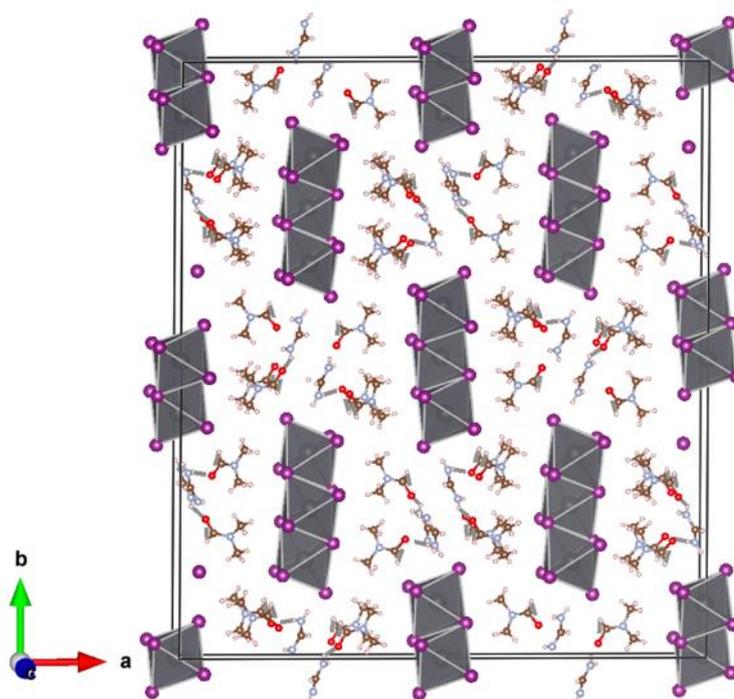


Рисунок 57. Кристаллическая структура кристаллосольвата $(\text{FA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 4\text{DMF}$.

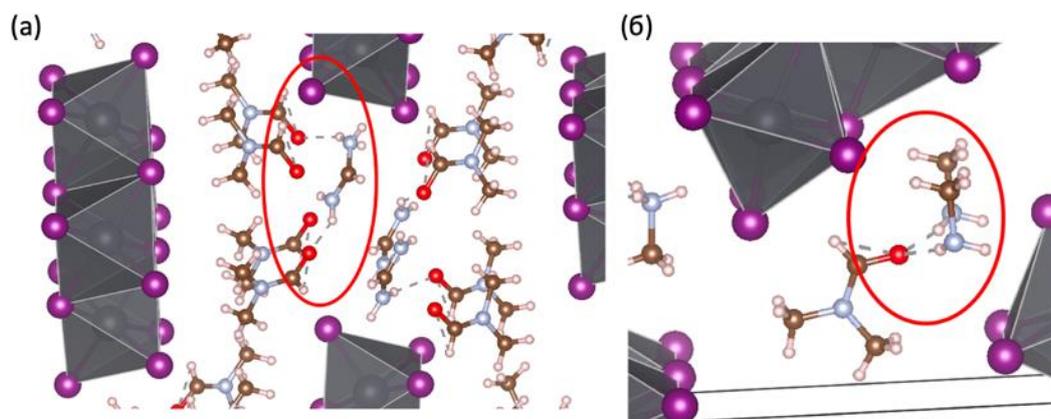


Рисунок 57. Водородные связи между катионами формаидиния и молекулами DMF в структуре $(\text{FA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 4\text{DMF}$ (a) и между катионами метиламмония и молекулами DMF в структуре $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$ (б).

При кристаллизации раствора, содержащего стехиометрическое соотношение $\text{PbI}_2/\text{FAI} = 1:1$, наблюдалась кристаллизация светло-жёлтых кристаллов. Установлено, что полученные кристаллы являются не описанным в литературе кристаллосольватом состава $\text{FAPbI}_3 \cdot 2\text{DMF}$, кристаллизующимся в триклинной сингонии в пространственной группе $P\bar{1}$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 7,8788(16) \text{ \AA}$, $b = 10,497(2) \text{ \AA}$, $c = 12,678(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 75,92(3)^\circ$, $\beta = 75,11(3)^\circ$, $\gamma = 68,82(3)^\circ$ (Таблица 15).

Кристаллосольват $\text{FAPbI}_3 \cdot 2\text{DMF}$ также содержит в два раза больше молекул диметилформаида, чем аналогичный по стехиометрии кристаллосольват с метиламмонием ($\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$), и при этом обладает кардинально отличающейся от него структурой. В отличие от фазы $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$, в структуре которой октаэдры PbI_6 соединены по рёбрам, кристаллосольват $\text{FAPbI}_3 \cdot 2\text{DMF}$ имеет структурный мотив из цепей октаэдров, связанных по граням (рис. 58). Каждая цепь окружена катионами FA^+ и молекулами DMF , связанными между собой подобно случаю структуры $(\text{FA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 4\text{DMF}$. Кроме того, структура дополнительно стабилизирована водородными связями $(\text{N})\text{H} \dots \text{I}$ между катионами формаидиния и атомами йода иодоплюмбатных цепей.

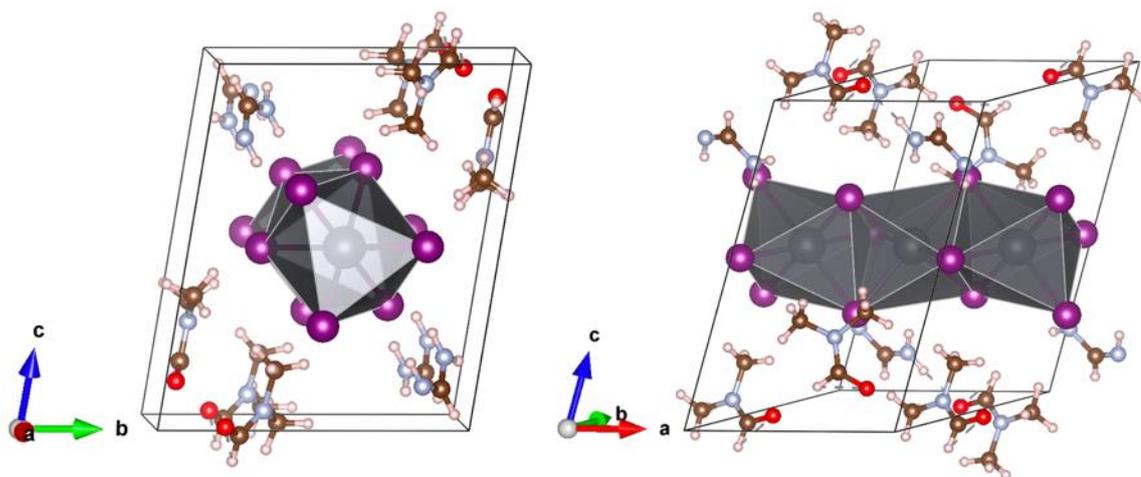


Рисунок 58. Кристаллическая структура кристаллосольвата $\text{FAPbI}_3 \cdot 2\text{DMF}$.

Таблица 15. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур
(FA)₂Pb₃I₈·4DMF и FAPbI₃·2DMF.

Формула	(FA) ₂ Pb ₃ I ₈ ·4DMF	FAPbI ₃ ·2DMF
М	2019,32	779,16
Цвет	светло-жёлтый	светло-жёлтый
Сингония	ромбическая	триклинная
Пр. гр.	<i>Fdd2</i>	<i>P1</i>
<i>a</i>, Å	40,200(8)	7,8788(16)
<i>b</i>, Å	45,720(9)	10,497(2)
<i>c</i>, Å	4,5800(9)	12,678(3)
α, °	90	75,92(3)
β, °	90	75,11(3)
γ, °	90	68,82(3)
<i>V</i>, Å³	8418(3)	931,6(4)
<i>Z</i>	8	8
μ, мм⁻¹	22,142	17,453
ρ(выч.), г/см³	3,187	2,778
F(000)	7040	692
Размер кристалла, мм	0,02×0,02×0,15	0,03×0,03×0,15
θ_{\max}, °	30,852	30,865
Диапазон индексов <i>hkl</i>	-50 < <i>h</i> < 50 -58 < <i>k</i> < 58 -5 < <i>l</i> < 5	-10 < <i>h</i> < 10 -13 < <i>k</i> < 13 -16 < <i>l</i> < 16
Число измеренных отражений	16271	15000
Число независимых отражений	4532	4035
R_1; wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0445; 0,1014	0,0537; 0,1263
R_1; wR_2 [все рефлексы]	0,0480; 0,1036	0,0592; 0,1303
GOF	0,849	0,951
$\Delta\rho_{\max}$; $\Delta\rho_{\min}$, e/Å	3,081; -2,235	2,934; -3,490

При кристаллизации избыточных по катиону формамидиния растворов, содержащему PbI₂ и FAI в соотношении 1:3 в DMF, также получены кристаллы неизвестного состава, однако из-за малого размера кристаллов, их структуру не удалось определить методами рентгеноструктурного анализа, при этом использование электронной дифракции было невозможным в силу разрушения кристаллов в вакууме.

В случае кристаллизации растворов бромидной системы $\text{FABr} - \text{PbBr}_2 - \text{DMF}$ при соотношениях PbI_2 и $\text{FAI} = 3:2$ и $1:1$ наблюдалось образование фазы перовскита FAPbBr_3 , а при кристаллизации избыточного по катиону формамидиния раствора ($\text{PbBr}_2/\text{FABr} = 1:3$) наблюдалась кристаллизация фазы FA_2PbBr_4 .

4.4.2 Продукты кристаллизации из систем $\text{FAI} - \text{PbI}_2 - \text{DMSO}$ и $\text{FABr} - \text{PbBr}_2 - \text{DMSO}$

При замене растворителя с диметилформаида на диметилсульфоксид в иодидной системе $\text{FAI} - \text{PbI}_2 - \text{DMSO}$ при соотношениях PbI_2 и $\text{FAI} = 3:2$ и $1:1$ наблюдалась кристаллизация кристаллосольвата $\text{PbI}_2 \cdot 2\text{DMSO}$, а в бромидной системе $\text{FABr} - \text{PbBr}_2 - \text{DMSO}$, как и в случае с диметилформаидом, кристаллизовался перовскит FAPbBr_3 . Однако при кристаллизации избыточных по катиону формамидиния растворах ($\text{PbI}_2/\text{FAI} = 1:3$ и $\text{PbBr}_2/\text{FABr} = 1:3$) было обнаружено формирование двух новых фаз – кристаллосольватов $(\text{FA})_5\text{Pb}_2\text{I}_9 \cdot 0,5\text{DMSO}$ и $(\text{FA})_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{DMSO}$, представляющих собой прозрачные бесцветные кристаллы.

Фаза $(\text{FA})_5\text{Pb}_2\text{I}_9 \cdot 0,5\text{DMSO}$ кристаллизуется в гексагональной сингонии и пространственной группе $P\bar{6}$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 26,770(3) \text{ \AA}$, $b = 26,770(3) \text{ \AA}$, $c = 14,860(2) \text{ \AA}$ (Таблица 16). Структура $(\text{FA})_5\text{Pb}_2\text{I}_9 \cdot 0,5\text{DMSO}$ (рис. 59) состоит из разделённых частично разупорядоченными катионами формамидиния изолированных димеров Pb_2I_9 , представляющих собой сочленённые по граням октаэдры PbI_6 , таким образом имея структурный мотив, наблюдаемый также в таких соединениях как $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ [259], $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ [260] и $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ [261]. Положения молекул DMSO в структуре $(\text{FA})_5\text{Pb}_2\text{I}_9 \cdot 0,5\text{DMSO}$ не были напрямую установлены, однако кристаллографический анализ объёма, подходящего для размещения в структуре молекул DMSO , показал, что на одну структурную формулу должно приходиться 0,5 молекул DMSO .

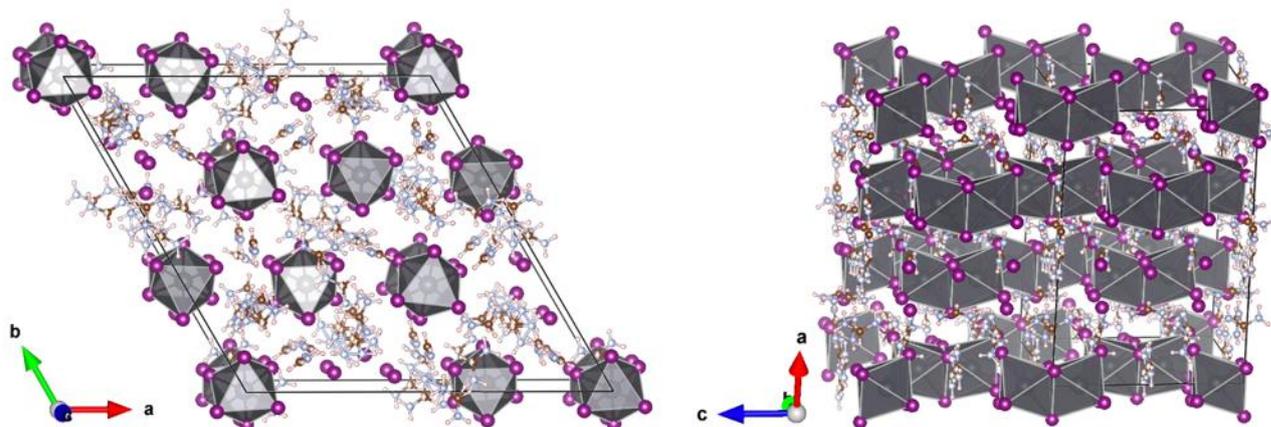


Рисунок 59. Кристаллическая структура кристаллосольвата $(\text{FA})_5\text{Pb}_2\text{I}_9 \cdot 0,5\text{DMSO}$.

Фаза $\text{FA}_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{DMSO}$ кристаллизуется в ромбической сингонии в пространственной группе $Pca2_1$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 22,334(5) \text{ \AA}$, $b = 12,933(3) \text{ \AA}$, $c = 11,629(2) \text{ \AA}$ (Таблица 16). Структура $\text{FA}_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{DMSO}$ (рис. 60) состоит из цепочек соединённых вершинами октаэдров PbBr_6 , в которых один из не мостиковых атомов брома замещён на атом кислорода молекулы DMSO. При этом в структуре существует два типа связей $(\text{S})\text{O} \dots \text{Pb}$ с длинами $2,52 \text{ \AA}$ и $2,61 \text{ \AA}$, что немного больше, что длина соответствующей связи в кристаллосольвате $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ ($2,50 \text{ \AA}$). Цепочки октаэдров связаны вместе водородными связями через катионы формамидиния, каждый из которых образует водородные связи с двумя соседними цепочками октаэдров. Таким образом, $\text{FA}_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{DMSO}$ является первым известным кристаллосольватом с органическими катионами, образующимся в рассмотренных системах, в структуре которого одним из шести лигандов во внутренней координационной сфере свинца является кислород молекулы растворителя, что типично для кристаллосольватов без органических катионов ($\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{DMSO}$, $\text{PbI}_2 \cdot 2\text{DMSO}$, $\text{PbBr}_2 \cdot \text{DMF}$, $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMF}$).

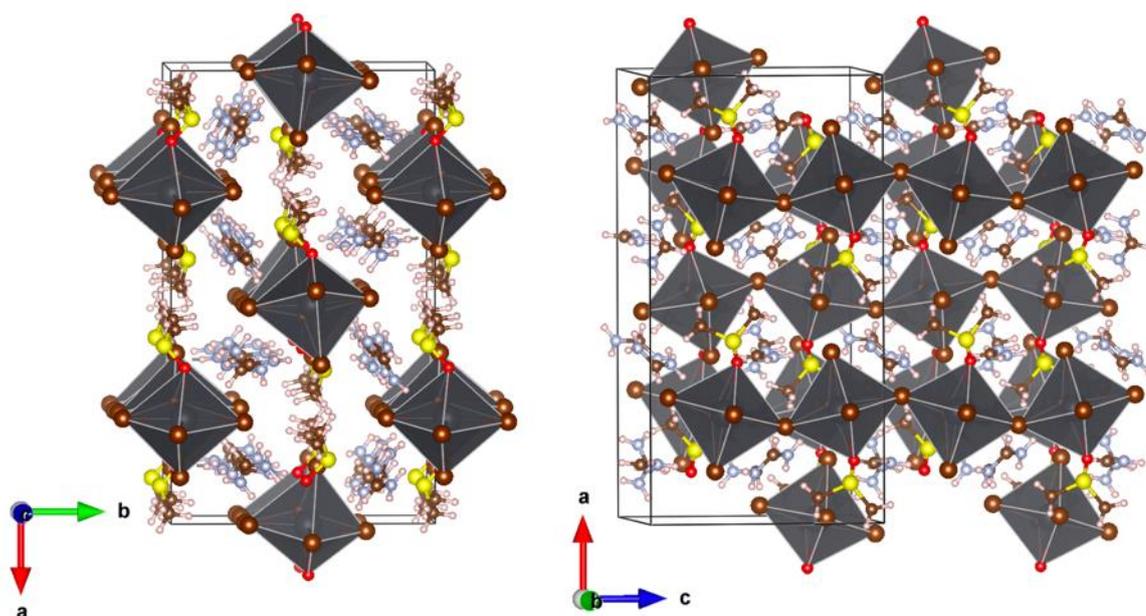


Рисунок 60. Кристаллическая структура кристаллосольвата $\text{FA}_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{DMSO}$.

Таблица 16. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур

(FA)₂PbBr₄·DMSO и (FA)₅Pb₂I₉·0,5DMSO.

Формула	(FA) ₅ Pb ₂ I ₉ ·0,5DMSO	FA ₂ PbBr ₄ ·DMSO
M	1820,90	695,90
Цвет	бесцветный	бесцветный
Сингония	гексагональная	ромбическая
Пр. гр.	<i>P</i> $\bar{6}$	<i>Pca</i> 2 ₁
a, Å	26,770(3)	22,334(5)
b, Å	26,770(3)	12,933(3)
c, Å	14,860(2)	11,629(2)
α, °	90	90
β, °	90	90
γ, °	120	90
V, Å³	9222,44	3359,0(12)
Z	9	8
μ, мм⁻¹	19,136	24,819
ρ(выч.), г/см³	2,951	2,749
F(000)	7083	2512
Размер кристалла, мм	0,03×0,06×0,10	0,02×0,07×0,12
θ_{max}, °	30,867	30,878
Диапазон индексов hkl	-34 < h < 34 -34 < k < 34 -19 < l < 19	-28 < h < 28 -16 < k < 16 -14 < l < 14
Число измеренных отражений	79929	32520
Число независимых отражений	13829	7275
R₁; wR₂ [I > 2σ(I)]	0,1230; 0,2654	0,0566; 0,1339
R₁; wR₂ [все рефлексы]	0,1510; 0,2866	0,0616; 0,1399
GOF	1,049	0,821
Δρ_{max}; Δρ_{min}, e/Å	5,532; -3,757	2,477; -2,837

4.5 Кристаллизация гибридных перовскитов из оксолан-2-она

Оксолан-2-он занимает особое место среди апротонных растворителей, применяемых для создания материалов на основе гибридных перовскитов. Из литературных данных известно, что зависимость растворимости перовскита MAPbI_3 от температуры в оксолан-2-оне (GBL) имеет сложный характер, возрастая при нагреве раствора от $20\text{ }^\circ\text{C}$ до $60\text{ }^\circ\text{C}$, а затем резко снижаясь с дальнейшим повышением температуры (рис. 61 а). Такой характер кривой растворимости с ярко выраженным максимумом является свидетельством сильного взаимодействия растворённых прекурсоров с молекулами растворителя и объясняется в работе [131] образованием в растворе при низких температурах иодоплюмбатных комплексов, которые при дальнейшем нагреве начинают распадаться, приводя к падению растворимости. Как уже было отмечено в обзоре литературы, ретроградный характер растворимости MAPbI_3 в GBL при температуре $> 60\text{ }^\circ\text{C}$ лежит в основе метода выращивания монокристаллов MAPbI_3 [53,131], однако сведений о кристаллизации растворов MAPbI_3 в GBL при температуре ниже $60\text{ }^\circ\text{C}$ в литературе не наблюдается. Кроме того, не сообщается ни об одном кристаллосольвате, которые могли бы образовываться в системе $\text{MAI} - \text{PbI}_2 - \text{GBL}$.

Для определения продукта кристаллизации, образующегося при комнатной температуре, был приготовлен насыщенный при $60\text{ }^\circ\text{C}$ раствор MAPbI_3 в GBL. После охлаждения приготовленного раствора до комнатной температуры на дне виалы были обнаружены прозрачные кристаллы неправильной округлой формы (рис. 61 б). С помощью рентгеноструктурного анализа была определена структура полученных кристаллов и было установлено, что они являются кристаллосольватом и имеют состав $(\text{MA})_8\text{Pb}_{18}\text{I}_{44}\cdot x\text{GBL}$.

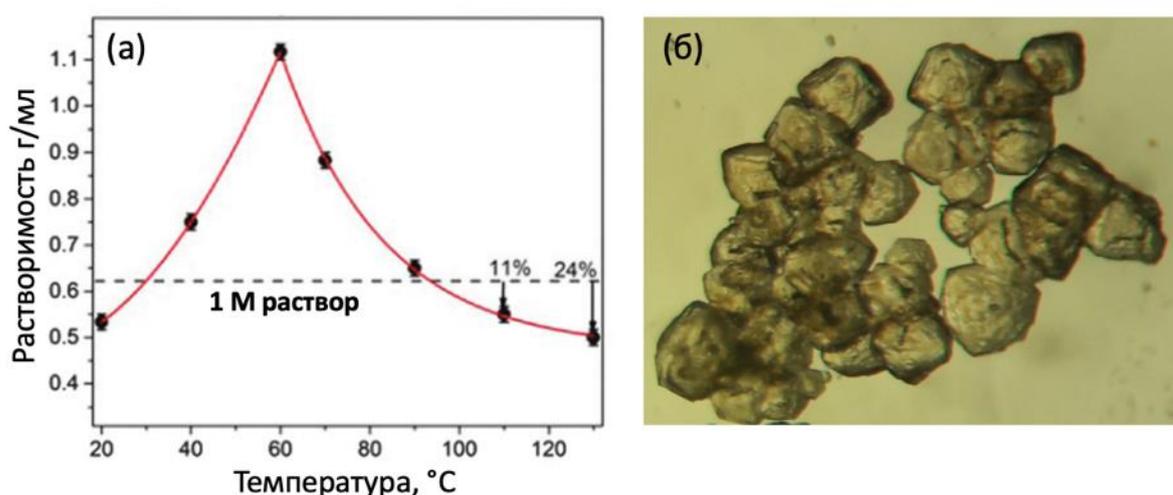


Рисунок 61. Растворимость MAPbI_3 в GBL (а) [131] и фотография кристаллов, полученных при охлаждении насыщенного при $60\text{ }^\circ\text{C}$ раствора MAPbI_3 в GBL (б).

Медленная кристаллизация раствора MAPbI_3 в капле раствора при комнатной температуре, вызванная постепенным испарением растворителя привела к одновременному образованию сразу трёх видов кристаллов (рис. 62): кристаллов игольчатой формы (рис. 62 а), хорошо огранённых кристаллов (рис. 62 б), а также кристаллов неправильной округлой формы (рис. 62 в), по виду напоминающих кристаллы, полученные при охлаждении насыщенного раствора.

Кристаллы каждого вида были изолированы из раствора, а их структура установлена методом рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения. Было установлено, что игольчатые кристаллы представляют собой ещё один ранее неизвестный кристаллосольват состава $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{GBL}$, кристаллы неправильной округлой формы идентичны кристаллам, полученным при охлаждении насыщенного раствора, и имеют состав $(\text{MA})_8\text{Pb}_{18}\text{I}_{44} \cdot x\text{GBL}$, а кристаллы, имеющие форму тетраэдров, представляют собой ещё один новый кристаллосольват состава $(\text{MA})_{8-z}\text{Pb}_{18-\delta/2}\text{I}_{44-\delta-z} \cdot y\text{GBL}$.

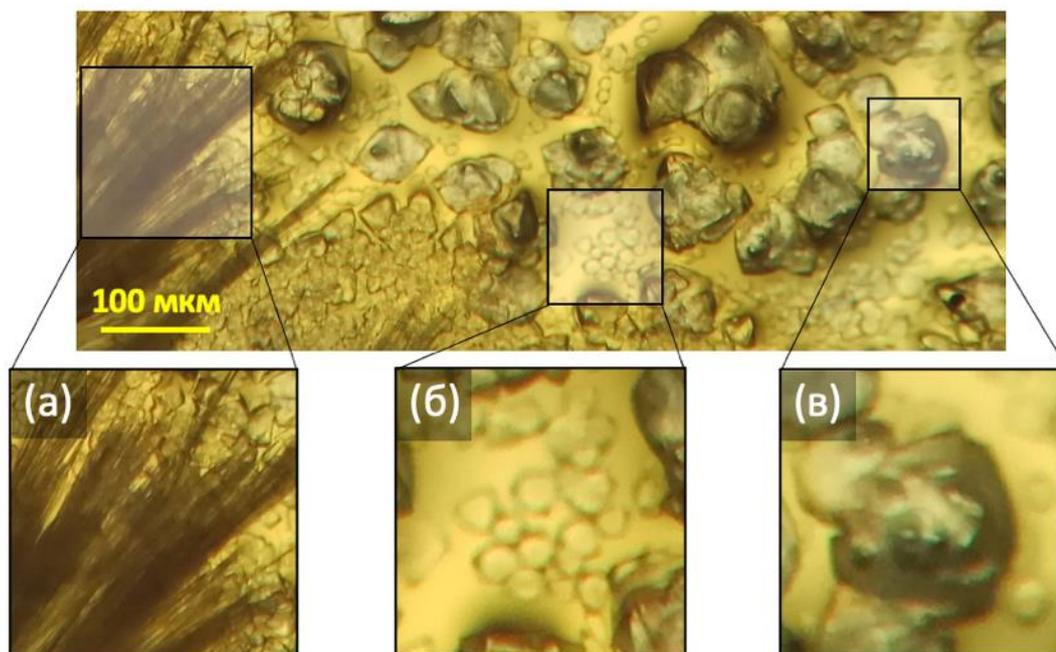


Рисунок 62. Внешний вид кристаллов, образующихся при кристаллизации в толстом слое капли раствора MAPbI_3 в GBL в ходе испарения растворителя: $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{GBL}$ (а), $(\text{MA})_{8-z}\text{Pb}_{18-\delta/2}\text{I}_{44-\delta-z} \cdot y\text{GBL}$ (б), $(\text{MA})_8\text{Pb}_{18}\text{I}_{44} \cdot x\text{GBL}$ (в).

Более крупные кристаллы $(\text{MA})_{8-z}\text{Pb}_{18-\delta/2}\text{I}_{44-\delta-z} \cdot y\text{GBL}$ (рис. 63 а) были также получены при кристаллизации в капле раствора, содержащего избыток PbI_2 (соотношение $\text{PbI}_2/\text{MAI} = 3:2$) в GBL, а в растворах с избытком иодида метиламмония (соотношение PbI_2/MAI от 1:1,5 до 1:3) перовскит MAPbI_3 был единственной кристаллизующейся фазой (рис. 63 в).

Любопытно, что при выдерживании в течение нескольких часов на воздухе раствора, содержащего кристаллы $(MA)_8Pb_{18}I_{44} \cdot xGBL$, полученные в результате охлаждения насыщенного раствора и имеющие неправильную округлую форму, превращались в кристаллы $(MA)_{8-z}Pb_{18-\delta/2}I_{44-\delta-z} \cdot yGBL$, приобретая хорошую огранку (рис. 63 г).

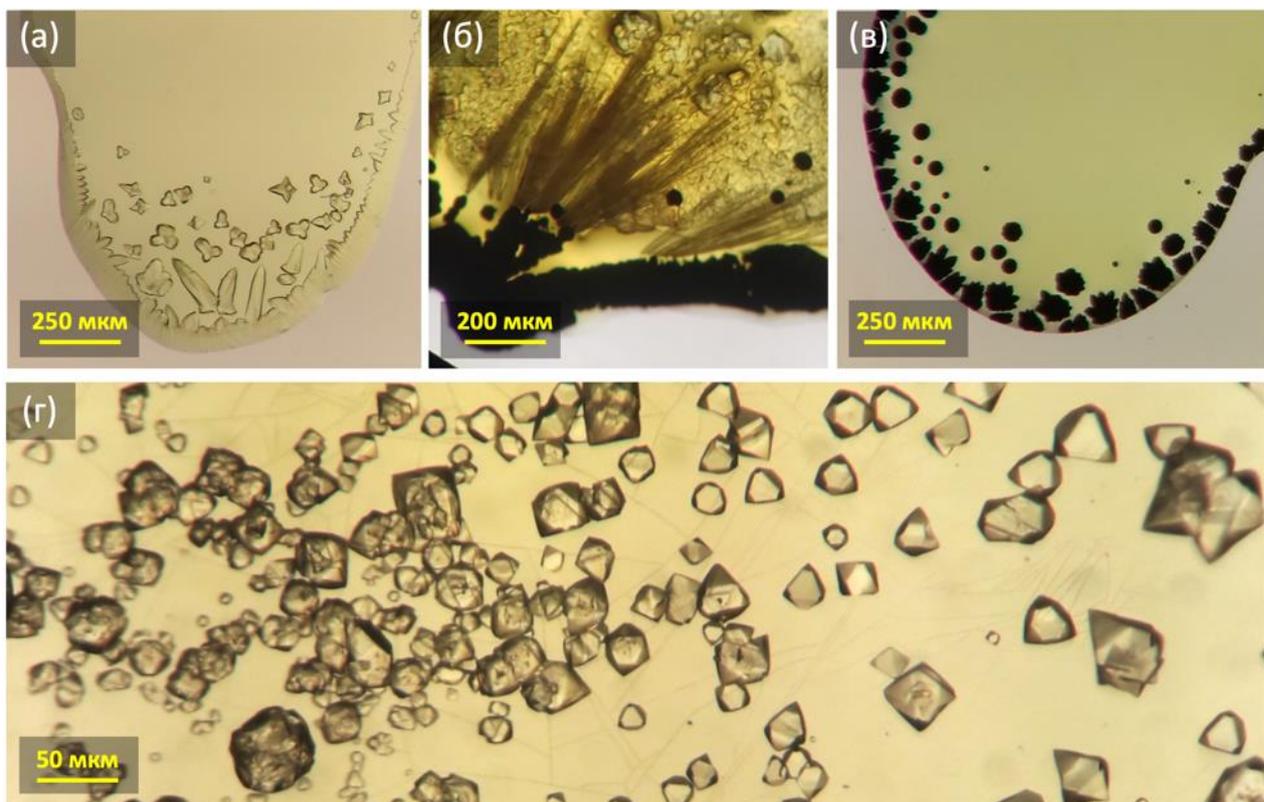


Рисунок 63. Кристаллы, образующиеся при кристаллизации раствора PbI_2/MAI в GBL : $PbI_2/MAI = 3:2$ (а), $PbI_2/MAI = 1:1$ (б), $PbI_2/MAI = 2:3$ (в) и рекристаллизация кристаллов $(MA)_8(GBL)_xPb_{18}I_{44}$ (г, слева) в кристаллы $(MA)_{8-z}Pb_{18-\delta/2}I_{44-\delta-z} \cdot yGBL$ (г, справа).

При термическом разложении аддукта $(MA)_8(GBL)_xPb_{18}I_{44}$ образуется перовскит $MAPbI_3$ (рис. 64). Образование примесной фазы PbI_2 , вероятно, не наблюдается вследствие возможного присутствия MAI в образце, поскольку в данном эксперименте кристаллы могли содержать остатки маточного раствора. Интересным фактом является образование в ходе термического разложения данного аддукта промежуточной фазы при температуре ~ 40 °С, наблюдаемой вплоть до 70 °С.

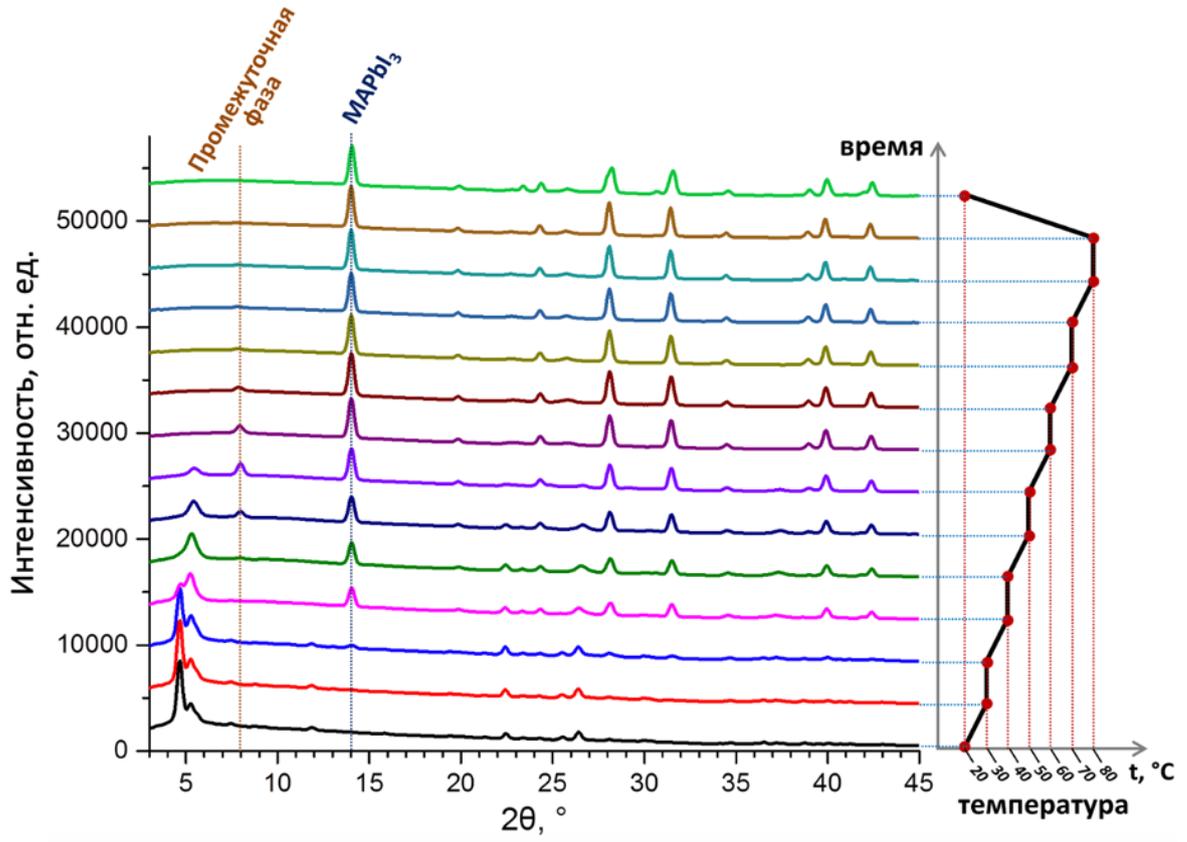


Рисунок 64. Дифрактограммы разложения аддукта $(MA)_8(GBL)_xPb_{18}I_{44}$.

4.6 Структура кристаллосольватов в системах MAI – PbI₂ – GBL и FAI – PbI₂ – GBL

Фаза (MA)₂Pb₃I₈·2GBL кристаллизуется в моноклинной сингонии и пространственной группе $C2/m$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 21,822(4) \text{ \AA}$, $b = 4,5979(9) \text{ \AA}$, $c = 16,653(3) \text{ \AA}$, $\beta = 101,80(3)^\circ$ (Таблица 17). Структура (MA)₂Pb₃I₈·2GBL (рис. 65) очень похожа на структуры кристаллосольватов (MA)₂Pb₃I₈·2DMF и (MA)₂Pb₃I₈·2DMSO и имеет такой же структурный мотив, представляющий собой ленты $\{\text{Pb}_3\text{I}_8^{2-}\}_\infty$, образованные тремя октаэдрами PbI₆ с рёберным сочленением и разделённые катионами MA⁺ и молекулами GBL. Однако в отличие от (MA)₂Pb₃I₈·2DMF и (MA)₂Pb₃I₈·2DMSO, в структуре (MA)₂Pb₃I₈·2GBL ленты $\{\text{Pb}_3\text{I}_8^{2-}\}_\infty$ имеют другое взаимное расположение, что приводит к понижению симметрии до моноклинной.

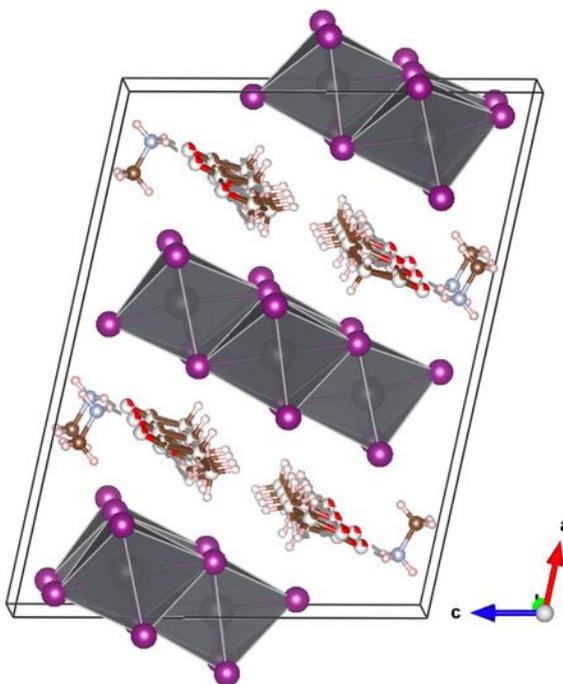


Рисунок 65. Кристаллическая структура кристаллосольвата (MA)₂Pb₃I₈·2GBL.

Фаза (MA)₈Pb₁₈I₄₄·xGBL кристаллизуется в тетрагональной сингонии в пространственной группе $I4/m$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 23,279(3) \text{ \AA}$, $c = 30,804(6) \text{ \AA}$ (Таблица 17). Структура (MA)₈Pb₁₈I₄₄·xGBL (рис. 66) состоит из анионных кластеров $[\text{Pb}_{18}\text{I}_{44}]^{8-}$ (рис. 67), в которых атомы Pb и I располагаются как в структурном типе NaCl, а сами кластеры располагаются по вершинам и в центре элементарной ячейки. Структурный мотив кластеров $[\text{Pb}_{18}\text{I}_{44}]^{8-}$ известен из литературы и был впервые обнаружен в составе соединения (Bu₄N)₈[Pb₁₈I₄₄], которое также является кристаллосольватом и содержит в структуре 32 молекулы ацетона [262].

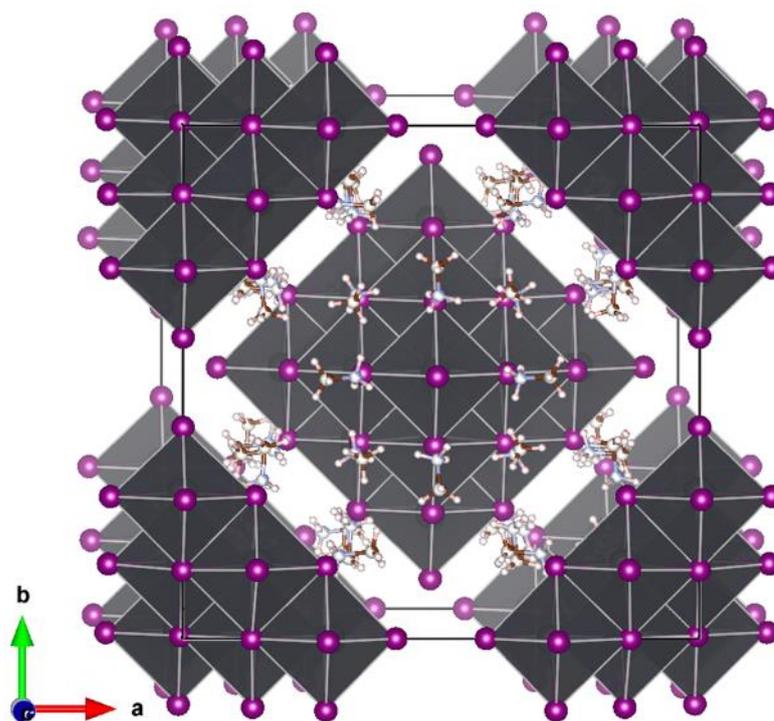


Рисунок 66. Кристаллическая структура кристаллосольвата $(MA)_8Pb_{18}I_{44} \cdot xGBL$.

Поскольку атомы йода и свинца значительно тяжелее, чем атомы, входящие в состав метиламмония и GBL, они вносят основной вклад в наблюдаемую дифракционную картину данного кристаллосольвата. По этой причине полная расшифровка структуры затруднительна, а обнаружение на фоне электронной плотности, которую образуют атомы Pb и I, лёгких атомов является достаточно сложной задачей. В то время как положение катионов MA^+ с дробной заселённостью было установлено, определить положение молекул GBL в структуре не удалось, однако анализ объёма, доступного для молекул GBL ($3928,5 \text{ \AA}^3$) и остаточной электронной плотности ($588,5 \text{ e}$), приходящихся на одну элементарную ячейку, свидетельствуют о том, что на одну элементарную ячейку приходится 13 молекул GBL. Наличие молекул GBL в структуре также подтверждается спектроскопией комбинационного рассеяния: на спектрах в высокочастотной области содержится полный набор колебательных мод, относящихся к молекулам GBL (рис. 67 б).

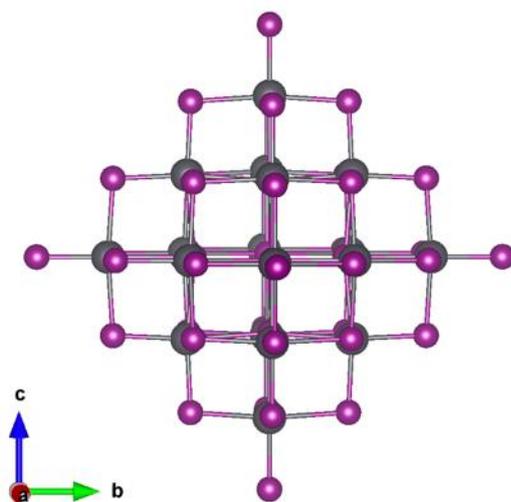


Рисунок 67. Структура анионного кластера $[\text{Pb}_{18}\text{I}_{44}]^{8-}$.

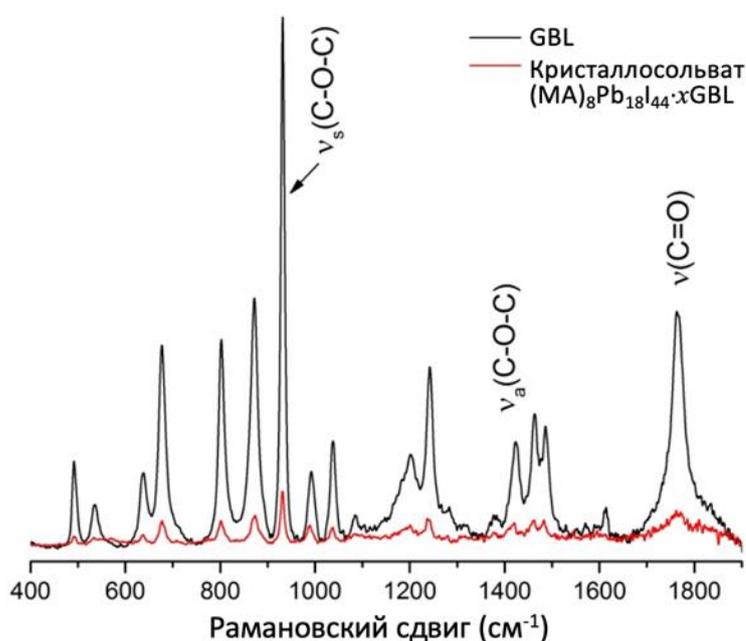


Рисунок 68. Спектры комбинационного рассеяния кристаллосольвата $(\text{MA})_8\text{Pb}_{18}\text{I}_{44} \cdot x\text{GBL}$ (красный) и GBL (чёрный).

Фаза $(\text{MA})_{8-z}\text{Pb}_{18-\delta/2}\text{I}_{44-\delta-z} \cdot y\text{GBL}$ имеет наивысшую симметрию структуры среди всех рассмотренных в данной работе кристаллосольватов, кристаллизуется в кубической сингонии и пространственной группе $P\bar{4}3m$ с параметром элементарной ячейки: $a = 23,290(3) \text{ \AA}$ (Таблица 17). Структура кристаллосольвата $(\text{MA})_{8-z}\text{Pb}_{18-\delta/2}\text{I}_{44-\delta-z} \cdot y\text{GBL}$ (рис. 69) также состоит из анионных кластеров и очень похожа на структуру $(\text{MA})_8\text{Pb}_{18}\text{I}_{44} \cdot x\text{GBL}$, однако при этом, несмотря на более огранённый вид кристаллов в сравнении с фазой $(\text{MA})_8\text{Pb}_{18}\text{I}_{44} \cdot x\text{GBL}$, структура кристаллосольвата $(\text{MA})_{8-z}\text{Pb}_{18-\delta/2}\text{I}_{44-\delta-z} \cdot y\text{GBL}$ является сильно разупорядоченной. В частности, в структуре разупорядочен каждый второй кластер $[\text{Pb}_{18}\text{I}_{44}]^{8-}$, а позиции атомов Pb и I имеют неполную заселённость.

Трансформация кристаллов $(MA)_8Pb_{18}I_{44} \cdot xGBL$ в $(MA)_{8-z}Pb_{18-\delta/2}I_{44-\delta-z} \cdot yGBL$, по-видимому, сопровождается выходом молекул GBL из пространства между кластерами $[Pb_{18}I_{44}]^{8-}$, о чём свидетельствует уменьшение объёма элементарной ячейки с $16,7 \text{ нм}^3$ до $12,6 \text{ нм}^3$. При этом водородные связи, которые образовывали катионы метиламмония с молекулами GBL, исчезают, что приводит к дестабилизации кластеров и частичной заселённости позиций атомов Pb и I.

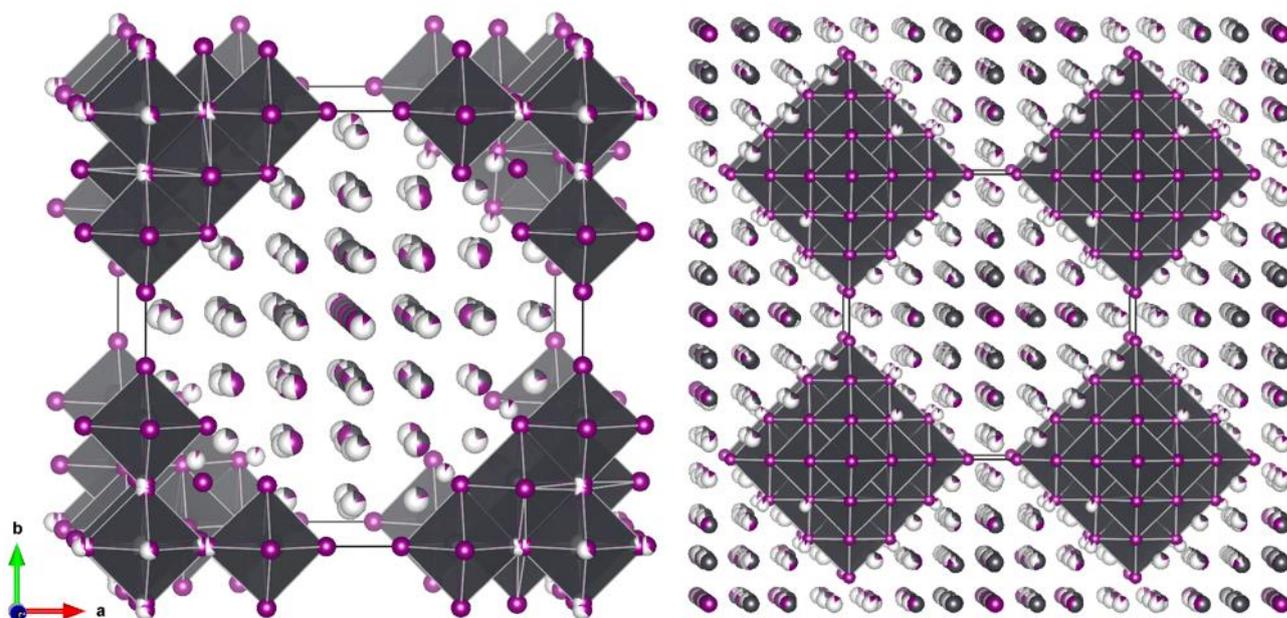


Рисунок 69. Кристаллическая структура кристаллогидрата $(MA)_{8-z}Pb_{18-\delta/2}I_{44-\delta-z} \cdot yGBL$.

При кристаллизации растворов $FAPbI_3$ из GBL также наблюдалось образование хорошо огранённых прозрачных кристаллов имеющих форму тетраэдров, также состоящих из анионных кластеров $[Pb_{18}I_{44}]^{8-}$. Элементарная ячейка образующихся кристаллов имеет кубическую сингонию с параметром $a = 23,540 \text{ \AA}$, что на 1,1% больше, чем у кристаллогидрата с метиламмонием $(MA)_{8-z}Pb_{18-\delta/2}I_{44-\delta-z} \cdot yGBL$ ($a = 23,290 \text{ \AA}$). При этом стабильность данного кристаллогидрата с формамидинием значительно ниже, и кристаллы очень быстро разлагались с образованием фазы δ - $FAPbI_3$.

Таблица 17. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2GBL$, $(MA)_8Pb_{18}I_{44} \cdot xGBL$ и $(MA)_{8-z}Pb_{18-\delta/2}I_{44-\delta-z}yGBL$.

Формула	$(FA)_2Pb_3I_8 \cdot 2GBL$	$(MA)_8Pb_{18}I_{44} \cdot xGBL$	$(MA)_{8-z}Pb_{18-\delta/2}I_{44-\delta-z}yGBL$
М	1786,99	9569,56	19875,41
Цвет	светло-жёлтый	бесцветный	бесцветный
Сингония	моноклинная	тетрагональная	кубическая
Пр. гр.	$C2/m$	$I4/m$	$P\bar{4}3m$
<i>a</i>, Å	21,822(4)	23,279(3)	23,290(3)
<i>b</i>, Å	4,5979(9)	23,279(3)	23,290(3)
<i>c</i>, Å	16,653(3)	30,804(6)	23,290(3)
α, °	90	90	90
β, °	101,80(3)	90	90
γ, °	90	90	90
<i>V</i>, Å³	1635,6(6)	16693(6)	12633(4)
<i>Z</i>	2	2	1
μ, мм⁻¹	26,306	14,548	19,723
ρ(выч.), г/см³	3,629	1,904	2,613
F(000)	1508	7920	8075
Размер кристалла, мм	0,21×0,02×0,01	0,10×0,07×0,07	0,05×0,05×0,05
θ_{max}, °	38,348	38,490	38,428
Диапазон индексов <i>hkl</i>	-27 < <i>h</i> < 27 -5 < <i>k</i> < 5 -21 < <i>l</i> < 20	-29 < <i>h</i> < 29 -26 < <i>k</i> < 26 -38 < <i>l</i> < 38	-18 < <i>h</i> < 29 -24 < <i>k</i> < 23 -22 < <i>l</i> < 29
Число измеренных отражений	7812	151283	45340
Число независимых отражений	1923 (0,1786)	9335 (0,1660)	4982 (0,2179)
R_1; wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0862; 0,1988	0,1265; 0,2954	0,1475; 0,2963
R_1; wR_2 [все рефлексы]	0,1100; 0,2224	0,1693; 0,3194	0,2553; 0,3698
GOF	0,887	1,440	0,972
$\Delta\rho_{max}$; $\Delta\rho_{min}$, е/Å	4,960; -3,032	7,388; -2,683	6,678; -2,359

4.7 Феноменологическая классификация структур кристаллосольватов в системах $MAX - PbX_2 - S$ и $FAX - PbX_2 - S$ ($X = I, Br$; $S = DMSO, DMF, GBL$)

Быстрый рост количества известных и вновь синтезируемых структур кристаллосольватов вызывает необходимость их сравнительного анализа и, по крайней мере, феноменологической, классификации для выделения отдельных групп и семейств, имеющих кристаллохимические особенности, позволяющие их соотнести с широко известными структурными типами. В частности, необходимо рассмотреть структуры уже известных из литературы соединений, таких как кристаллосольваты с метиламмонием $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMSO$, $(MA)_3PbI_5 \cdot DMSO$, $MAPbI_3 \cdot DMF$ и кристаллосольваты галогенидов свинца $PbBr_2 \cdot 2DMSO$, $PbBr_2 \cdot DMF$, $PbI_2 \cdot DMF$, $PbI_2 \cdot DMSO$, $PbI_2 \cdot 2DMSO$, а также ряд новых кристаллосольватов, обнаруженных в данной работе, включающий $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMF$, $(MA)_3PbI_5 \cdot DMF$, $(FA)_2Pb_3I_8 \cdot 4DMF$, $FAPbI_3 \cdot 2DMF$, $FA_2PbBr_4 \cdot DMSO$, $(FA)_5Pb_2I_9 \cdot 0,5DMSO$, $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2GBL$, $(MA)_8Pb_{18}I_{44} \cdot xGBL$ и $(MA)_{8-z}Pb_{18-\delta/2}I_{44-\delta-z} \cdot yGBL$.

Указанные кристаллосольваты характеризуются структурами, имеющими определенные аналогии со структурными типами $NiAs$ и $NaCl$, если формально рассматривать искажённые плотнейшие упаковки из анионов (I^- , Br^-), «центров масс» органических катионов (MA^+ , FA^+) и молекул растворителя $DMSO$ и DMF с различным заполнением октаэдрических пустот ионами свинца. Важным критерием выявления структурных аналогий между кристаллосольватами и указанными простыми структурными типами является характер сочленения структурных полиэдров, однако прямое соотнесение структур представляется затруднительным, поскольку кристаллосольваты являются сложными многокомпонентными фазами с широким набором химических взаимодействий (от ионных до ковалентных и водородных связей), а наблюдаемые в структурах плотнейшие упаковки сильно искажены. Понимая существенные ограничения, лежащие в основе предлагаемой классификации, мы, тем не менее, полагаем, что она является полезной на текущей стадии исследований в контексте обнаруженного явления структурно-обусловленного наследования морфологии плёнок кристаллосольватов светопоглощающими слоями перовскитов. В этом плане кристаллохимические особенности кристаллосольватов как промежуточных фаз, через которые происходит формирование гибридных перовскитов, могут оказаться важными при планировании подходов по созданию солнечных элементов с заданными функциональными характеристиками.

Структура $NaCl$ (рис. 70 а) имеет кубическую плотнейшую упаковку из анионов Cl^- , в которой все октаэдрические пустоты заполнены ионами Na^+ . Структура $NiAs$ (рис. 70 б) имеет гексагональную плотнейшую упаковку, образованную анионами As^{3-} , а все октаэдрические пустоты заполнены ионами Ni^{3+} . Иодид свинца (рис. 70 в), который обычно соотносят со

структурным типом CdI_2 , может быть формально рассмотрен также как фаза вычитания по отношению к структуре NiAs , в которой заполнена половина октаэдрических пустот.

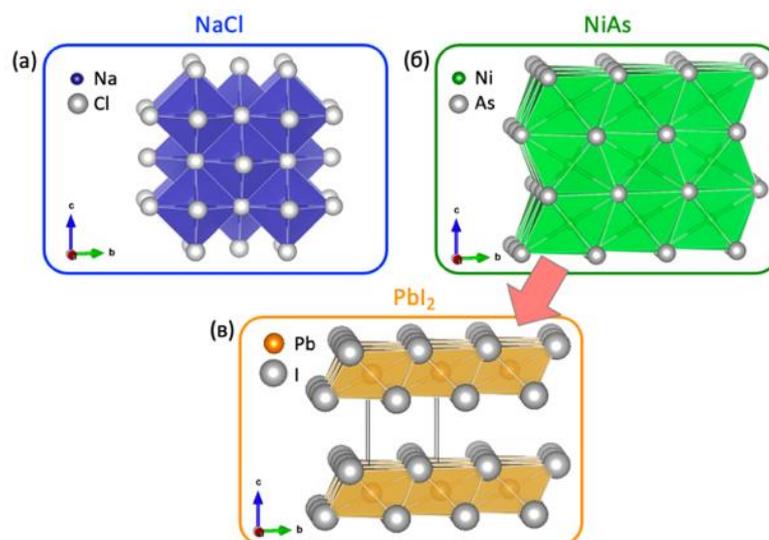


Рисунок 70. Кристаллическая структура NaCl , NiAs и PbI_2 .

В основу текущей феноменологической классификации, соответственно, положены простейшие геометрические критерии, поэтому структуры кристаллосольватов, образующихся в системах $\text{MAX} - \text{PbX}_2 - \text{S}$ и $\text{FAX} - \text{PbX}_2 - \text{S}$ ($\text{S} = \text{DMSO}, \text{DMF}, \text{GBL}$), можно разделить на три группы и формально рассмотреть как фазы, имеющие структурные сходства с NaCl и NiAs , а также фазы, состоящие из различным образом взаимно ориентированных фрагментов типа PbI_2 .

К кристаллосольватам, близким к структурному типу NaCl , можно отнести $\text{FA}_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{DMSO}$, $(\text{MA})_8\text{Pb}_{18}\text{I}_{44} \cdot x\text{GBL}$, $(\text{MA})_{8-z}\text{Pb}_{18-\delta/2}\text{I}_{44-\delta-2z} \cdot y\text{GBL}$, а также избыточные по метиламмонии кристаллосольваты $(\text{MA})_3\text{PbI}_5 \cdot \text{DMF}$ и $(\text{MA})_3\text{PbI}_5 \cdot \text{DMSO}$.

Структура $\text{FA}_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{DMSO}$ представляет собой фазу вычитания от структуры NaCl , в которой катионы формамидиния, анионы Br^- и молекулы DMSO образуют искажённую плотнейшую упаковку, в которой молекулы DMSO занимают сразу две соседние кубооктаэдрические позиции, а ионы Pb^{2+} занимают $1/6$ октаэдрических пустот (рис. 71).

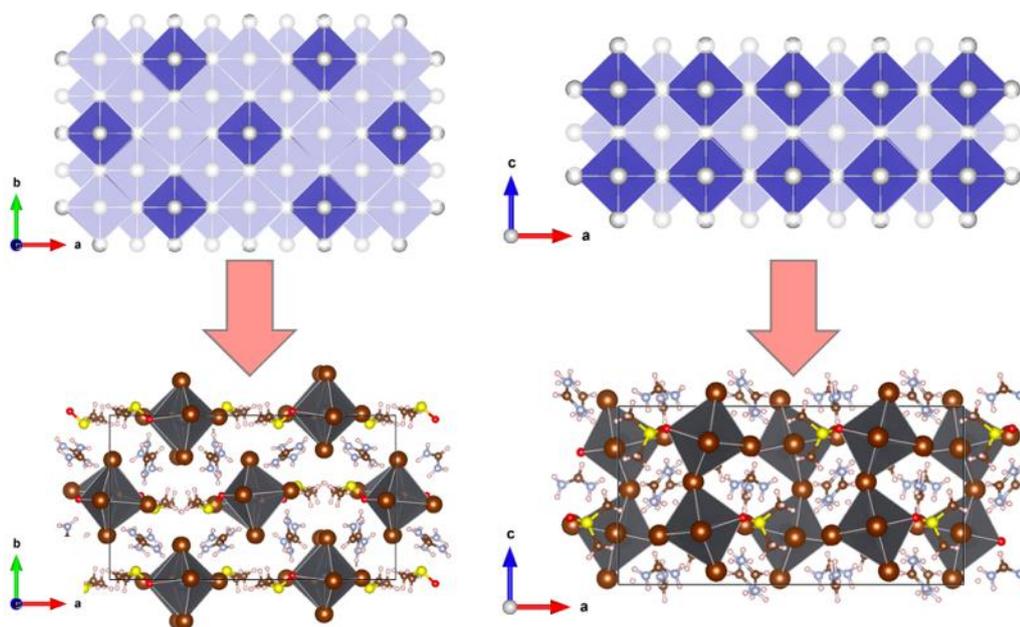


Рисунок 71. Связь фазы $\text{FA}_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{DMSO}$ со структурным типом NaCl.

Структура фаз кристаллосольватов $(\text{MA})_8\text{Pb}_{18}\text{I}_{44} \cdot x\text{GBL}$ и $(\text{MA})_{8-z}\text{Pb}_{18-\delta/2}\text{I}_{44-\delta-z} \cdot y\text{GBL}$ состоит из кластеров $\text{Pb}_{18}\text{I}_{44}^{8-}$, имеющих строение, соответствующее структурному типу NaCl (рис. 72).

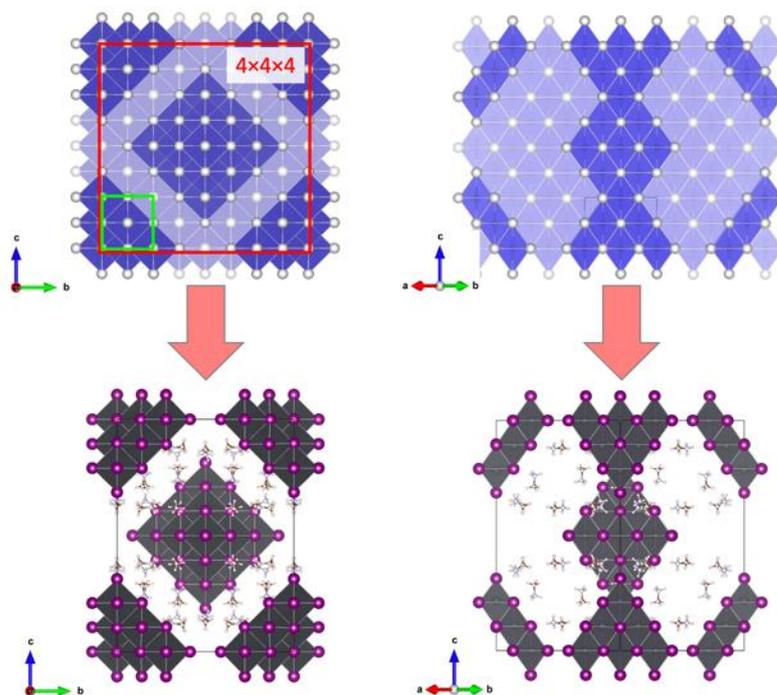


Рисунок 72. Связь фазы $(\text{MA})_8\text{Pb}_{18}\text{I}_{44} \cdot x\text{GBL}$ со структурным типом NaCl.

Кроме того, структуру NaCl можно рассматривать в качестве ближайшего структурного типа для фаз, в которых наблюдается структурный мотив из цепочек октаэдров, соединённых вершинами. К таким фазам относятся все кристаллосольваты галогенидов свинца $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{DMSO}$, $\text{PbBr}_2 \cdot \text{DMF}$, $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMF}$, $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$, $\text{PbI}_2 \cdot 2\text{DMSO}$, а также избыточные по метиламмонию

кристаллосольваты $(MA)_3PbI_5 \cdot DMF$ и $(MA)_3PbI_5 \cdot DMSO$ (рис. 73). Так, например, в структурах $(MA)_3PbI_5 \cdot DMF$ и $(MA)_3PbI_5 \cdot DMSO$ соседние цепочки из соединённых вершинами октаэдров, выделенные на рис. 73а красным цветом, внутри структурных блоков, выделенных на рис. 73а синим цветом, смещены друг относительно друга на половину диагонали октаэдра в направлении протяжённости цепочек, а сами такие блоки смещены друг относительно друга на половину трансляционной компоненты T_x .

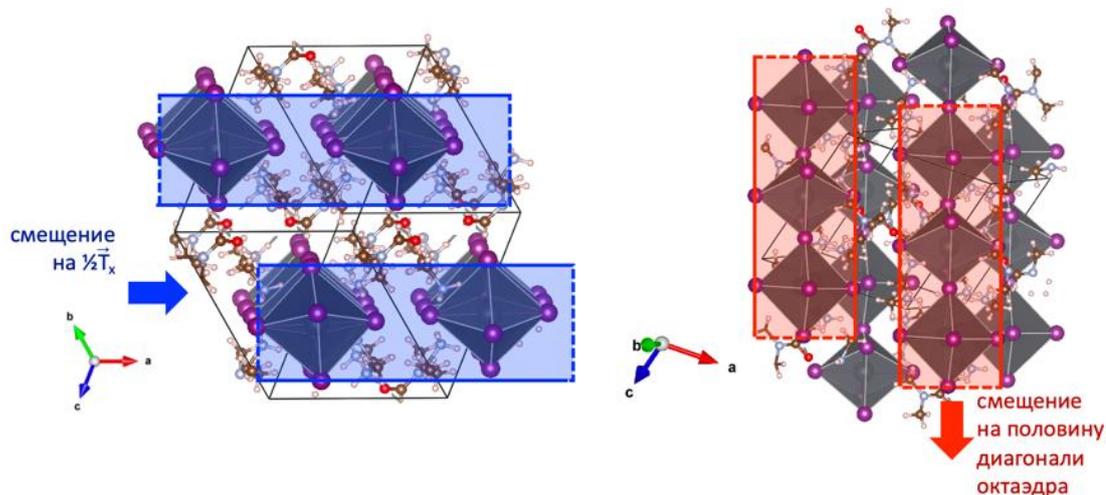


Рисунок 73. Связь фазы $(MA)_3PbI_5 \cdot DMF$ со структурным типом NaCl.

К группе кристаллосольватов со структурным мотивом NiAs относятся фазы $(FA)_5Pb_2I_9 \cdot 0,5DMSO$ и $FAPbI_3 \cdot 2DMF$, в которых наблюдаются димеры и цепочки из связанных по граням октаэдров PbI_6 . Кристаллическая структура фазы $(FA)_5Pb_2I_9 \cdot 0,5DMSO$ может быть представлена как фаза вычитания по отношению к структурному типу NiAs, в котором заполнено $1/8$ октаэдрических пустот (рис. 74). Слои плотнейшей упаковки в данной структуре образованы катионами FA^+ , анионами I^- и молекулами DMSO, при этом позиции, занимаемые молекулами DMSO, имеют неполную заселённость, в результате молекулы DMSO занимают две кубооктаэдрические позиции на формульную единицу.

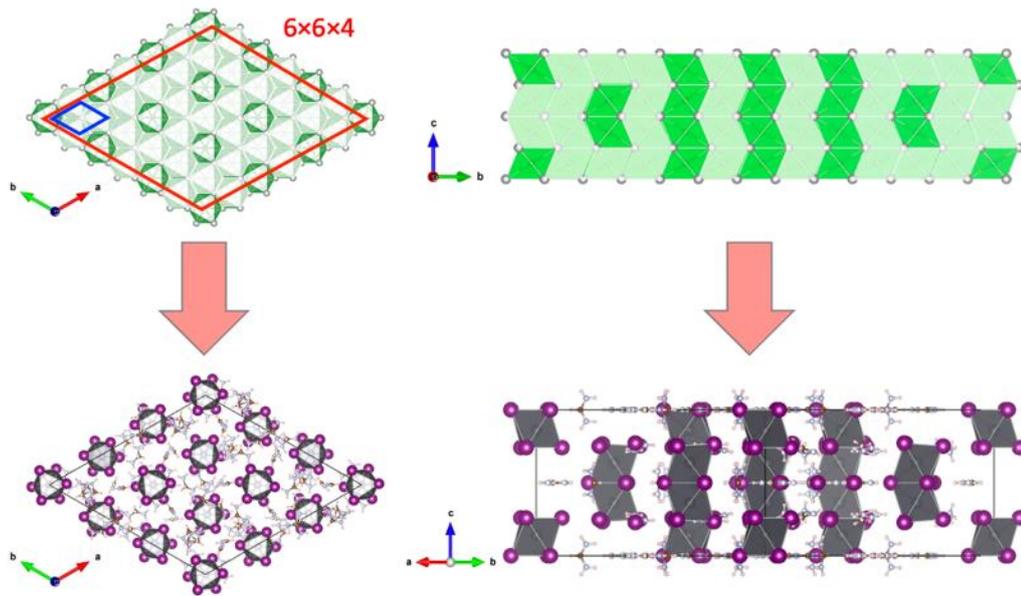


Рисунок 74. Связь фазы $(\text{FA})_5\text{Pb}_2\text{I}_9 \cdot 0,5\text{DMSO}$ со структурным типом NiAs.

Кристаллическая структура фазы $\text{FAPbI}_3 \cdot 2\text{DMF}$ (рис. 75) представлена изолированными лентами из сочлѐнных по граням октаэдров PbI_6 . При этом цепочки сдвинуты друг относительно друга на нетрансляционную компоненту, что приводит к нарушению симметрии плотноупакованных слоѐв.

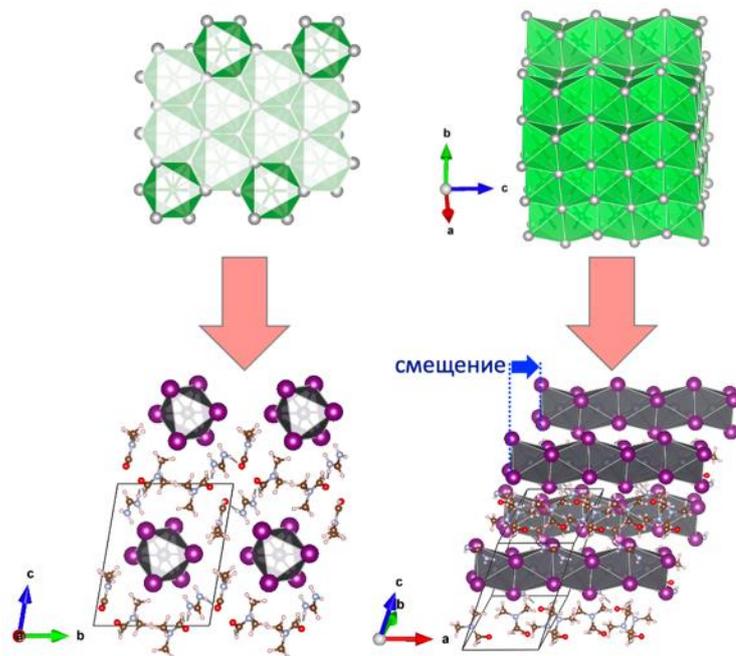


Рисунок 75. Связь фазы $\text{FAPbI}_3 \cdot 2\text{DMF}$ со структурным типом NiAs.

Наибольшую группу представляют кристаллосольваты со структурным мотивом фазы PbI_2 , в свою очередь являющейся фазой вычитания от структуры NiAs, в которой ионы свинца заполняют половину октаэдрических пустот послойно. В частности, к этой группе относятся

кристаллосольваты $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMF$ (рис. 76 а), $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMSO$ (рис. 76 б), $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2GBL$ (рис. 76 в), $(FA)_2Pb_3I_8 \cdot 4DMF$ (рис. 76 г), в которых содержится структурный мотив $\{Pb_3I_8^{2-}\}_\infty$, представляющий собой ленты из строенных рёберно сочленённых октаэдров, ориентированных друг относительно друга различным образом, образуя фрагменты структурных блоков PbI_2 . Так, например, в структурах $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMF$ (рис. 76 а), $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMSO$ (рис. 76 б), $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2GBL$ (рис. 76 в) и $(FA)_2Pb_3I_8 \cdot 4DMF$ (рис. 76 г) ленты $\{Pb_3I_8^{2-}\}_\infty$ располагаются друг относительно друга в соответствии с действием различных элементов симметрии, содержащих дополнительные трансляционные компоненты (плоскости скользящего отражения и винтовые оси) и/или центров инверсии и/или осей второго порядка), что отражено в группах симметрии этих структур и проиллюстрировано на рисунке 76.

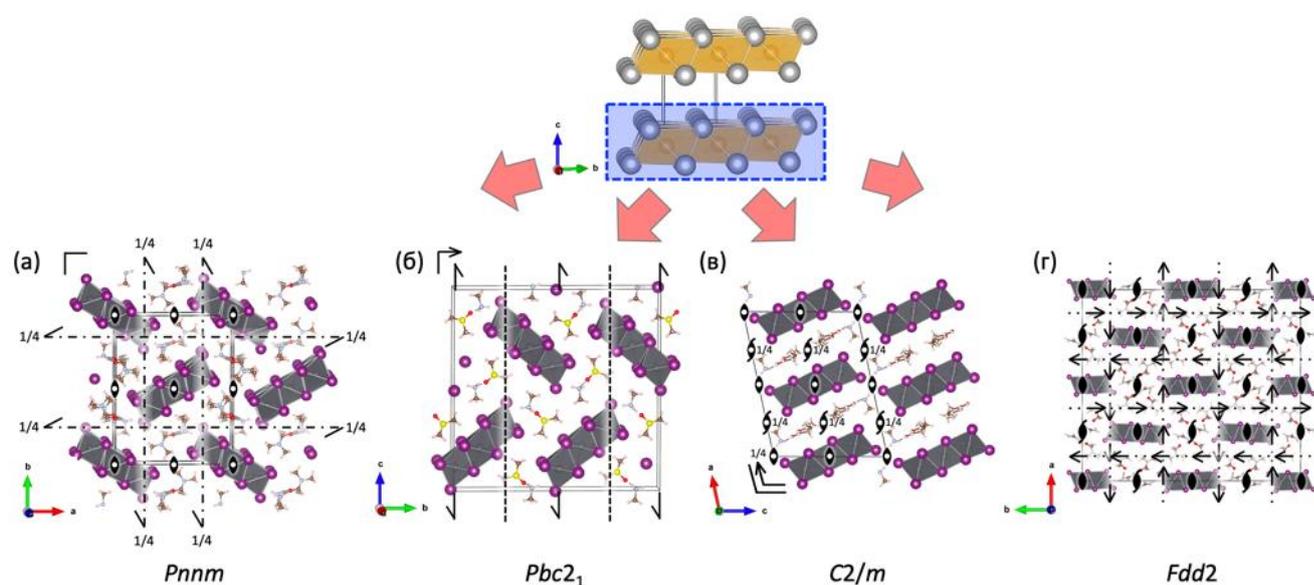


Рисунок 76. Связь фаз $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMF$ (а), $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMSO$ (б), $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2GBL$ (в) и $(FA)_2Pb_3I_8 \cdot 4DMF$ (г) со структурным типом PbI_2 .

Кроме того, к этой же группе кристаллосольватов можно отнести $MAPbI_3 \cdot DMF$ (рис. 77 а) а также все кристаллосольваты галогенидов свинца: $PbI_2 \cdot DMSO$ (рис. 77 б), $PbI_2 \cdot DMF$ (рис. 77 в), $PbBr_2 \cdot DMF$ (рис. 77 г), $PbI_2 \cdot 2DMSO$ (рис. 77 д), $PbBr_2 \cdot 2DMSO$ (рис. 77 е). Данные структуры также содержат ленты из сочленённых по ребрам октаэдров, ориентированных друг относительно друга в соответствии с действием плоскостей скользящего отражения, винтовых осей и центров инверсии.

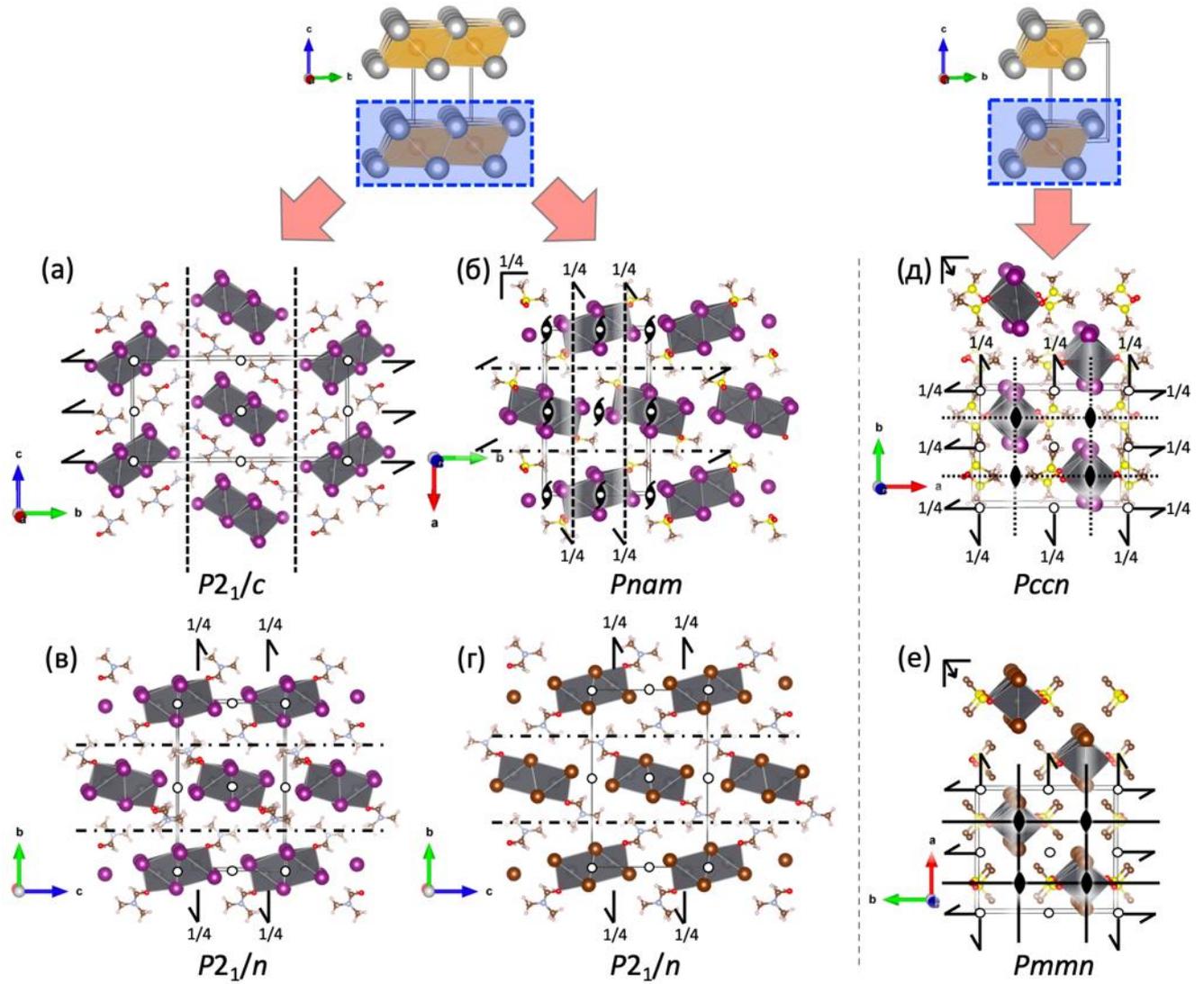


Рисунок 77. Связь фаз $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ (а), $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ (б), $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMF}$ (в), $\text{PbBr}_2 \cdot \text{DMF}$ (г), $\text{PbI}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ (д) и $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ (е) со структурным типом PbI_2 .

Обобщающая схема взаимосвязи структуры кристаллосольватов, образующихся в системах $\text{MAX} - \text{PbX}_2 - \text{S}$ и $\text{FAX} - \text{PbX}_2 - \text{S}$ ($X = \text{I}, \text{Br}$; $\text{S} = \text{DMSO}, \text{DMF}, \text{GBL}$), со структурными типами представлена на рис. 78. Такая схема наглядно демонстрирует, какие структуры кристаллосольватов генетически наиболее близки к структуре перовскита (фазы вычитания от NaCl с вершинным и рёберным сочленением октаэдров PbX_6), а какие являются производными от NiAs и имеют другие типы сочленения октаэдрических пустот между собой (рёберное и гранное).

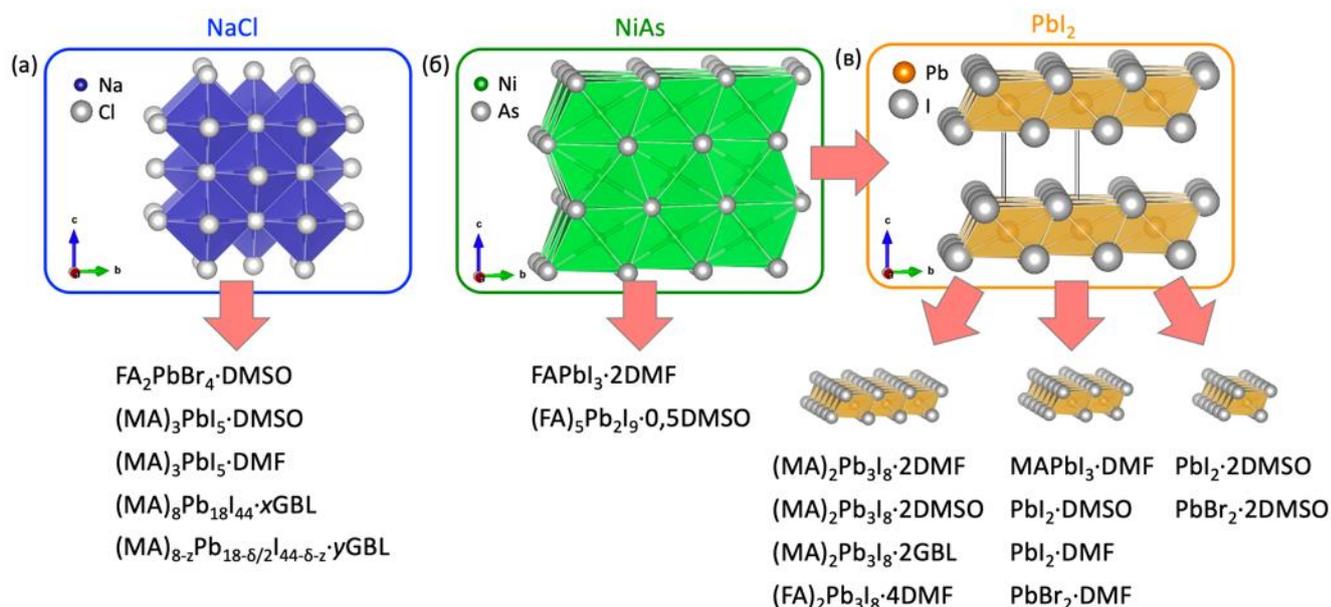


Рисунок 78. Схема взаимосвязи структуры кристаллосольватов, образующихся в системах MAX – PbX₂ – S и FAX – PbX₂ – S (X = I, Br; S = DMSO, DMF, GBL), со структурными типами.

Таким образом, фазы FA₂PbBr₄·DMSO, (MA)₈Pb₁₈I₄₄·xGBL и (MA)_{8-z}Pb_{18-δ/2}I_{44-δ-z}·yGBL, (MA)₃PbI₅·DMF и (MA)₃PbI₅·DMSO можно рассматривать как фазы, производные от структурного типа NaCl, фазы FAPbI₃·2DMF и (FA)₅Pb₂I₉·0,5DMSO – как фазы, производные от структурного типа NiAs, а остальные рассмотренные кристаллосольваты ((MA)₂Pb₃I₈·2DMF, (MA)₂Pb₃I₈·2DMSO, (MA)₂Pb₃I₈·2GBL, (FA)₂Pb₃I₈·4DMF, MAPbI₃·DMF, PbI₂·DMSO, PbI₂·DMF, PbBr₂·DMF, PbI₂·2DMSO, PbBr₂·2DMSO) представляют собой фазы, состоящие из различным образом ориентированных фрагментов типа PbI₂.

4.8 Контроль процессов кристаллизации в системах MAI – PbI₂ – DMF и MAI – PbI₂ – GBL

Морфология кристаллизующихся промежуточных соединений и гибридных перовскитов влияет на функциональные свойства последних [263], являющиеся критически важными для их практического применения. В случае кристаллизации MAPbI₃ из DMSO формирование промежуточных фаз и их влияние на морфологию итоговых плёнок уже достаточно хорошо исследованы, как было показано в Обзоре литературы, однако для DMF и GBL картина представляется неполной, что обуславливает высокую актуальность данной проблемы.

4.8.1 Получение нитевидных кристаллов гибридных перовскитов

В то время как образование игольчатых кристаллов при формировании плёнок является нежелательным, поскольку нарушает сплошность и гомогенность плёнок, нитевидные кристаллы, также называемые в литературе нанонитями (англ. “nanowires”) рассматриваются как перспективные материалы для применения как в фотовольтаике, так и в оптоэлектронике [264]. В частности, как было упомянуто в обзоре литературы, в работе [224] был продемонстрирован солнечный элемент на основе плёнки перовскита, на поверхности которой располагались нанонити перовскита, время жизни носителей заряда в которых превышали аналогичные значения для перовскита с обычной морфологией, представляющей собой взаимопроникающие кубические кристаллы. Таким образом, перспективной задачей является определение условий, в которых формируются нитевидные кристаллы перовскита, а также направленное получение таких кристаллов с контролируемым размером.

Согласно литературным данным [224], нитевидные кристаллы перовскита наблюдались при конверсии плёнок иодида свинца раствором MAI в изопропанол, содержащем 1% DMF. Однако в данной работе раствор MAI наносился на плёнку PbI₂ методом спин-коатинга в далёких от равновесия условиях. Для определения условий формирования нитевидных кристаллов гибридных перовскитов был проведён ряд экспериментов в более равновесных условиях, в ходе которых кристаллы и плёнки иодида свинца погружались в раствор MAI в изопропанол с DMF, при этом варьировались концентрация MAI, а также количество DMF в растворе.

4.8.1.1. Условия формирования нитевидных кристаллов MAPbI_3

Из литературы известно, что иодид свинца практически не растворяется в изопропанол, при этом имеет высокую растворимость в DMF [265,266]. Чтобы определить растворимость иодида свинца в смеси растворителей изопропанола и диметилформаида был проведён эксперимент, в ходе которого установлено, что иодид свинца заметно растворяется только при содержании DMF >50 об. % в смеси (рис. 79). Растворимость иодида свинца в смеси, содержащей 50 об. % DMF, составила около 1 мг. Таким образом, полученные данные о растворимости иодида свинца в смеси диметилформаид-изопропанол свидетельствуют об очень малой растворимости PbI_2 в реакционном растворе, поскольку концентрация DMF в нём составляла всего 1%. В присутствии MAI формирование нитевидных кристаллов кристаллосольвата в таких условиях может протекать через конверсию в приповерхностном слое, обогащённом DMF, который адсорбируется на поверхности и может приводить к локальному массопереносу иодида свинца и обеспечивать таким образом рост нитевидных кристаллов за счёт повышения концентрации всех реагентов в жидкой фазе, приводящего к их быстрому взаимодействию.

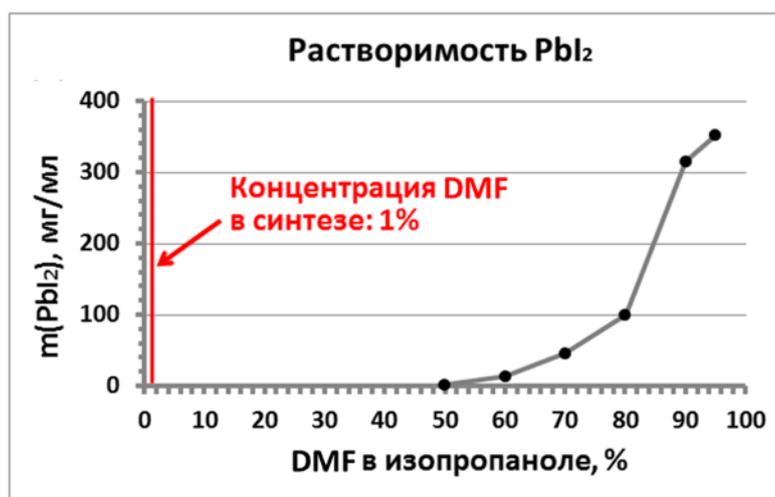


Рисунок 79. Растворимость иодида свинца в смеси растворителей диметилформаид – изопропанол.

При погружении кристаллов PbI_2 в раствор MAI в изопропанол с концентрацией 8 мг/мл, содержащий 1 об.% при комнатной температуре на их поверхности наблюдалось одновременное присутствие кубических кристаллов перовскита и нитевидных кристаллов кристаллосольвата (рис. 80), свидетельствуя о протекании двух конкурирующих процессов. С целью дифференцировать данные процессы и подавить процесс образования кубических кристаллов перовскита кристаллитов, были проведены эксперименты при пониженной температуре (4 °C). Понижение температуры привело к подавлению роста кубических кристаллов перовскита в виде кубов, при этом длина нитевидных кристаллов увеличилась (рис. 81).

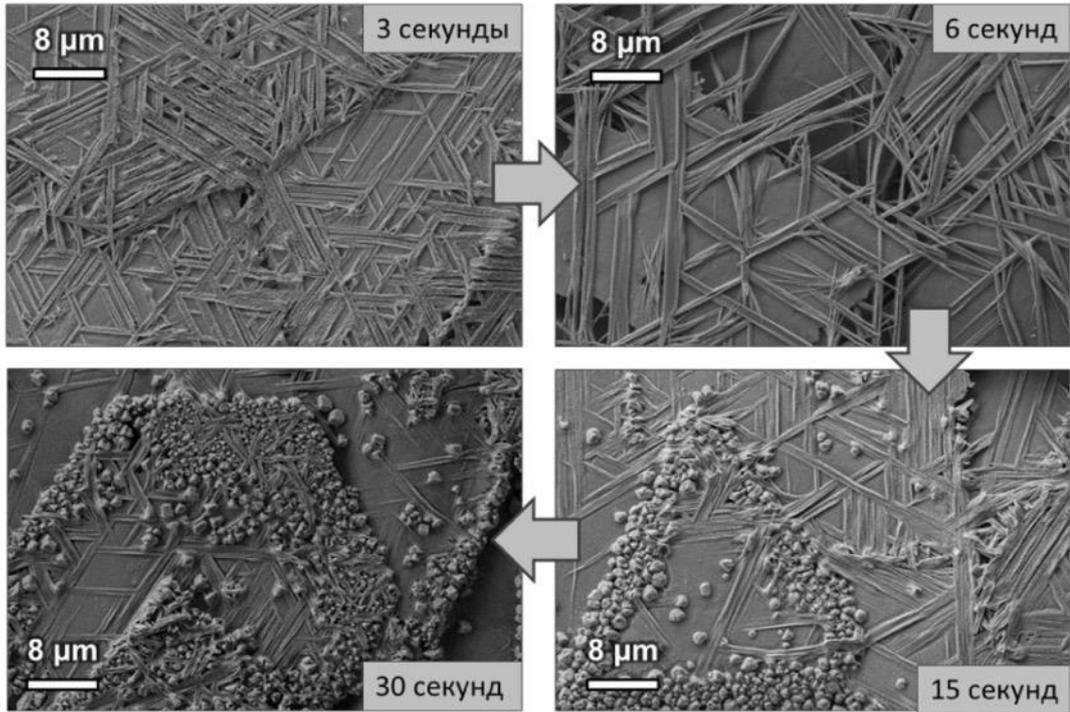


Рисунок 80. Кубические кристаллы перовскита MA₂PbI₃ и нитевидные кристаллы кристаллосольвата на поверхности PbI₂ при различном времени выдерживания образца в растворе при комнатной температуре.

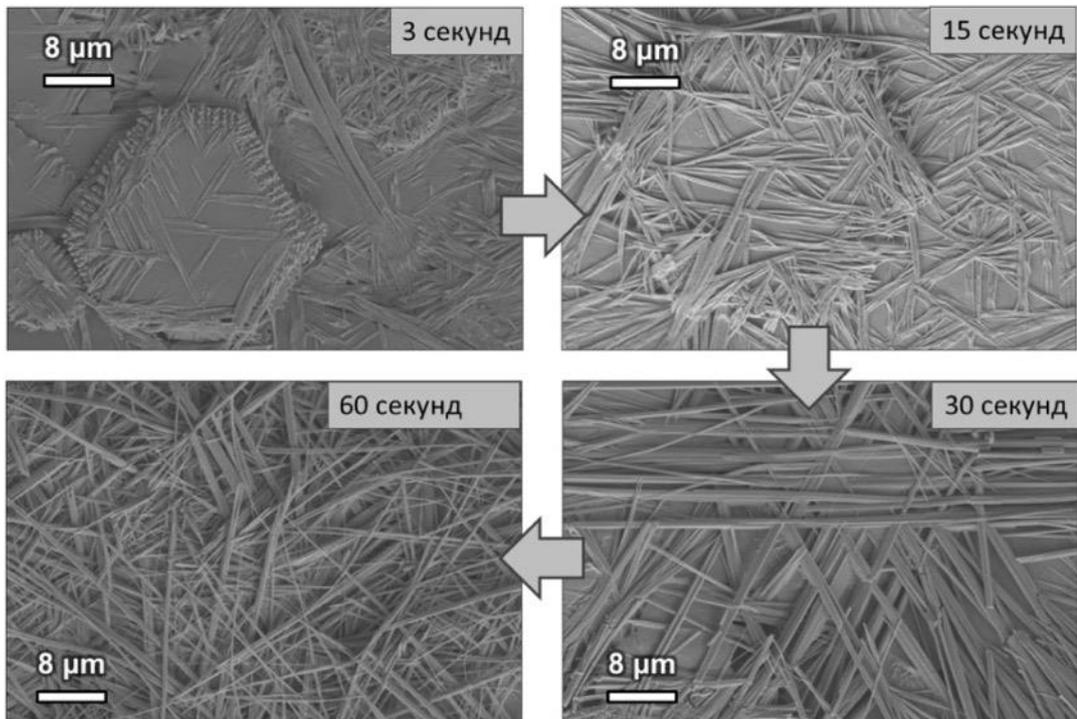


Рисунок 81. Кубические кристаллы перовскита MA₂PbI₃ и нитевидные кристаллы кристаллосольвата на поверхности PbI₂ при различном времени выдерживания образца в растворе при температуре 4°C.

Известно, что кубические кристаллы перовскита формируются при реакции иодида свинца с МАI в изопропанол без DMF, а снижение температуры приводит к замедлению данной реакции [267]. В то же время, понижение температуры способствует адсорбции и увеличивает толщину адсорбционного слоя. Таким образом, подавление образования перовскита с кубической морфологией при понижении температуры подтверждает предположение о том, что образование нитевидных кристаллов кристаллосольвата может быть следствием адсорбции DMF на поверхности кристаллов иодида свинца. Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал наличие в них помимо исходного иодида свинца фазы перовскита MAPbI_3 . Рефлексов кристаллосольвата не наблюдалось, что может быть объяснено его быстрым разложением на воздухе после удаления раствора (рис. 82).

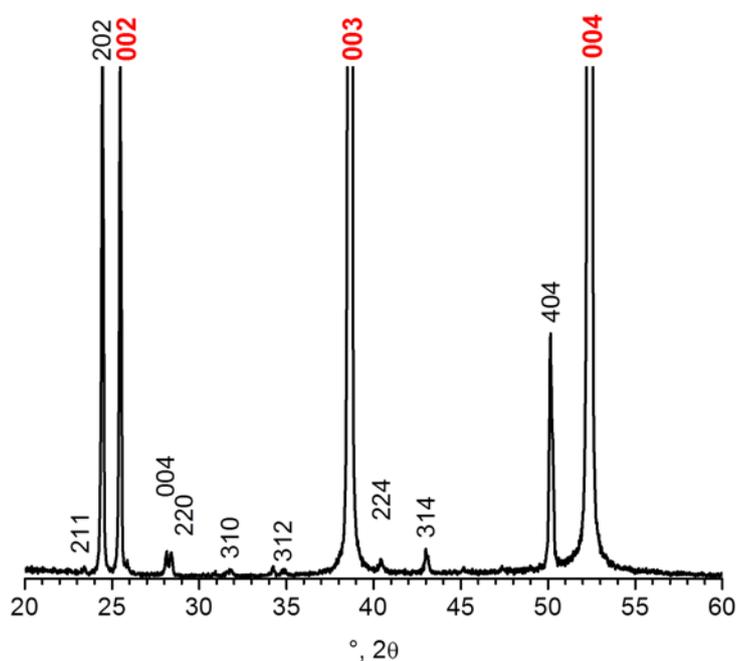


Рисунок 82. Дифрактограмма образца, полученного при выдерживании кристаллов иодида свинца в растворе МАI в смеси изопропанол – диметилформамид при 4°C в течение 60 с. Чёрным цветом отмечены индексы Миллера рефлексов тетрагональной фазы перовскита MAPbI_3 , красным цветом – рефлексов фазы PbI_2 .

4.8.1.2. Получение нитевидных кристаллов MAPbI_3 из поликристаллических плёнок PbI_2

С практической точки зрения интерес представляет получения нитевидных кристаллов перовскита на прозрачных проводящих подложках. Для этого методом спин-коатинга были предварительно получены плёнки иодида свинца на стеклянных подложках с нанесённым слоем из легированного фтором оксида олова (FTO, от англ. fluorine-doped tin oxide). Внешний вид и морфология полученной плёнки PbI_2 показаны на рис. 83.

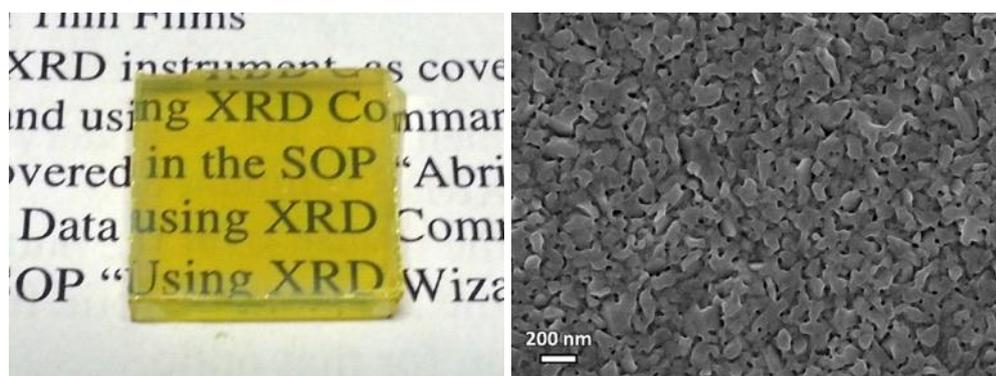


Рисунок 83. Внешний вид (а) и морфология поверхности (б) полученной плёнки поликристаллического PbI_2 на подложке FTO.

Полученные плёнки (рис. 84 а) погружались в раствор МАI с разной концентрацией в смеси растворителей изопропанол -диметилформамид, взятых в различном соотношении (рис. 84 б). После выдерживания плёнки в растворе, её извлекали из раствора (рис. 84 в), что приводило к постепенному изменению её цвета в течение часа (рис. 84 г,д), свидетельствуя о разложении кристаллосольвата и образовании перовскита MAPbI_3 . Процесс разложения кристаллосольвата может быть ускорен путём отжига плёнки при температуре ≥ 90 °С.

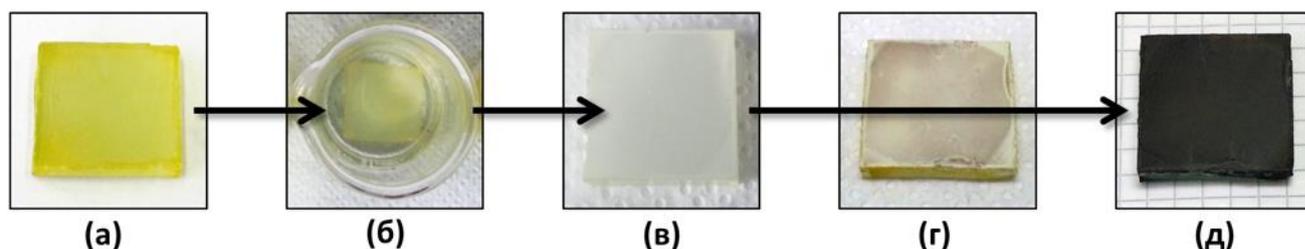


Рисунок 84. Изменение цвета образца в ходе его погружения в раствор (а-в) и после извлечения из раствора (г-д).

Результаты рентгенофазового анализа показали, что итоговые плёнки (рис. 84 д) содержат не только перовскит MAPbI_3 , но и большое количество PbI_2 (рис. 85).

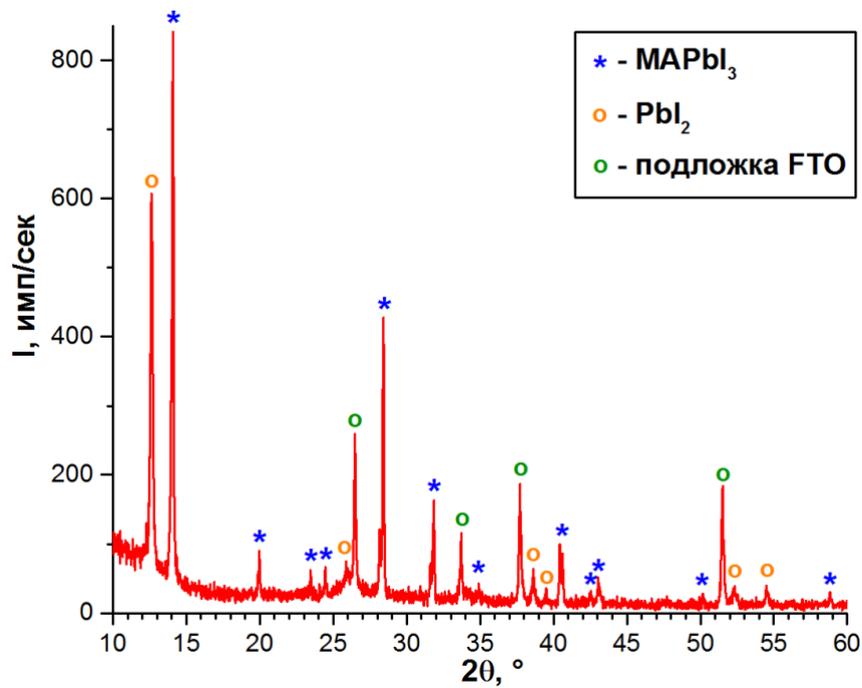


Рисунок 85. а) Дифрактограммы образцов, полученных при выдерживании плёнок иодида свинца в растворе MAI, содержащем 3% DMF в течение 30 минут. Стрелками отмечены наиболее интенсивные рефлексы фазы MAPbI_3 (110) и PbI_2 (001).

Рентгенофазовый анализ только что извлечённой из раствора плёнки (рис. 86), подтвердил, что плёнка состоит из кристаллосольвата $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$, описанного в разделе 4.3. Отдельно стоит отметить, что на дифрактограмме не наблюдается рефлексов иодида свинца, что свидетельствует о том, что примесь иодида свинца, наблюдаемая на дифрактограммах итоговых плёнок перовскита, не является следствием его неполной конверсии, а образуется в результате разложения кристаллосольвата $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$. Данные микроскопии показывают, что в только что извлечённой из раствора плёнке наблюдаются нитевидные кристаллы, а при её прокаливании морфология образующегося перовскита полностью наследует морфологию промежуточной фазы кристаллосольвата (рис. 87).

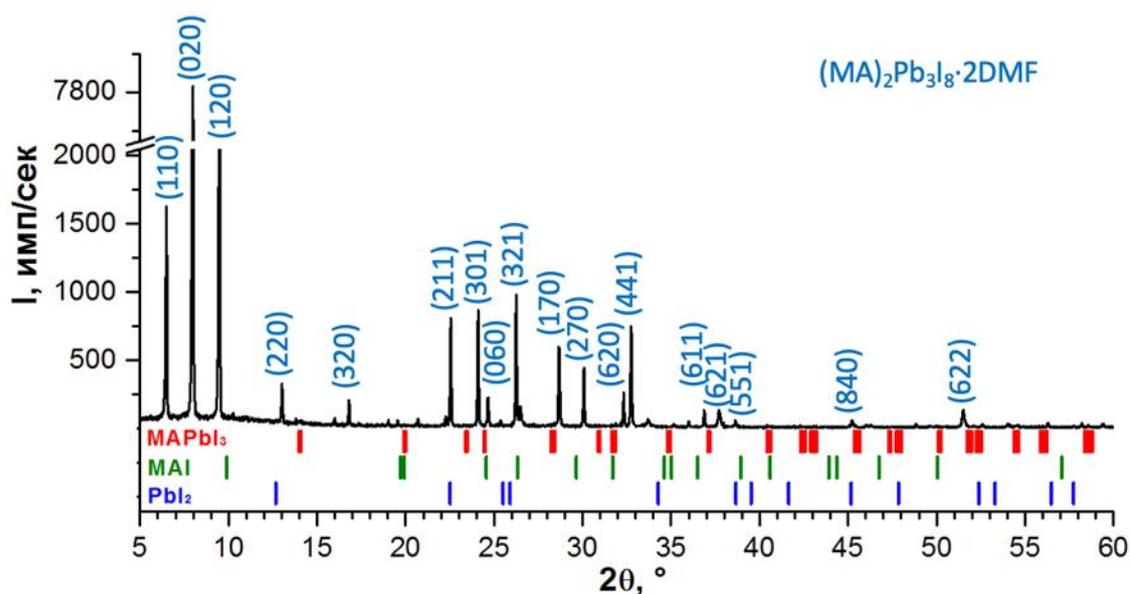


Рисунок 86. Дифрактограмма только что извлечённой из раствора плёнки $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$.

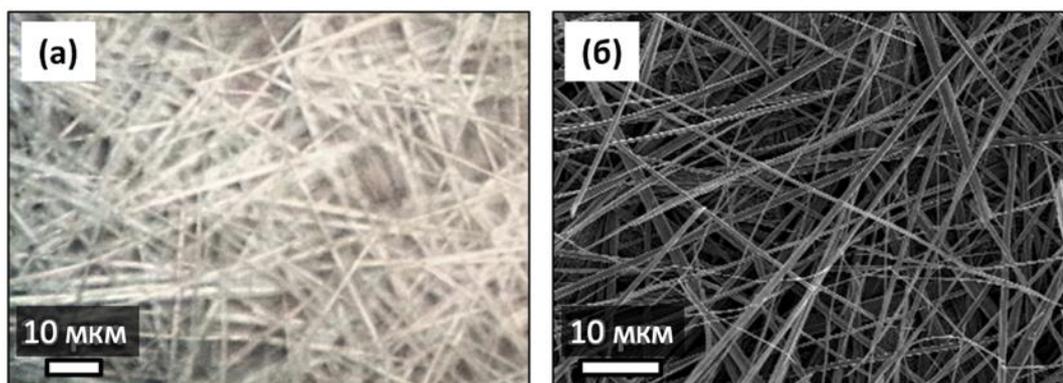


Рисунок 87. Фотографии оптической микроскопии только что извлечённой из раствора плёнки $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$ (а) и плёнки перовскита MAPbI_3 , полученного при её разложении (б).

Процесс разложения плёнки кристаллосольвата $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$ на воздухе был исследован при помощи время-разрешённой рентгеновской дифракции. В начальный момент времени после вынимания образца из раствора и промывания в изопропанолe наблюдается интенсивный рефлекс при $\sim 13,3^\circ 2\theta$, который постепенно снижается с течением времени (рис. 88 а). Одновременно с этим появляются и начинают возрастать рефлексы, относящиеся к фазам MAPbI_3 и PbI_2 при $12,8^\circ 2\theta$ и $14,3^\circ 2\theta$, соответственно.

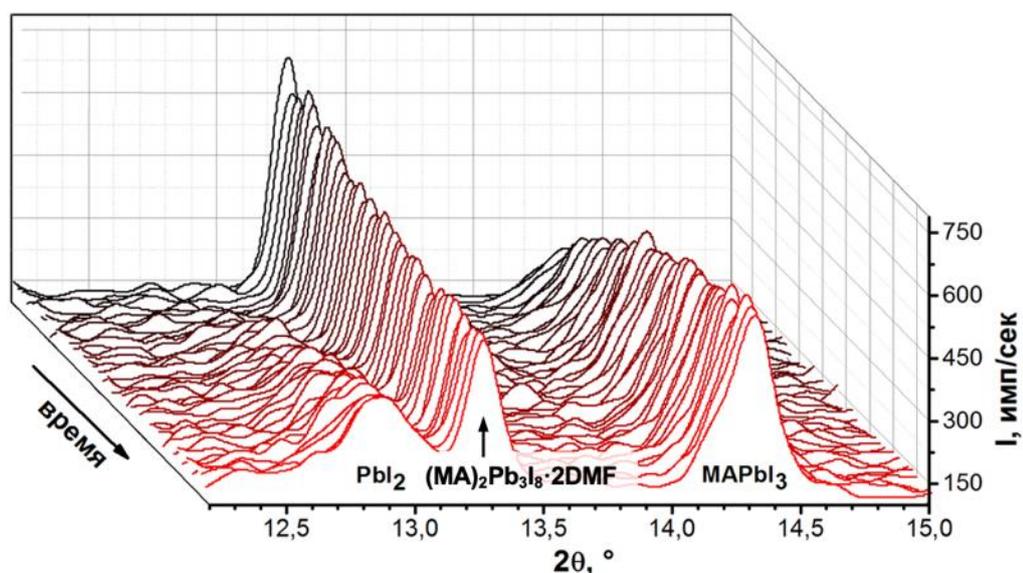


Рисунок 88. Дифрактограммы, снятые в процессе разложения на воздухе только что извлечённой из раствора плёнки $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMF$. Дифрактограммы были получены с интервалом 90 секунд.

Влияние концентрации DMF

Для определения влияния концентрации DMF в растворе на морфологию образующейся плёнки, плёнки иодида свинца погружали на 30 секунд в раствор, содержащий MAI с концентрацией 8 мг/мл в изопропанол с добавлением различного количества DMF (от 0,25 до 30 об. %). После выдерживания в растворе, образец опускали в изопропанол, чтобы смыть остатки MAI и DMF и быстро сушили на воздухе в токе аргона.

Установлено, что при концентрации DMF менее 1 об. % наблюдается образование кубических кристаллов перовскита, при концентрации DMF выше 20 об. % происходит растворение плёнки иодида свинца, а в диапазоне концентраций 1 – 20 об. % наблюдается образование нитевидных кристаллов (рис. 89). Кроме того, при содержании DMF в растворе в количестве 3 об. % при комнатной температуре образования кристаллов не наблюдается, поэтому все последующие эксперименты проводились при комнатной температуре (25 °C) с использованием раствора, содержащего 3 об. % DMF.

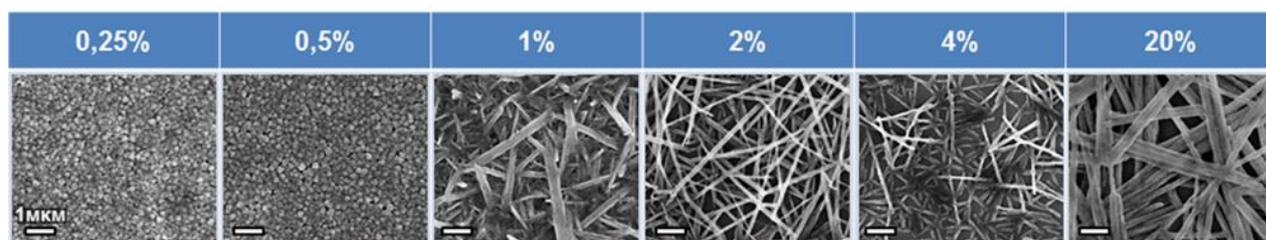


Рисунок 89. Морфология плёнок, полученных при погружении плёнок иодида свинца в раствор с различным содержанием DMF при температуре 4 °C.

Результаты растровой электронной микроскопии (рис. 90) показали, что морфология плёнок, полученных из растворов MAI с концентрацией 8 мг/мл в изопропанол, содержащих 3 и 10% DMF, почти не различается, однако в случае более высокой концентрации DMF наблюдается более плотное расположение кристаллов у поверхности подложки.

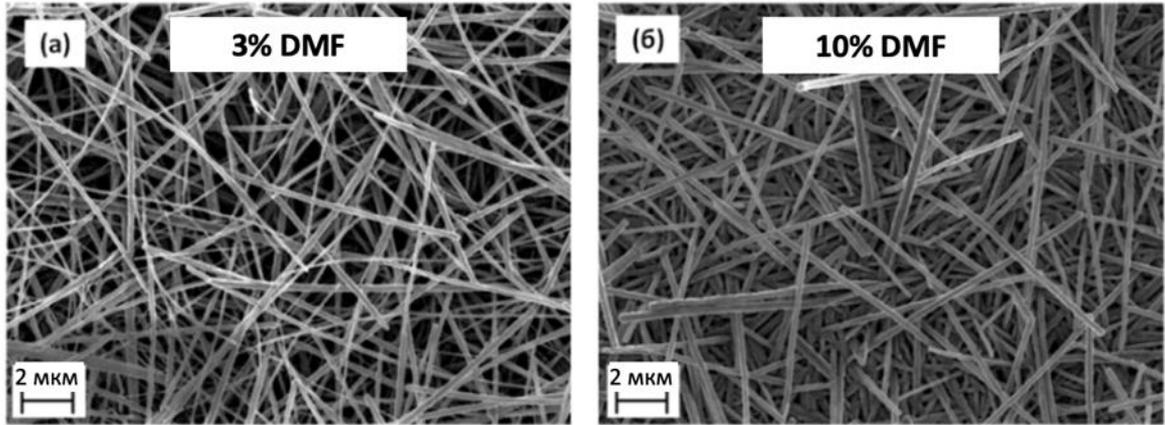


Рисунок 90. Плёнки перовскита с нитевидной морфологией, полученные при концентрациях DMF 3% (а) и 10% (б).

Влияние концентрации MAI

Для определения влияния концентрации MAI на морфологию плёнок перовскита MAPbI_3 была приготовлена серия образцов с содержанием MAI равным 2, 4, 8, 12 и 16 мг/мл. Плёнки иодида свинца погружались на 3 минуты в раствор, содержащий 10% DMF. Во всех случаях были получены плёнки, состоящие из нитевидных кристаллов. Было обнаружено, что длина и толщина кристаллов строго зависит от концентрации MAI в растворе (рис. 91).

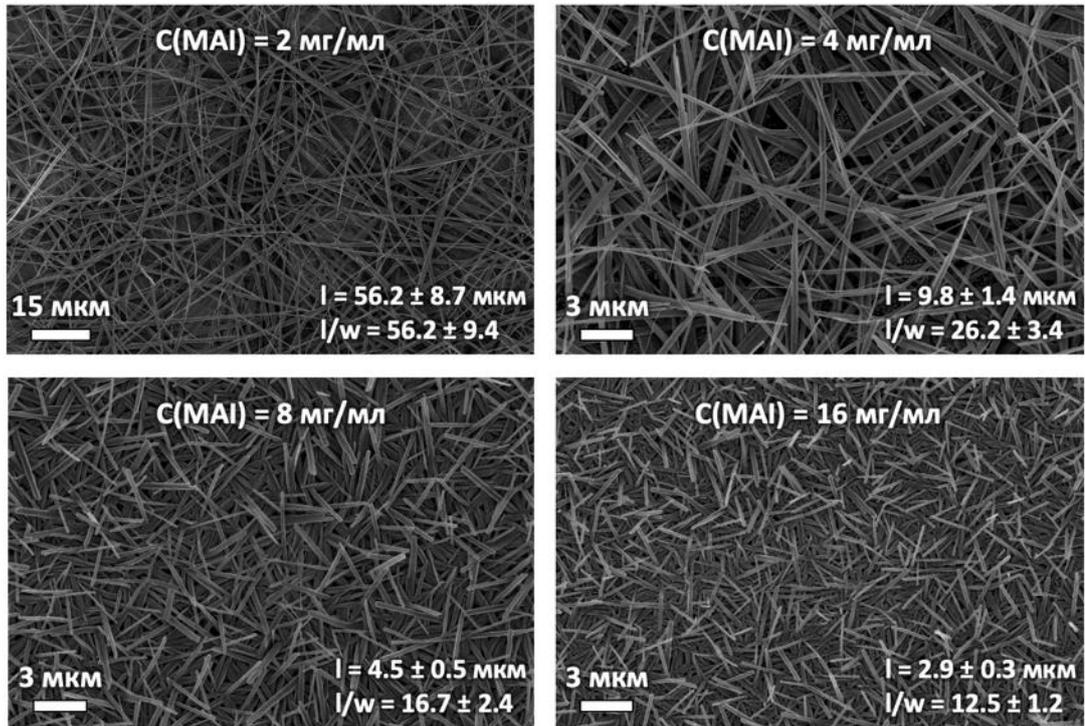


Рисунок 91. Нитевидные кристаллы перовскита MAPbI_3 , полученные при погружении плёнок PbI_2 на 3 минуты в раствор с различной концентрацией MAI, содержащий 10% DMF.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что все полученные плёнки содержат две фазы: MAPbI_3 и PbI_2 (рис. 92), при этом с увеличением концентрации возрастает доля иодида свинца, что может свидетельствовать о неполной конверсии исходной плёнки PbI_2 в кристаллосольват.

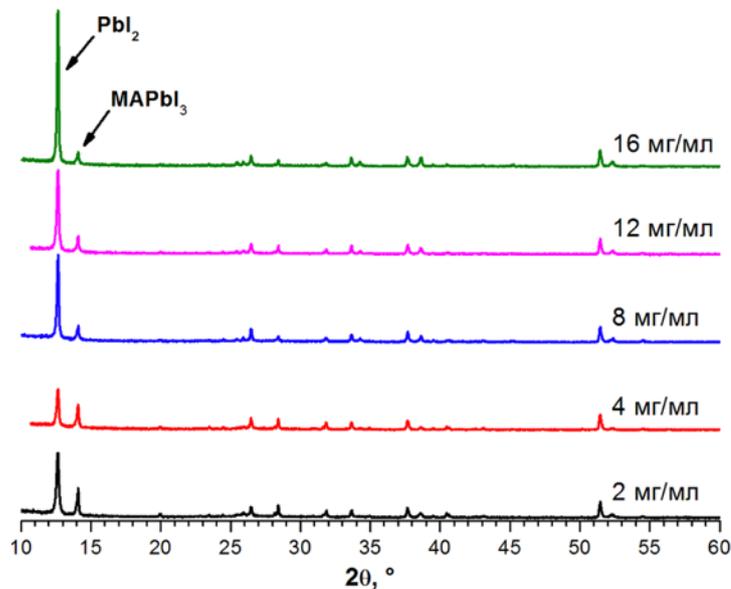


Рисунок 92. Дифрактограммы образцов, полученных при использовании различной концентрации MAI в растворе. Стрелками отмечены наиболее интенсивные рефлексы фазы MAPbI_3 (110) и PbI_2 (001).

Влияние времени выдерживания плёнок PbI_2 в растворе

Для определения влияния времени выдерживания на морфологию и фазовый состав нитевидных кристаллов перовскита $MAPbI_3$ была приготовлена серия образцов с условиями синтеза, аналогичными условиям получения образцов предыдущей описанной серии, однако в данном случае плёнки иодида свинца погружались в раствор, содержащий 10% DMF, не на 3, а на 30 минут.

Морфология образцов при 30 минутах выдерживания плёнок PbI_2 в растворе (рис. 93) практически не отличается от морфологии образцов, полученных при выдерживании плёнок в течение трёх минут (рис. 91). Увеличенные фрагменты поверхности нитевидных кристаллов, полученных в растворе с концентрацией MAI 2 мг/мл спустя 3 и 30 минут представлены на рис. 94; поверхность нитевидных кристаллов, полученных после длительного выдерживания, выглядит немного более шероховатой. В целом, можно сделать вывод, что время выдерживания не оказывает значительного влияния на морфологию частиц.

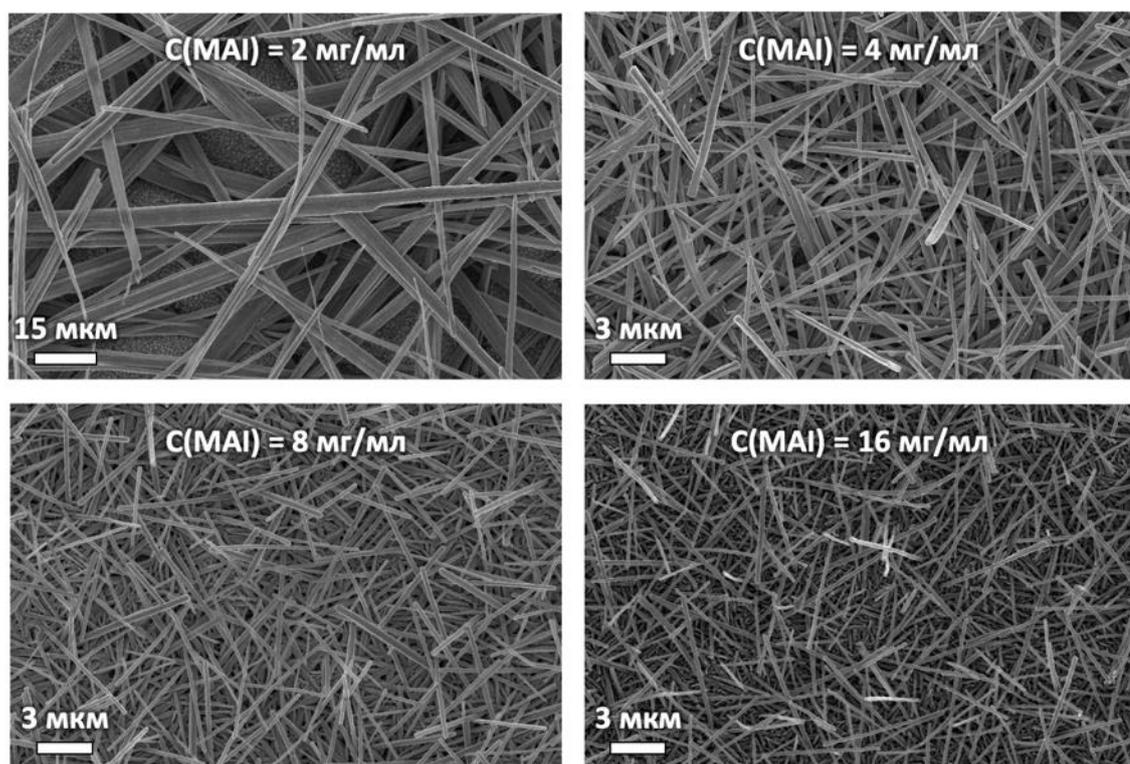


Рисунок 93. Нитевидные кристаллы перовскита $MAPbI_3$, полученные при погружении плёнок PbI_2 на 30 минут в раствор с различной концентрацией MAI, содержащий 10% DMF.

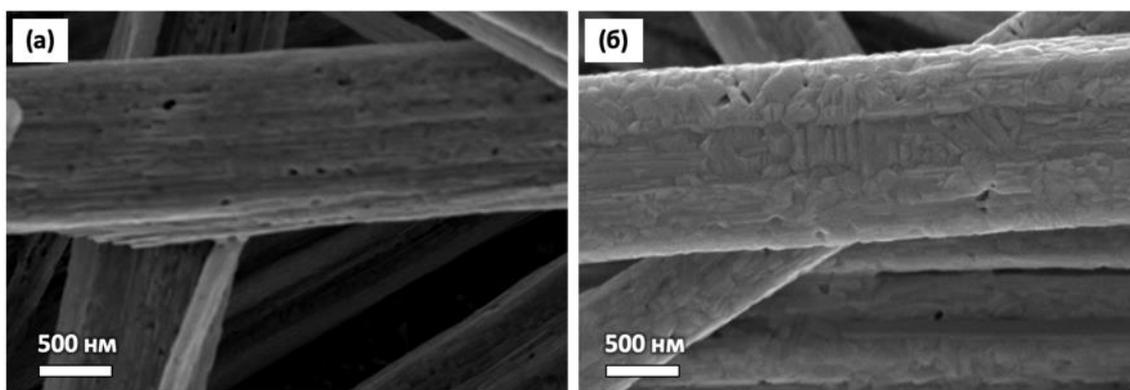


Рисунок 94. Сравнение морфологии нитевидных кристаллов после 3 минут (а) и 30 минут выдерживания плёнок иодида свинца в растворе.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов (рис. 95) показал увеличение доли перовскита по отношению к иодиду свинца по сравнению с образцами, полученными при 3 минутах выдерживания плёнок PbI_2 в растворе, что подтверждает предположение, что в случае более высоких концентраций раствора конверсия за 3 минуты протекала не полностью. Дальнейшее увеличение времени выдерживания плёнок в растворе не привело к изменению фазового состава образцов.

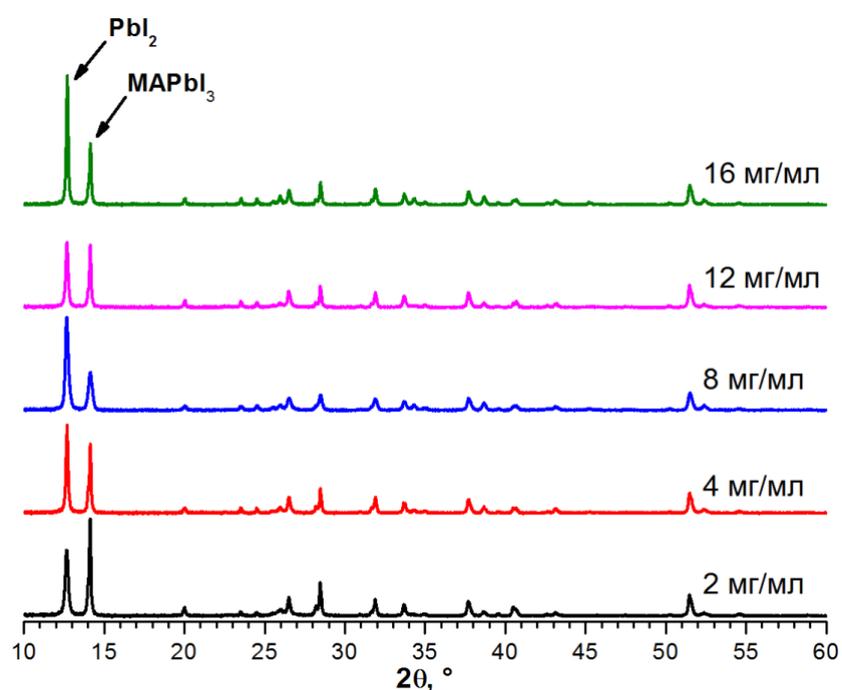


Рисунок 95. Дифрактограммы образцов, полученных при выдерживании плёнок PbI_2 в растворе в течение 30 минут. Стрелками отмечены наиболее интенсивные рефлексy фаз MAPbI_3 (110) и PbI_2 (001).

В отличие от предыдущих двух серий с выдерживанием плёнок PbI_2 в растворе, содержащем 10% DMF, в которых все плёнки начинали светлеть сразу после погружения в раствор, в серии образцов с использованием раствора, содержащего 3% DMF, после погружения в растворы с концентрацией MAI 12 и 16 мг/мл в начальный момент времени плёнки потемнели, спустя 5 минут на плёнках наблюдалось образование светлого налёта (рис. 96), а по истечении 30 минут все плёнки становились белыми подобно остальным плёнкам. Наблюдаемая динамика изменения цвета плёнки в растворах с высокой концентрацией MAI свидетельствует о том, что при относительно небольшой концентрации DMF (3%) и высокой концентрации MAI (16 мг/мл) в начальный момент времени реакция образования перовскита протекает более интенсивно, чем образование кристаллосольвата $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$. В начальный момент времени происходит образование перовскита, что приводит к потемнению плёнки, однако при дальнейшем выдерживании плёнки в растворе образовавшаяся фаза перовскита превращается в $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$, определяя белый цвет плёнки. Дополнительный эксперимент, в ходе которого плёнки перовскита MAPbI_3 погружались в раствор MAI в изопропанол, содержащий 3% DMF, подтвердил, что в данных условиях фаза MAPbI_3 полностью превращается в фазу $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$.

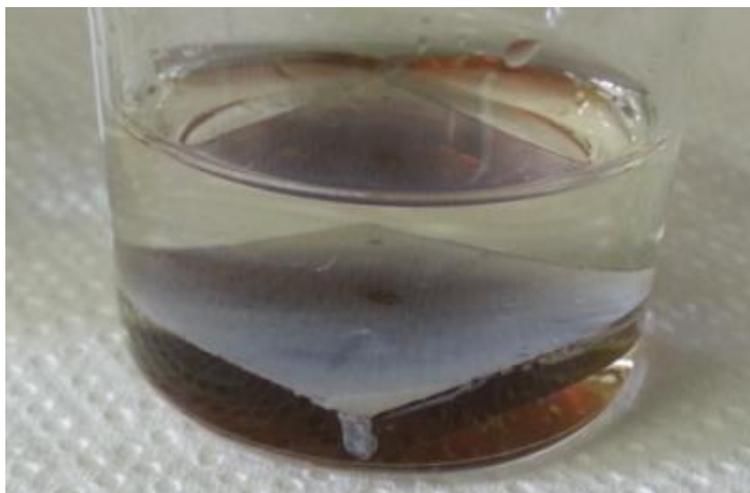


Рисунок 96. Внешний вид образца по истечении 5 минут нахождения в растворе с концентрацией MAI 16 мг/мл, содержащем 3% DMF.

Морфология всех полученных образцов (рис. 97) кроме образца, полученного в растворе с концентрации MAI 16 мг/мл, такая же как и в случае предыдущих двух серий. В случае концентрации MAI 16 мг/мл наблюдается большая дисперсия кристаллов по размеру. В частности, толщина кристаллов в этом случае варьируется от 70 нм до 1,5 мкм.

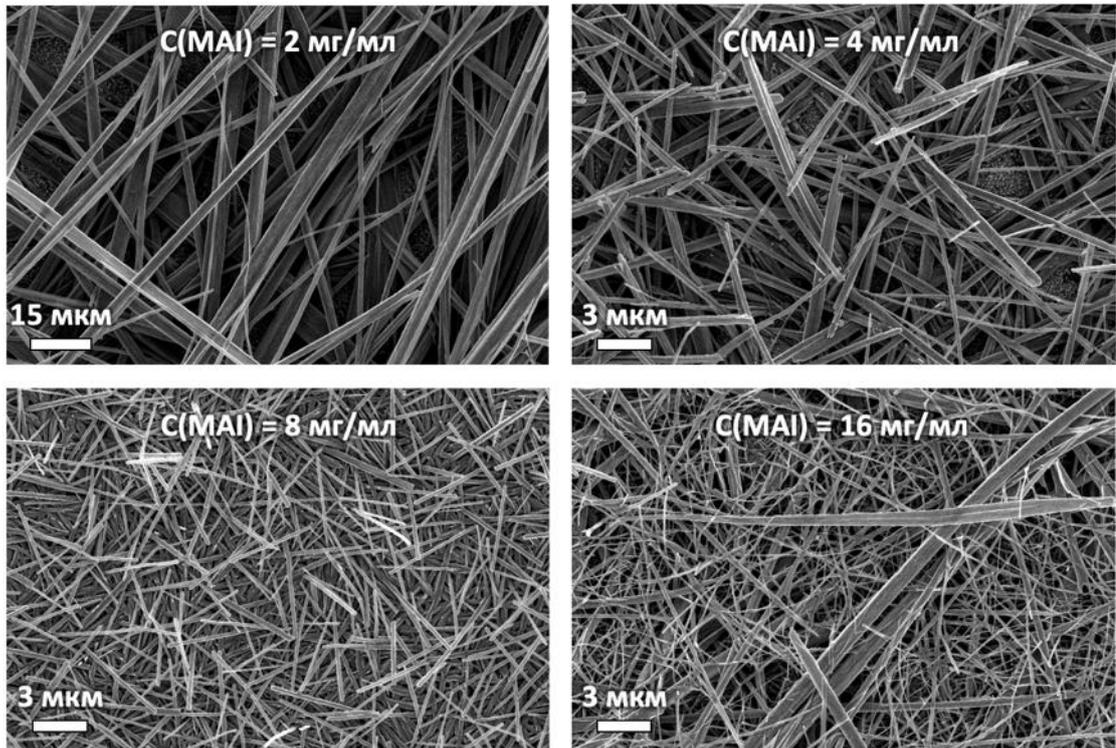


Рисунок 97. Нитевидные кристаллы перовскита MAPbI_3 , полученные при погружении плёнок PbI_2 на 30 минут в раствор с различной концентрацией MAI, содержащий 3% DMF.

Влияние растворителя

Помимо изопропанола в качестве растворителя был также использован хлорбензол. В чистом виде хлорбензол не растворяет MAI, однако при добавлении 10% DMF в полученной смеси растворителей может быть получен раствор с концентрацией MAI 4 мг/мл. При выдерживании плёнки иодида свинца в течение 1,5 минут были получены нитевидные кристаллы перовскита MAPbI_3 , аналогичные кристаллам, полученным в смеси растворителей изопропанол-диметилформамид. При этом в образце также присутствовала примесь иодида свинца (рис. 98 а). Интересно, что при увеличении времени выдерживания до 10 минут морфология плёнки сильно изменилась и представляла собой отдельные крупные зёрна перовскита диаметром 1-2 мкм (рис. 98 б). Состав плёнки с такой морфологией показал наличие единственной фазы – MAPbI_3 .

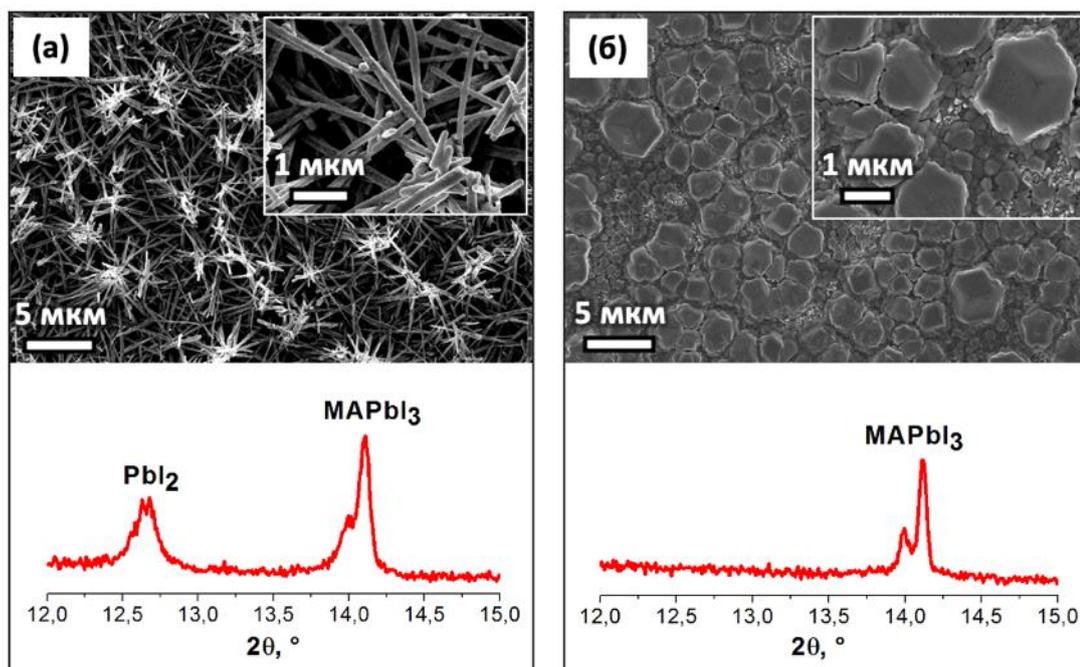


Рисунок 98. Изображения РЭМ и дифрактограммы образцов, полученных при выдерживании плёнок PbI_2 в растворе МАИ в хлорбензоле с добавлением 10% DMF в течение 90 секунд (а) и 10 минут (б).

Таким образом, продемонстрирована возможность получения нитевидных кристаллов перовскита MAPbI_3 с использованием ещё одного растворителя – хлорбензола.

4.8.1.3. Получение однофазных нитевидных кристаллов MAPbI_3

Как уже было отмечено, после отжига полученные плёнки содержат значительное количество примеси иодида свинца, образующегося при разложении кристаллосольвата $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$. Для определения пространственного распределения фаз MAPbI_3 и PbI_2 использовали метод фотолюминесцентного картирования. Исследовано два образца, содержащих нитевидные кристаллы различного размера, полученных при выдерживании плёнок PbI_2 в течение 30 минут в растворах с концентрациями МАИ 2 мг/мл и 8 мг/мл соответственно. В обоих образцах (рис. 99) иодид свинца равномерно распределён внутри кристаллов. Кроме того, в случае крупных кристаллов наблюдаются также области с повышенным содержанием иодида свинца (рис. 99 г,д).

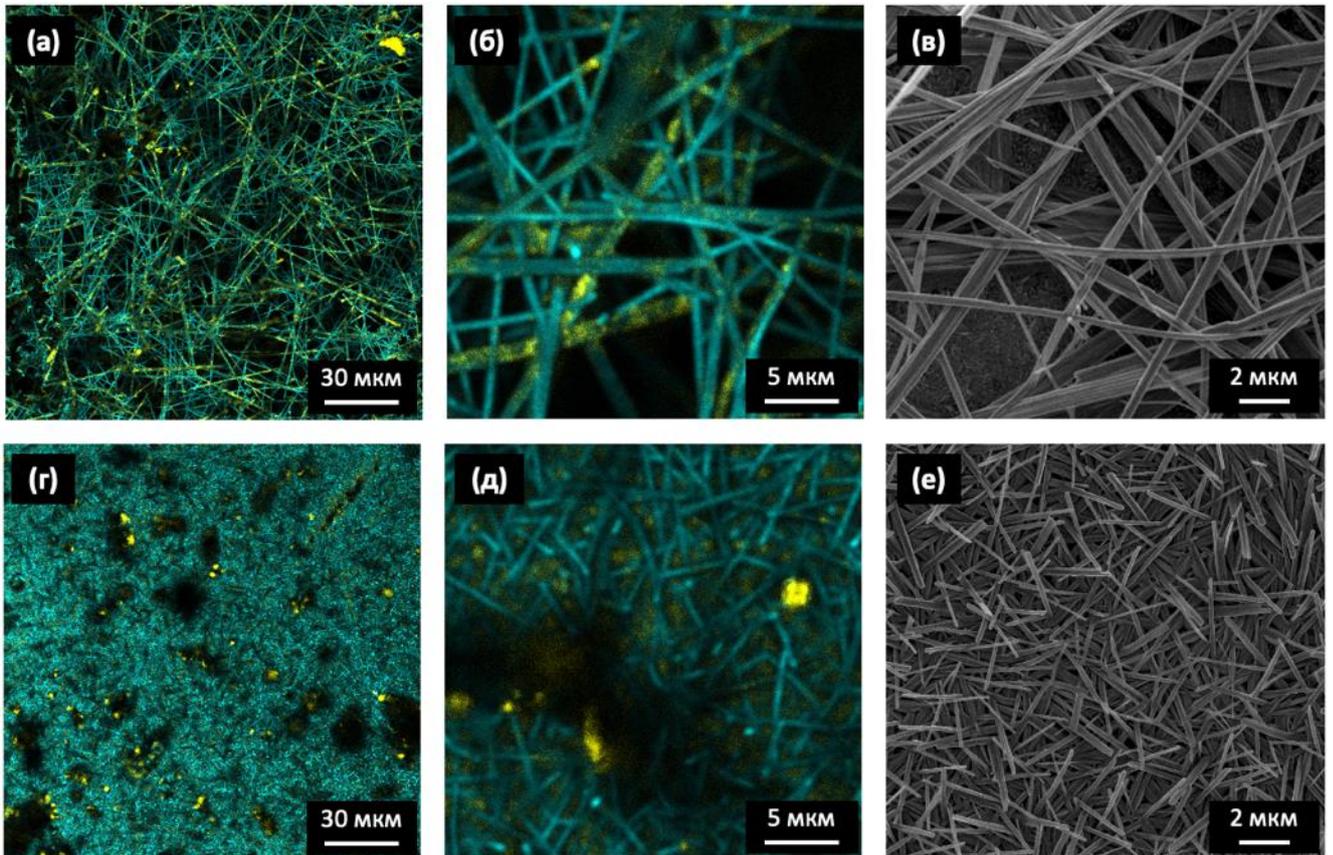


Рисунок 99. Фотолуминесцентное картирование нанонитей MAPbI_3 , полученных из растворов, содержащих МАI с концентрацией 2 мг/мл (а,б) и 8 мг/мл (г,д) и соответствующие им изображения растровой электронной микроскопии (в) и (е). Жёлтый цвет соответствует эмиссии в диапазоне 500 – 550 нм, относящейся к фазе PbI_2 , синий цвет соответствует эмиссии в диапазоне 700 – 800 нм. Интенсивность цвета соответствует интенсивности эмиссии.

Для получения нитевидных кристаллов перовскита MAPbI_3 без примеси PbI_2 полученные плёнки, состоящие из нитевидных кристаллов перовскита MAPbI_3 , содержащих примесь PbI_2 , погружались в раствор МАI в изопропанолe с концентрацией 2 мг/мл на 10 минут. В результате примесь иодида свинца, содержащаяся в образцах, была «доконвертирована» в перовскит, и были получены однофазные образцы нитевидных кристаллов MAPbI_3 , что подтверждено данными рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии (рис. 100)

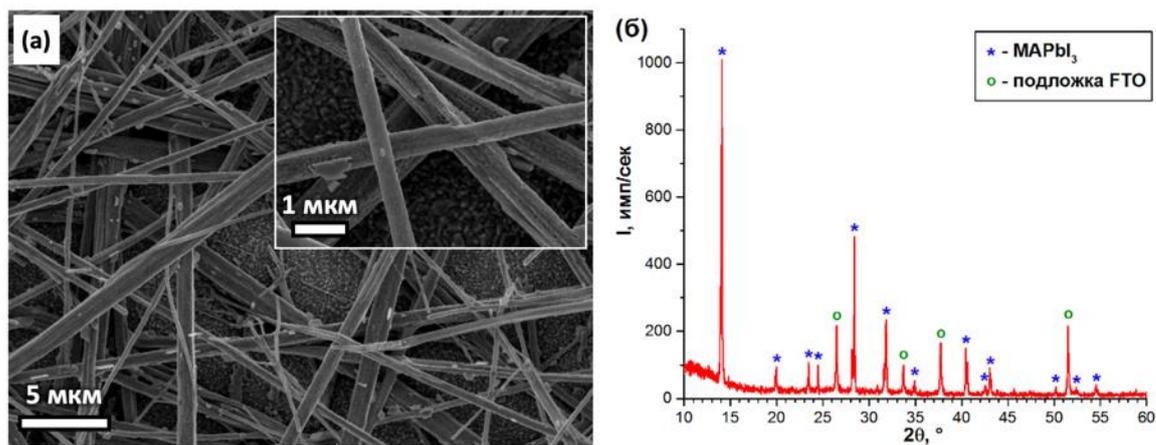


Рисунок 100. Изображение РЭМ (а) и дифрактограмма (б) образца, полученного при выдерживании плёнок неоднородных нитевидных кристаллов перовскита в растворе МАИ в изопропанол.

4.8.1.4. Получение нитевидных кристаллов FAPbI_3 из поликристаллических плёнок PbI_2

Для определения возможности получения аналогичным методом нитевидные кристаллы с другим катионным составом (FAPbI_3), плёнки PbI_2 погружались в раствор, содержащий иодид формамидиния (FAI). Установлено, данный метод позволяет успешно получить нитевидные кристаллы перовскита FAPbI_3 (рис. 101 а). При этом при использовании концентрации, соответствующей по количеству молей концентрации МАИ 8 мг/мл, размер образующихся нитевидных кристаллов больше, чем в случае кристаллов MAPbI_3 , и составляет 70-100 мкм в длину и 500-1000 нм в диаметре. В отличие от фазы MAPbI_3 , кристаллизующейся при комнатной температуре со структурой перовскита, в случае катиона формамидиния стабильной является не перовскитная фаза $\delta\text{-FAPbI}_3$ жёлтого цвета (рис. 101 а). Для получения перовскитной фазы $\alpha\text{-FAPbI}_3$ плёнка была подвергнута температурной обработке при 150 °С в течение 30 минут. При этом морфология плёнки не изменилась (рис. 101 б).

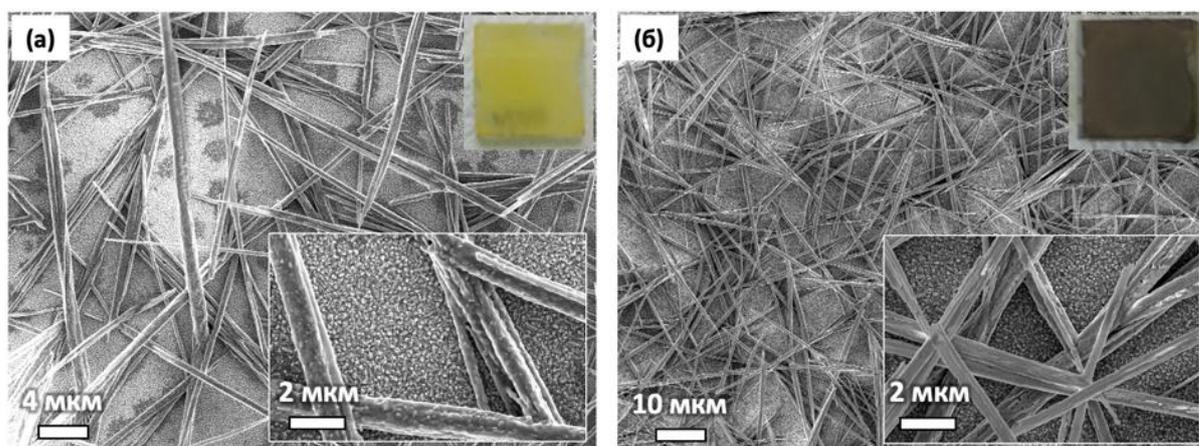


Рисунок 101. Нитевидные кристаллы FAPbI_3 до прокаливания при температуре 150 °С в течение 30 минут (а) и после (б). На вставке показан внешний вид образцов.

Рентгенофазовый анализ подтвердил образование δ -FAPbI₃ в ходе синтеза, а также полное превращение данной фазы в α -FAPbI₃ в процессе отжига (рис. 102). При этом в образце также наблюдалась примесь PbI₂.

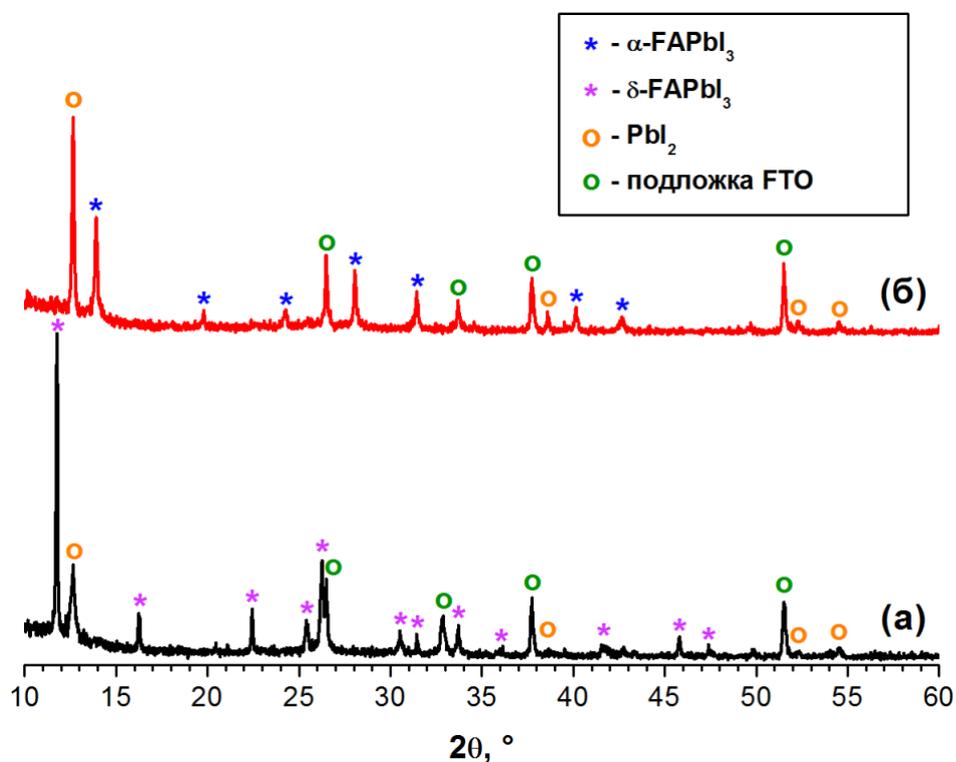


Рисунок 102. Дифрактограммы нитевидных кристаллов FAPbI₃ до прокаливания при температуре 150 °С в течение 30 минут (а) и после (б).

Исследование процесса формирования нитевидных кристаллов в этом случае также показало, что причиной такой морфологии является формирование кристаллосольвата, в данном случае (FA)₂Pb₃I₈·4DMF (рис. 103). При этом реакция протекала намного быстрее, и образец полностью становился белым спустя уже две минуты после выдерживания в растворе. Интересно, что при длительном выдерживании плёнки иодида свинца в растворе (более 5-7 минут) наблюдалось её полное растворение.

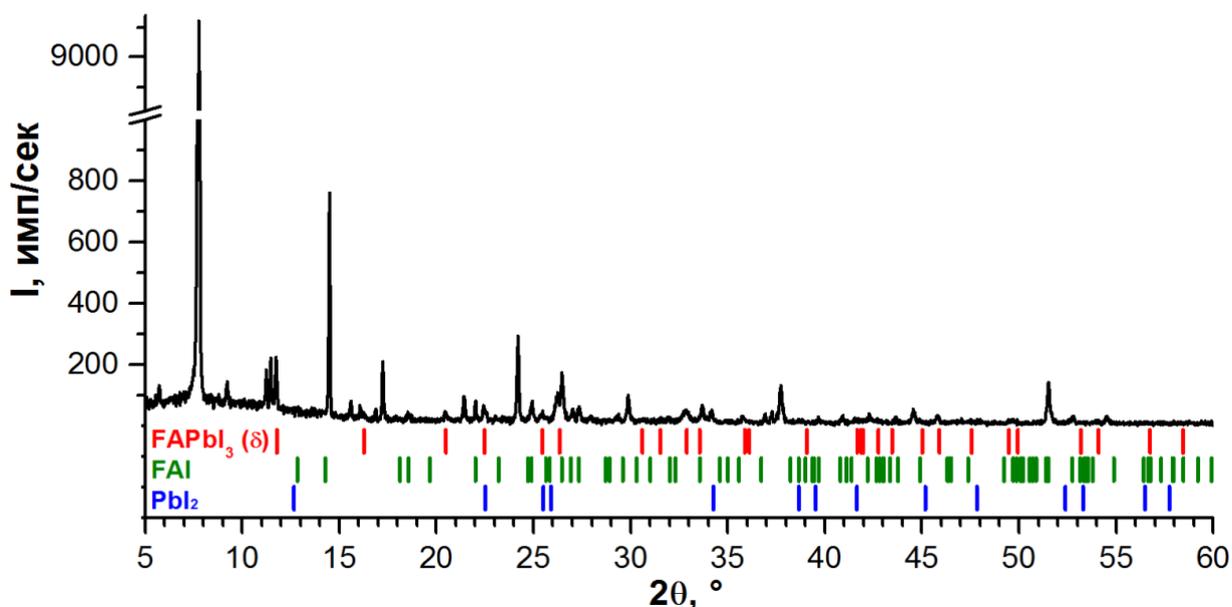


Рисунок 103. Дифрактограмма только что извлечённой из раствора плёнки $(\text{FA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 4\text{DMF}$.

Попытка получения нитевидных кристаллов FA^+ и MA^+ для получения перовскита смешанного состава не привела к формированию оформленных нитевидных кристаллов (рис. 104 б), а цвет образца был неравномерно распределён по поверхности от жёлтого до серого, что может являться следствием конкуренции процессов образования двух кристаллосольватов $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$ и $(\text{FA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 4\text{DMF}$.

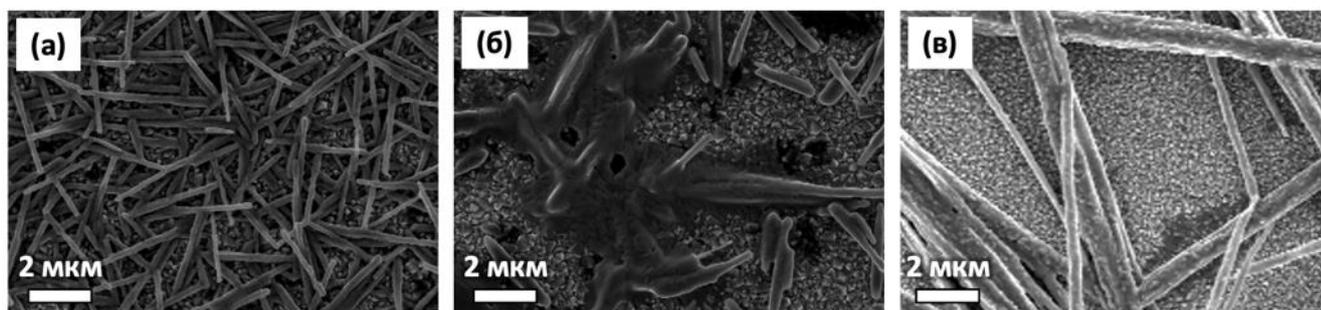


Рисунок 104. Перовскит с различным катионным составом:
 MAPbI_3 (а), $(\text{MA}/\text{FA})\text{PbI}_3$ (б) и FAPbI_3 (в).

4.8.1.5. Нитевидные кристаллы перовскита с различным анионным составом

Замена MAI и FAI на MABr , FABr , MACl и FACl , а PbI_2 на PbBr_2 и PbCl_2 в описанной выше методике получения нитевидных кристаллов MAPbI_3 и FAPbI_3 не привела к формированию нитевидных кристаллов перовскитов другого анионного состава (рис. 115).

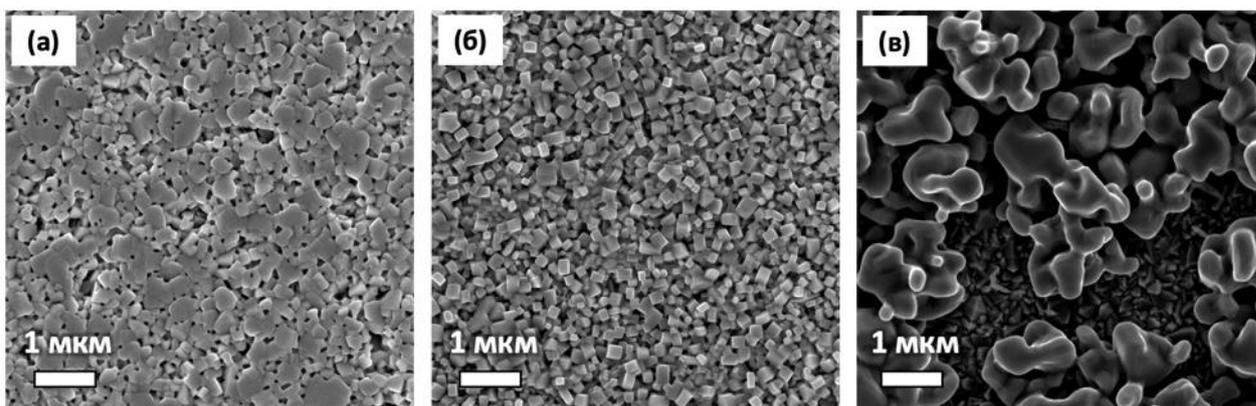


Рисунок 105. Морфология плёнок, полученных при конверсии PbBr_2 и PbCl_2 с различным анионным составом: MAPbBr_3 (а), MAPbCl_3 (б) и FAPbBr_3 (в).

Данные наблюдения согласуются с результатами, представленными в разделах 4.2 и 4.4, где при кристаллизации растворов бромидных перовскитов в DMF наблюдалось формирование не кристаллосольватов, а целевой фазы перовскита, в отличие от случая растворов иодидных перовскитов. Так, можно сделать вывод, что иодид-анион играет ключевую роль в образовании кристаллосольватов в данных условиях синтеза, и его использование является критичным для образования кристаллосольватов и получения нитевидной морфологии перовскитов.

Попытка получения перовскита со смешанным анионным составом также не увенчалась успехом. Обнаружено, что в случае фаз смешанного анионного состава, полученных путём погружения подложки PbI_2 в раствор бромида метиламмония и подложки PbBr_2 в раствор иодида метиламмония наблюдается кубическая и «рыхлая продолговатая» морфологии соответственно (рис. 106), обусловленные не только формированием перовскита, но и протекающим параллельно ионным обменом, что затрудняет однозначную морфологическую классификацию образующейся фазы.

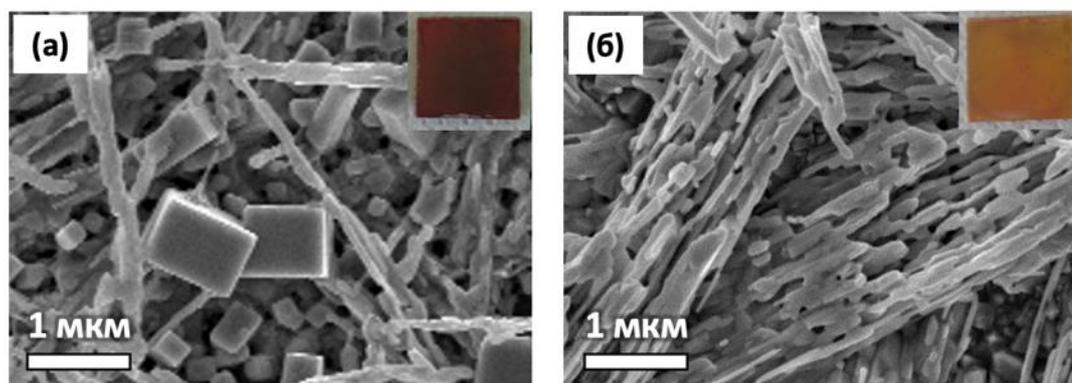


Рисунок 106. Морфология перовскитов со смешанным анионным составом, полученных при погружении плёнки PbI_2 в раствор MAI и плёнки PbBr_2 в раствор MAI .

Получение нитевидных кристаллов перовскита MAPbBr_3

Поскольку нитевидные кристаллы перовскита, содержащего бромидный и хлоридный анион, не образуются напрямую, был проведён эксперимент по замене иодид-иона в структуре перовскита на бромид-ион путём ионного обмена. Для этого образцы нитевидных кристаллов MAPbI_3 , полученные путём выдерживания в растворах с концентрацией MAI 2 мг/мл и 8 мг/мл погружались на 30 минут в раствор бромид метиламмония в изопропанол с концентрацией 5,64 мг/мл (молярная концентрация эквивалентна 8 мг/мл MAI, 0,0503 моль/л). Изображения морфологии полученных образцов представлены на рис. 107. Морфология крупных нитевидных кристаллов образца, полученного из раствора с концентрацией MAI 2 мг/мл сохранилась (рис. 107 а), в то время как в случае небольших нитевидных кристаллов образца, полученного из раствора с концентрацией MAI 8 мг/мл, рекристаллизация, сопровождающая ионный обмен привела к полной утрате нитевидной морфологии кристаллов (рис. 107 б).

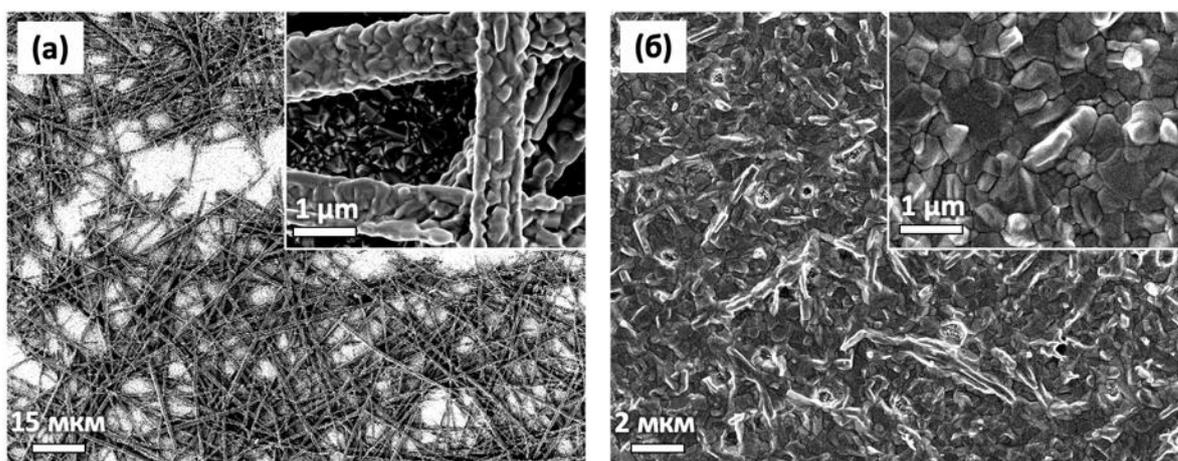


Рисунок 107. Морфология плёнок перовскита MAPbBr_3 , полученных выдерживанием крупных (а) и мелких (б) нитевидных кристаллов MAPbI_3 в растворе MABr .

Для изучения процесса конверсии нитевидных кристаллов MAPbI_3 и MAPbBr_3 были получены 4 образца нитевидных кристаллов MAPbI_3 , полученных из раствора с концентрацией MAI 2 мг/мл, время погружения которых в раствор MABr составляло 5, 15, 30 и 60 минут (рис. 108).

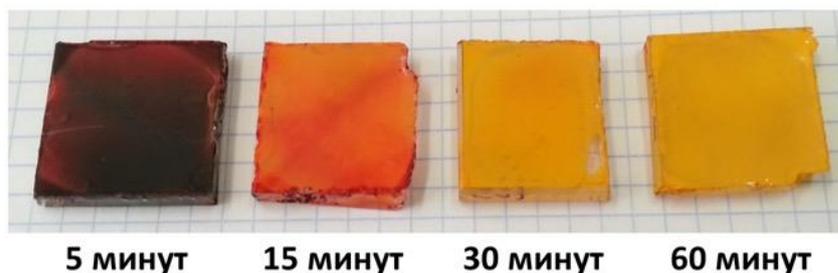


Рисунок 108. Изменение цвета образцов нитевидных кристаллов MAPbI_3 при различном времени выдерживания в растворе MABr .

В ходе конверсии MAPbI_3 в MAPbBr_3 морфология сохранилась (рис. 109 а), при этом тетрагональная фаза MAPbI_3 полностью была превращена в кубическую фазу MAPbBr_3 (рис. 109 б). Примечательно, что в ходе ионного обмена рефлексы фазы MAPbI_3 постепенно переходят в рефлексы фазы MAPbBr_3 (например, рефлекс (110) MAPbI_3 смещается в область больших углов, превращаясь в рефлекс (001) MAPbBr_3).

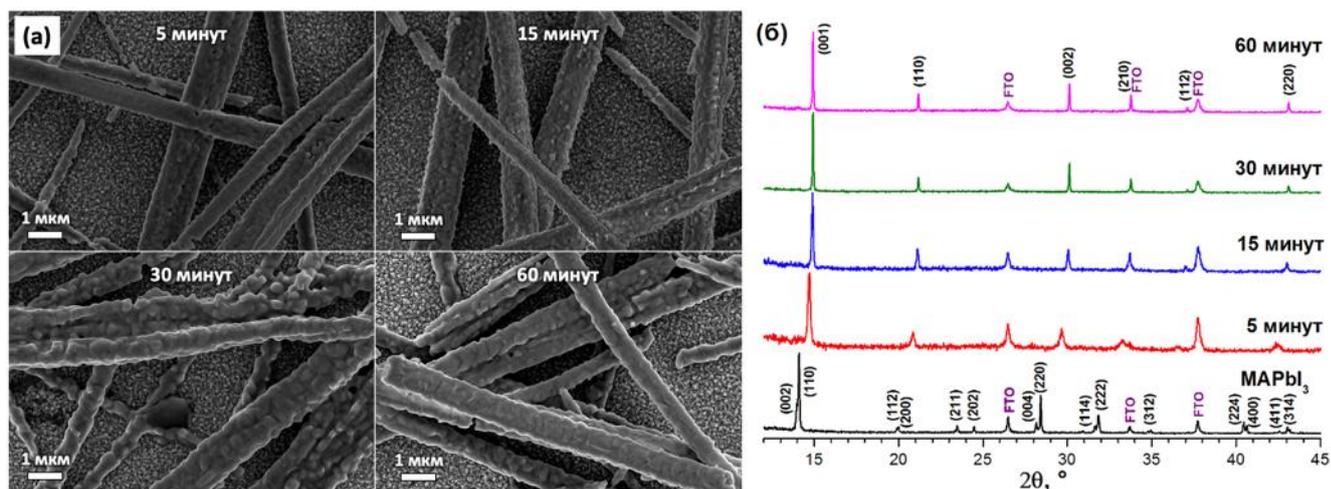


Рисунок 109. Изображения РЭМ (а) и дифрактограммы (б) нитевидных кристаллов перовскита, полученных при различном времени выдерживания нитевидных кристаллов MAPbI_3 в растворе MABr .

Из данных рентгенофазового анализа можно видеть, что дифрактограммы образцов, полученных после 30 и 60 минут протекания ионного обмена, не отличаются между собой и соответствуют чистой фазе MAPbBr_3 , однако спектры фотолюминесценции двух данных образцов отличаются. При конверсии наблюдается снижение интенсивности максимума фотолюминесценции MAPbI_3 и его одновременный сдвиг в область коротких длин волн. В то же время постепенно появляется максимум фотолюминесценции, соответствующий фазе MAPbBr_3 в области коротких длин волн (рис. 110).

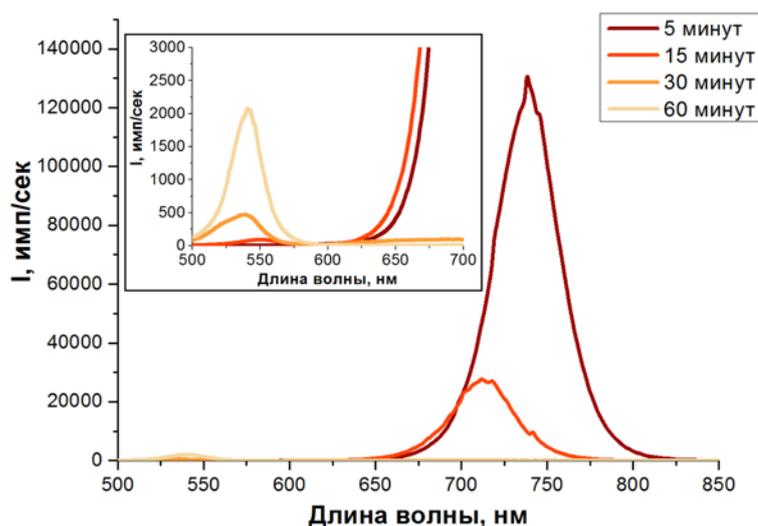


Рисунок 110. Спектры фотолюминесценции нитевидных кристаллов перовскита, полученных при различном времени выдерживания нитевидных кристаллов MAPbI_3 в растворе MAVr .

Получение нитевидных кристаллов перовскита MAPbCl_3

Для получения нитевидных кристаллов перовскита MAPbCl_3 был проведён эксперимент по замещению методом ионного обмена анионов Br^- на Cl^- . Для этого нитевидные кристаллы MAPbBr_3 были погружены в раствор MACl с концентрацией 3,4 мг/мл. Морфология кристаллов MAPbCl_3 значительно отличается от морфологии полученных кристаллов MAPbI_3 и MAPbBr_3 ; их структура состоит из отчётливо различимых зёрен размером 300 – 600 нм (рис. 111). Поскольку в ходе процесса замещения иодид-ионов на бромид-ионы, сопровождающегося увеличением объёма фазы на 22%, морфология нитевидных кристаллов сохраняется, а при замещении бромид-ионов на хлорид-ионы объём увеличивается на 13,2%, расширение кристаллов, вероятно, не является причиной потери хорошо оформленной морфологии нитевидных кристаллов. По-видимому, такое изменение морфологии связано с различием в энергии процессов перекристаллизации при участии разных анионов.

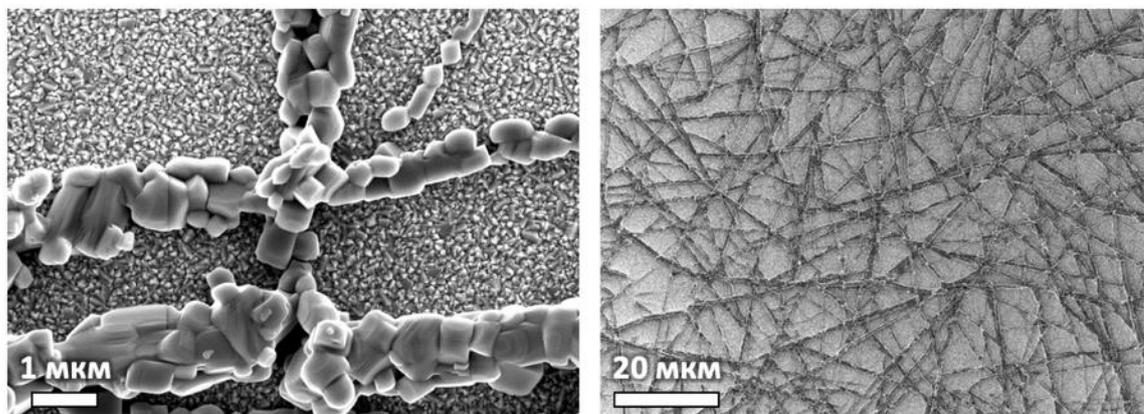


Рисунок 111. Нитевидные кристаллы перовскита MAPbCl_3 , полученные путём ионного обмена из нитевидных кристаллов MAPbBr_3 в растворе MACl .

Рентгенофазовый анализ подтвердил образование чистой фазы MAPbCl_3 (рис. 112).

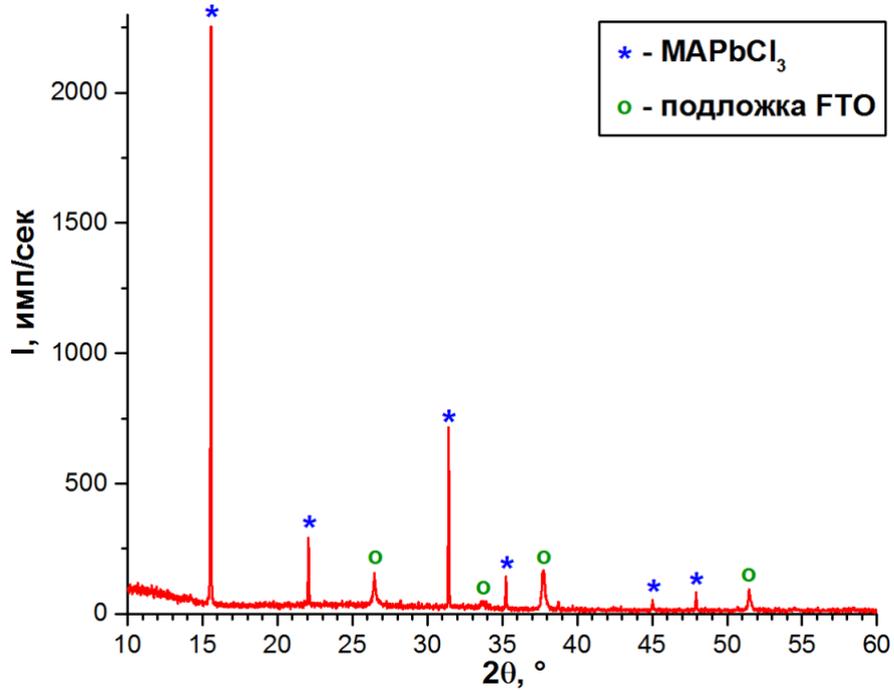


Рисунок 112. Дифрактограмма нитевидных кристаллов перовскита MAPbCl_3 .

Получение нитевидных кристаллов перовскита FAPbBr_3

Аналогичным методом в результате ионного обмена были получены нитевидные кристаллы FAPbBr_3 (рис. 113 а), рентгенофазовый анализ подтвердил наличие единственной фазы FAPbBr_3 в образце (рис. 113 б).

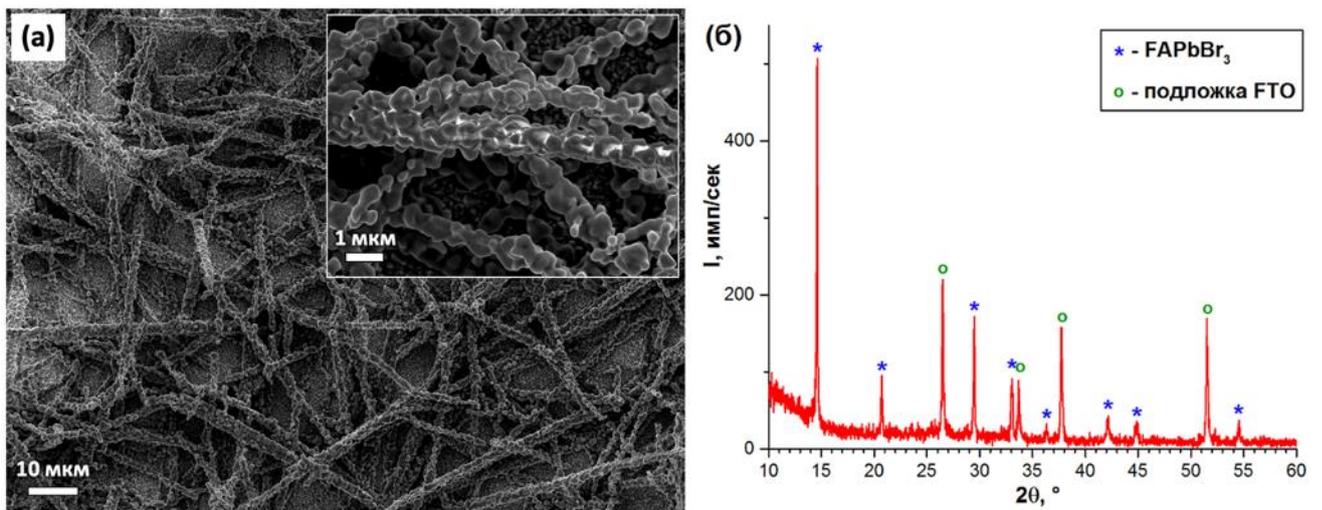


Рисунок 113. Нитевидные кристаллы перовскита FAPbBr_3 , полученные путём ионного обмена из нитевидных кристаллов FAPbI_3 в растворе FABr .

Таким образом, в ходе ионного обмена были получены массивы нитевидных кристаллов перовскита с различным катионным и анионным составом: MAPbBr_3 , MAPbCl_3 и FAPbBr_3 , которые не могут быть получены при помощи прямой реакции галогенидов свинца с галогенидами метиламмония и формамидиния.

Важным параметром характеристики оптических свойств гибридных органо-неорганических перовскитов является их фотолюминесценция. На рис. 114 представлены спектры фотолюминесценции нитевидных кристаллов MAPbI_3 , MAPbBr_3 , FAPbI_3 и FAPbBr_3 . Полученные образцы демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию, а положение и полуширина пиков согласуются с литературными данными фотолюминесценции данных соединений [71].

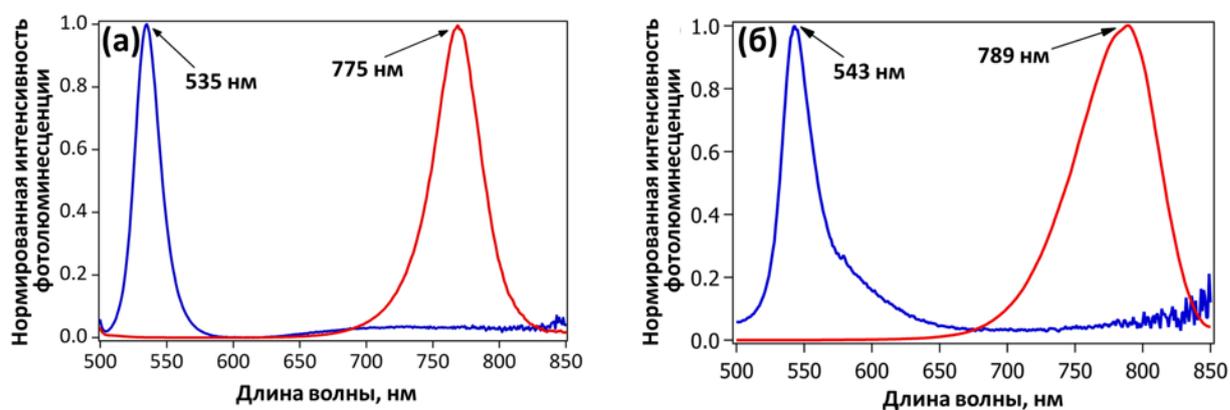


Рисунок 114. Спектры фотолюминесценции перовскитов MAPbI_3 (красная кривая) и MAPbBr_3 (синяя кривая) (а) и перовскитов FAPbI_3 (красная кривая) и FAPbBr_3 (синяя кривая) (б).

Таким образом, были получены нитевидные кристаллы составов MAPbI_3 , MAPbBr_3 , FAPbI_3 и FAPbBr_3 , с характерными размерами от 3 до 60 мкм в длину и отношением длины к диаметру от 12 до 60 мкм, демонстрирующих интенсивную фотолюминесценцию. Согласно актуальному обзору [264], опубликованному в журнале *Small* в 2018 году, подобные материалы находят применение в создании фотодетекторов и светоизлучающих устройств.

4.8.2 Влияние равновесий в растворе на тип и состав кристаллизующихся фаз

Литературные данные о необычном характере изменения растворимости MAPbI_3 в GBL с наблюдаемым при 60°C максимумом [131], а также сведения о наблюдаемом методом динамического рассеяния света (ДРС) частицах размера 1 – 2 нм в растворах MAPbI_3 в GBL [268] вызывают вопрос о формах присутствия прекурсоров MAI и PbI_2 при их растворении в GBL.

Чтобы проанализировать структуру иодоплюмбатных комплексов в растворах MAPbI_3 в GBL, а также сравнить её со структурой комплексов в растворах MAPbI_3 в DMSO и DMF, данные растворы были исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). На спектрах КР 1 М растворов PbI_2 и MAPbI_3 в DMSO и DMF (рис. 115) наблюдаются три моды колебаний при 50 , 83 и 113 см^{-1} , которые можно отнести к деформационным колебаниям I-Pb-I , а также симметричным и асимметричным валентным колебаниям Pb-I в согласии с литературными данными [269–272].

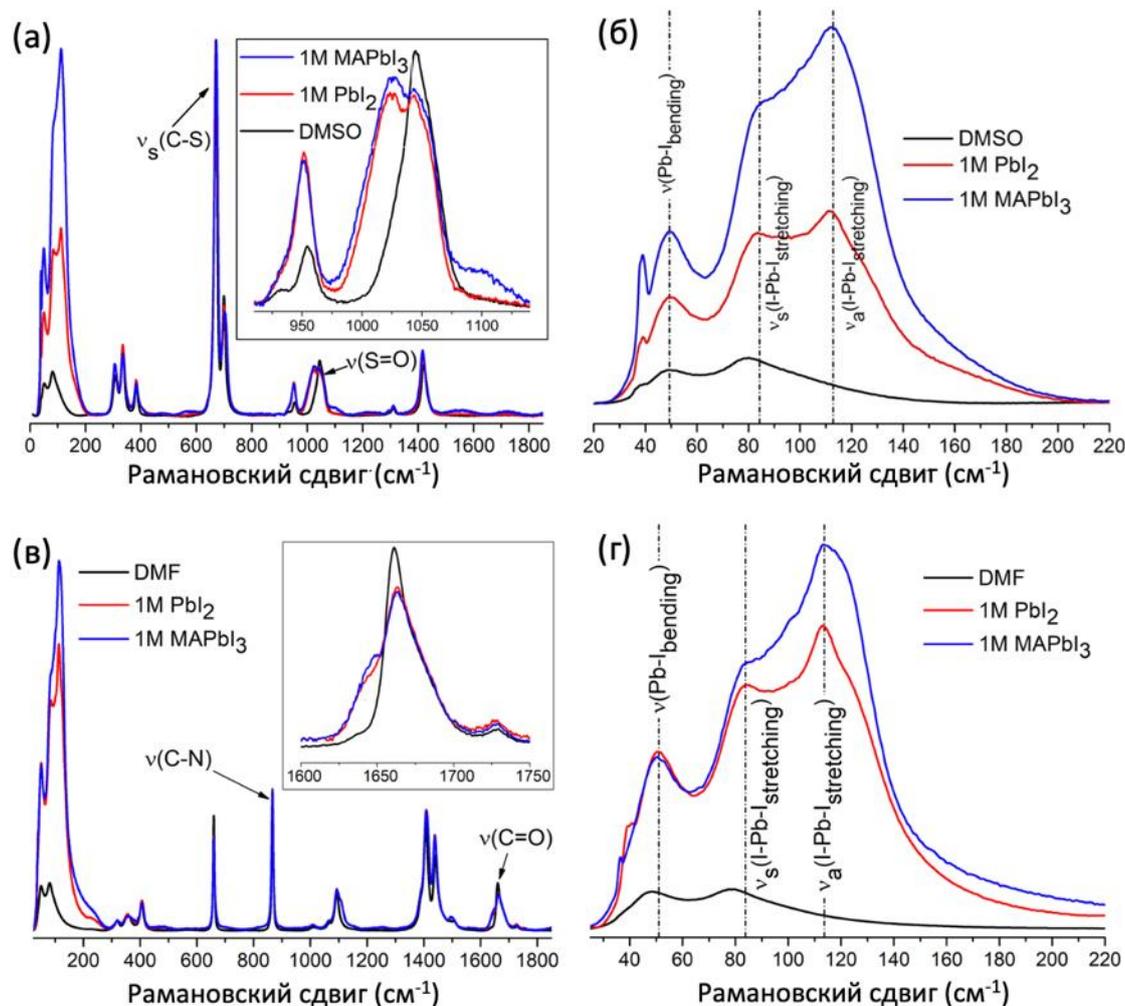


Рисунок 115. Спектры комбинационного рассеяния 1 М растворов MAPbI_3 и PbI_2 в DMSO (а) и в DMF (б).

В растворах PbI_2 основным видом частиц в растворе являются сольватированные молекулы PbI_2 , а три наблюдаемые моды колебаний относятся к незаряженным комплексам $\text{PbI}_2(\text{S})_n$. Однако в случае растворов MAPbI_3 в присутствии ионов I^- формируются координационные комплексы вида $[\text{PbI}_{2+n}]^n$. Поскольку заряд в данных комплексах распределён менее симметрично, отношение интенсивности мод асимметричных валентных колебаний к симметричным в таких растворах выше, чем в случае растворов PbI_2 (рис. 115).

При добавлении избыточного количества иодид-анионов отношение интенсивности мод асимметричных валентных колебаний к симметричным ещё больше возрастает (рис. 116), при этом наблюдается сдвиг антисимметричной моды в сторону меньших значений энергии из-за ослабления связи $\text{Pb}-\text{I}$ в насыщенных заряженных комплексах, таких как PbI_4^{2-} , характеризующихся высокой электронной плотностью на атоме Pb .

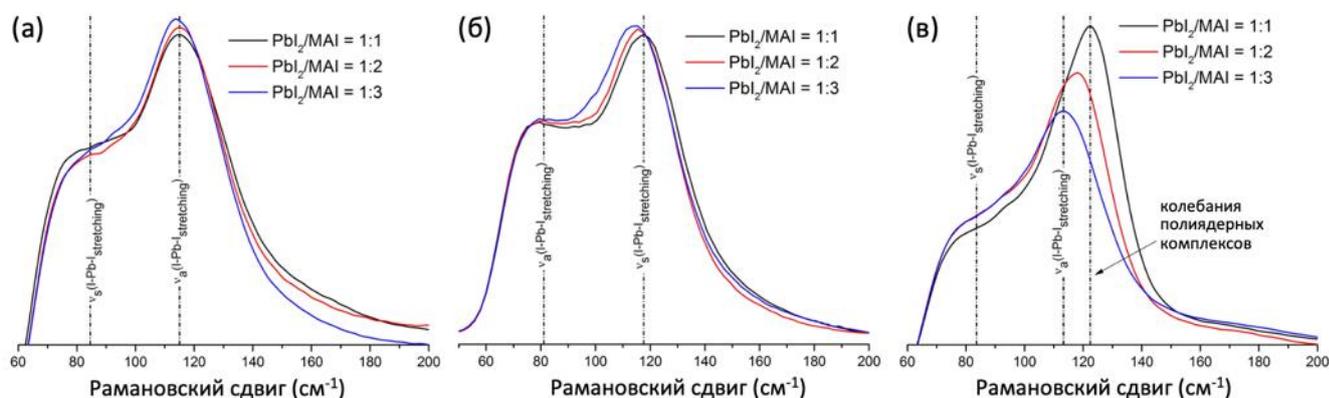


Рисунок 116. Спектры КР 1 М растворов MAPbI_3 в DMSO (а), DMF (б) и GBL (в) с различным соотношением PbI_2/MAI : 1:1 (чёрная линия), 1:2 (красная линия), 1:3 (синяя линия). Условия измерения: лазер 633 нм, 50% мощность, нормировка по интенсивности КР-излучения монокристаллического кремния.

О формировании координационных комплексов в растворе MAPbI_3 свидетельствует также батохромное смещение колебания $\text{S}=\text{O}$, вызванное интенсивным взаимодействием DMSO с Pb^{2+} (увеличенный фрагмент на рис. 115 а). При этом в MAPbI_3 в DMF сдвиг колебания $\text{C}=\text{O}$ выражен слабее, отражая более слабое взаимодействие DMF с Pb^{2+} (увеличенный фрагмент на рис. 115 в).

По сравнению с DMSO и DMF растворитель GBL намного слабее взаимодействует с Pb^{2+} , и как следствие, PbI_2 не растворяется в GBL в отсутствие ионов I^- в растворе, поскольку заряженные комплексы в этом случае не образуются. На спектрах КР растворов MAPbI_3 в GBL помимо трёх уже упомянутых колебательных мод, которые наблюдаются во всех трёх растворителях (DMSO, DMF, GBL) присутствует ещё одна мода при 123 см^{-1} . Результаты деконволюции спектра свидетельствуют о том, что ширина пика на полувысоте примерно в три

раза меньше, чем соседний пик, соответствующий моде асимметричных колебаний. Проведённые недавно расчёты методом DFT предсказывают наличие подобной моды в спектрах КР у кластеров $(\text{MAPbI}_3)_4$, в то время как в случае изолированных октаэдров PbI_6 такая мода не наблюдается [272]. Кроме того, согласно литературным данным, данная мода колебаний наблюдается в кристаллах MAPbI_3 и приписывается колебаниям решётки [273]. Таким образом, можно заключить, что наблюдаемая при 123 см^{-1} дополнительная колебательная мода может соответствовать полядерным иодоплюмбатным комплексам в растворе. Дополнительным аргументом в пользу данной гипотезы служит практически полное совпадение спектров раствора MAPbI_3 в GBL и кристаллосольвата $(\text{MA})_{8-z}\text{Pb}_{18-\delta/2}\text{I}_{44-\delta-z}\cdot y\text{GBL}$ со структурным мотивом кластеров $[\text{Pb}_{18}\text{I}_{44}]^{8-}$ (рис. 117).

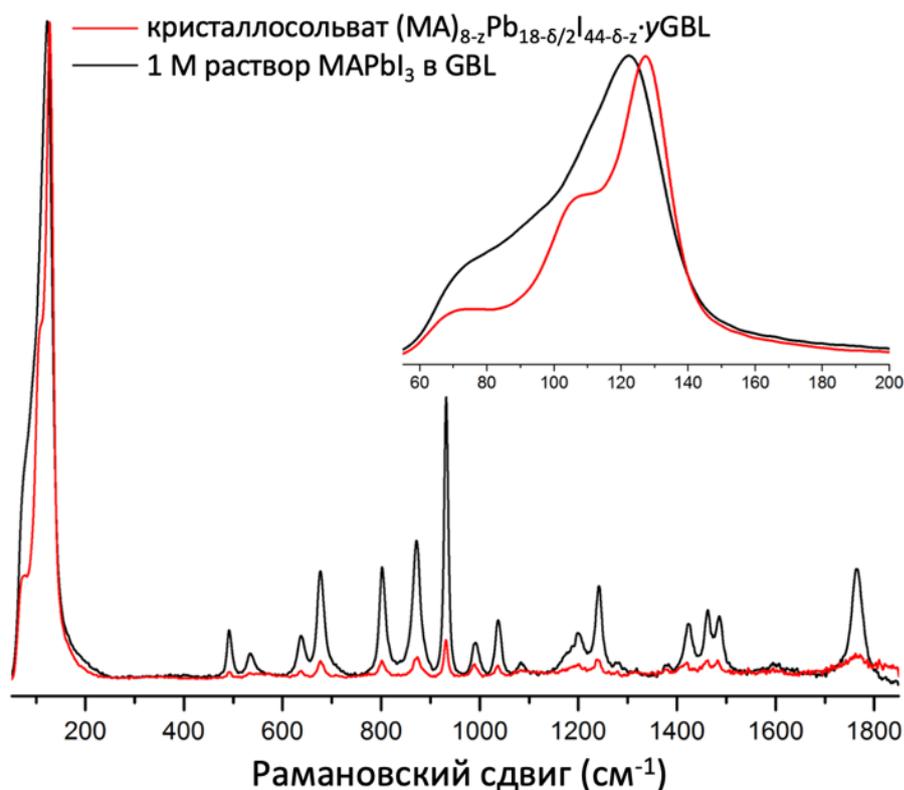


Рисунок 117. Спектры КР раствора MAPbI_3 в GBL (чёрный) и кристаллосольвата $(\text{MA})_{8-z}\text{Pb}_{18-\delta/2}\text{I}_{44-\delta-z}\cdot y\text{GBL}$ (красный).

Наличие моды колебаний при 123 см^{-1} является ключевым спектральным отличием растворов MAPbI_3 в GBL от растворов MAPbI_3 в DMSO и DMF и свидетельствует об иной природе химических равновесий в растворе прекурсоров перовскита в GBL. Интересно отметить, что кластеры $[\text{Pb}_{18}\text{I}_{44}]^{8-}$ состоят из 19 октаэдров PbI_6 с рёберным сочленением, формируя структурный тип NaCl, радикально отличающийся от структуры перовскита MAPbI_3 , в которой октаэдры имеют вершинное сочленение, а также слоистой структуры PbI_2 (структурный тип

CdI₂). Структура кластеров при этом может быть рассмотрена как «частично растворённый» PbI₂. При этом кристаллическая структура PbI₂ может быть легко перестроена в структуру кластеров [Pb₁₈I₄₄]⁸⁻ путём внедрения дополнительных атомов свинца между соседними слоями (рис. 118). В таком случае слои PbI₂ сдвигаются на 4,47 Å в направлении [31̄5], в то время как дополнительные атомы свинца внедряются между слоями, образуя структурный мотив NaCl в кластере [Pb₁₈I₄₄]⁸⁻.

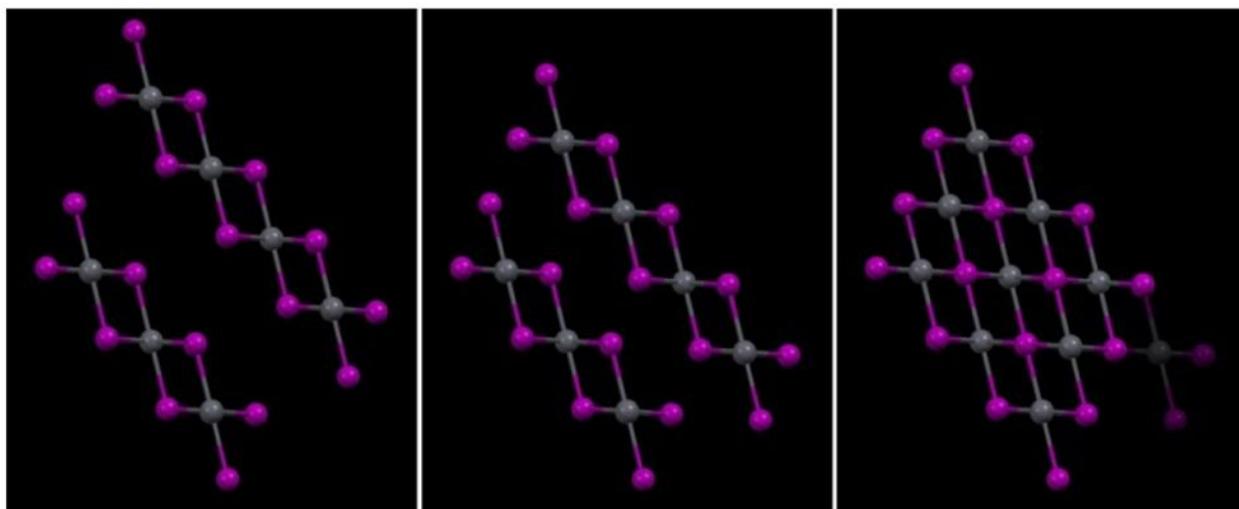


Рисунок 118. Трансформация структуры PbI₂ в структуру кластера [Pb₁₈I₄₄]⁸⁻.

Таким образом, равновесия в растворах MAPbI₃ в DMSO и DMF могут быть описаны уравнением (3а). Поскольку моды колебаний на спектрах КР в случае растворов MAPbI₃ в DMSO и DMF почти не отличаются от мод колебаний в растворах PbI₂ в DMSO и DMF, можно предположить, что равновесие в уравнении (3а) сильно сдвинуто влево в случае сильных донорных растворителей (DN(DMSO) = 29,8, DN(DMF) = 26,6), а значит данные растворители играют роль координирующих растворителей в соответствии с величинами значений их донорных чисел.



В случае растворов GBL (DN(GBL) = 18) молекулы растворителя слабо координируют ионы Pb²⁺ и в растворе наблюдается следующее равновесие:



Из спектров КР растворов PbI₂/MAI во всех трёх растворителях видно, что при добавлении избытка MAI к раствору наблюдается значительное увеличение интенсивности моды антисимметричных валентных колебаний в соответствии с образованием заряженных комплексов (рис. 116) и при высокой концентрации иодид-анионов в растворе наиболее предпочтительная форма присутствия MAPbI₃ во всех трёх растворителях одинакова и

представляет собой мооядерные заряженные координационные комплексы. Различие между данными растворителями начинает проявляться при небольшой концентрации иодид-анионов, поскольку в таких условиях молекулы растворителя начинают конкурировать с иодид-анионами за образование комплекса с ионами свинца.

Для подтверждения определяющую роль именно анионов Γ^- , а не катионов MA^+ , MAI был заменён на KI. В результате добавления эквимольного количества KI, 2 ммоль PbI_2 легко растворилось в 1 мл GBL, образовав таким образом раствор с концентрацией 2 М (рис. 119).

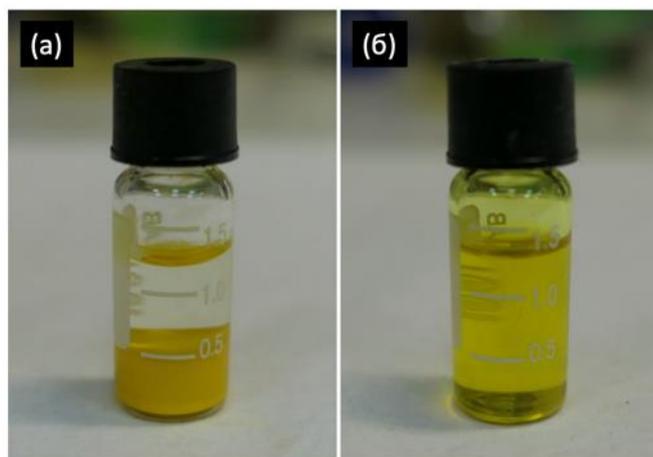


Рисунок 119. 2 ммоль PbI_2 в 1 мл GBL до (а) и после (б) добавления KI.

Поскольку ионы K^+ в отличие от ионов MA^+ не образуют водородные связи, данный эксперимент показывает, что за растворение PbI_2 ответственны не водородные связи, а концентрация иодид-ионов, приводящих к его стабилизации в форме заряженных иодоплюмбатных комплексов.

Таким образом, равновесия различных иодоплюмбатных комплексов (рис. 120) с ростом концентрации Γ^- смещаются вправо, что соответствует увеличению соотношения MAI/ PbI_2 в растворе. В случае, если указанное соотношение мало, в растворе в GBL стабильными являются крупные полиядерные иодоплюмбатные комплексы (кластеры $[Pb_{18}I_{44}]^{8-}$), что приводит к кристаллизации из таких растворов кластерного кристаллосольватов $(MA)_8Pb_{18}I_{44} \cdot xGBL$ и $(MA)_{8-z}Pb_{18-8z/2}I_{44-8z} \cdot yGBL$. При увеличении концентрации MAI крупные кластеры распадаются с образованием меньших полиядерных комплексов ($[Pb_2I_6]^{2-}$, $[Pb_3I_8]^{2-}$ и т.п.), что приводит к кристаллизации кристаллосольвата $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2GBL$ со структурным мотивом $\{Pb_3I_8^{2-}\}_\infty$. Дальнейшее увеличение концентрации MAI приводит к полной диссоциации полиядерных комплексов до мооядерных комплексов вида PbI_3^- и PbI_4^{2-} , что приводит к кристаллизации перовскита $MAPbI_3$ из таких растворов. Таким образом, в зависимости от структурных блоков, присутствующих в растворе, из раствора могут кристаллизоваться разные фазы, а соотношение PbI_2/MAI в растворе таким образом определяет тип образующейся фазы, что подтверждается

экспериментальными данными по кристаллизации растворов с разным соотношением PbI_2/MAI в GBL, описанными в разделе 4.4.

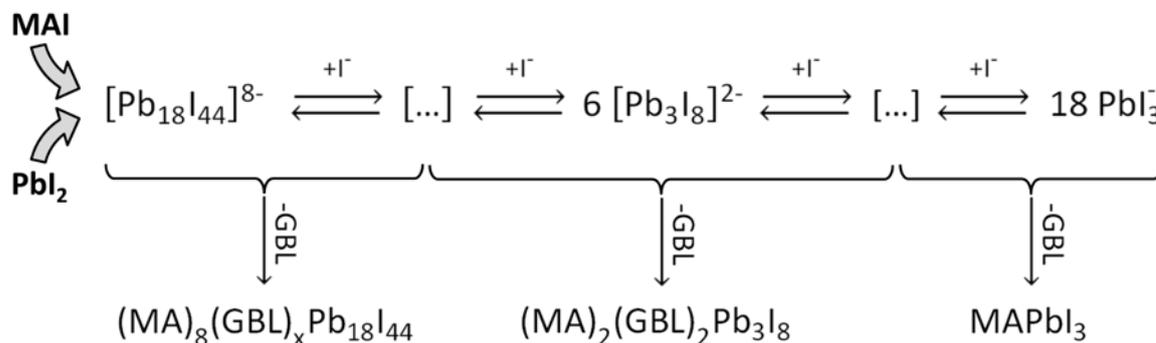


Рисунок 120. Равновесия иодоплюмбатных комплексов в растворе PbI_2/MAI в GBL.

Полученные в ходе исследования системы $\text{MAI} - \text{PbI}_2 - \text{GBL}$ данные о связи равновесий в растворе и особенностей кристаллизации можно обобщить в виде схемы, представленной на рис. 121 а. При растворении перовскита MAPbI_3 в GBL при комнатной температуре происходит образование больших (кластерных) и малых полиядерных иодоплюмбатных комплексов (стрелка 1). Нагрев раствора до 60°C и его насыщение по перовскиту при данной температуре (стрелка 2) приводит к движимой ростом энтропии диссоциации кластерных полиядерных комплексов до небольших полиядерных и моноядерных иодоплюмбатных комплексов, включая PbI_3^- . Дальнейший нагрев приводит к пересыщению раствора и образованию фазы перовскита MAPbI_3 (стрелка 3). Аналогичным образом перовскит MAPbI_3 образуется в ходе испарения GBL при температуре $\geq 60^\circ\text{C}$ (стрелка 4). Иной процесс протекает при охлаждении насыщенного при 60°C раствора (стрелка 5), заключающийся в конденсации малых полиядерных комплексов в крупные кластерные комплексы, что приводит к пересыщению раствора и формированию кластерного кристаллосольвата $(\text{MA})_8\text{Pb}_{18}\text{I}_{44} \cdot x\text{GBL}$. При нагреве раствора (стрелка 6) кластерный кристаллосольват растворяется, в то время как медленное испарение GBL (стрелка 7) приводит к превращению кристаллосольвата $(\text{MA})_8\text{Pb}_{18}\text{I}_{44} \cdot x\text{GBL}$ в кристаллосольват $(\text{MA})_{8-z}\text{Pb}_{18-\delta/2}\text{I}_{44-\delta-z} \cdot y\text{GBL}$. Нагрев раствора (стрелка 8) или испарение GBL (стрелка 9) приводит к образованию перовскита вследствие выхода молекул растворителя из кристаллов кристаллосольвата и реакции продуктов его разложения с MAI, находящимся в растворе. В случае испарения GBL из раствора при комнатной температуре образуются кристаллосольват $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{GBL}$ и два вида кристаллосольватов с кластерной структурой $(\text{MA})_8\text{Pb}_{18}\text{I}_{44} \cdot x\text{GBL}$ и $(\text{MA})_{8-z}\text{Pb}_{18-\delta/2}\text{I}_{44-\delta-z} \cdot y\text{GBL}$ (стрелка 10), поскольку в растворе при данной температуре присутствуют как малые полиядерные комплексы вида $[\text{Pb}_3\text{I}_8]^{2-}$, так и кластерные полиядерные комплексы $[\text{Pb}_{18}\text{I}_{44}]^{8-}$. Испарение GBL (стрелка 11) или нагрев (стрелка 12) растворов, содержащих такие кристаллосольваты, приводит к их разложению и образованию перовскита.

Таким образом, наблюдаемые превращения твёрдых фаз подчиняются общему правилу ступеней Оствальда, которое утверждает, что эволюция твёрдых фаз происходит через образование промежуточных менее стабильных продуктов с наиболее близкой к реагентам предыдущей стадии структурой, а не приводит сразу к направленной кристаллизации итоговой фазы, обладающей наибольшей стабильностью и наиболее упорядоченной структурой, существенно отличающейся от исходной структуры продуктов.

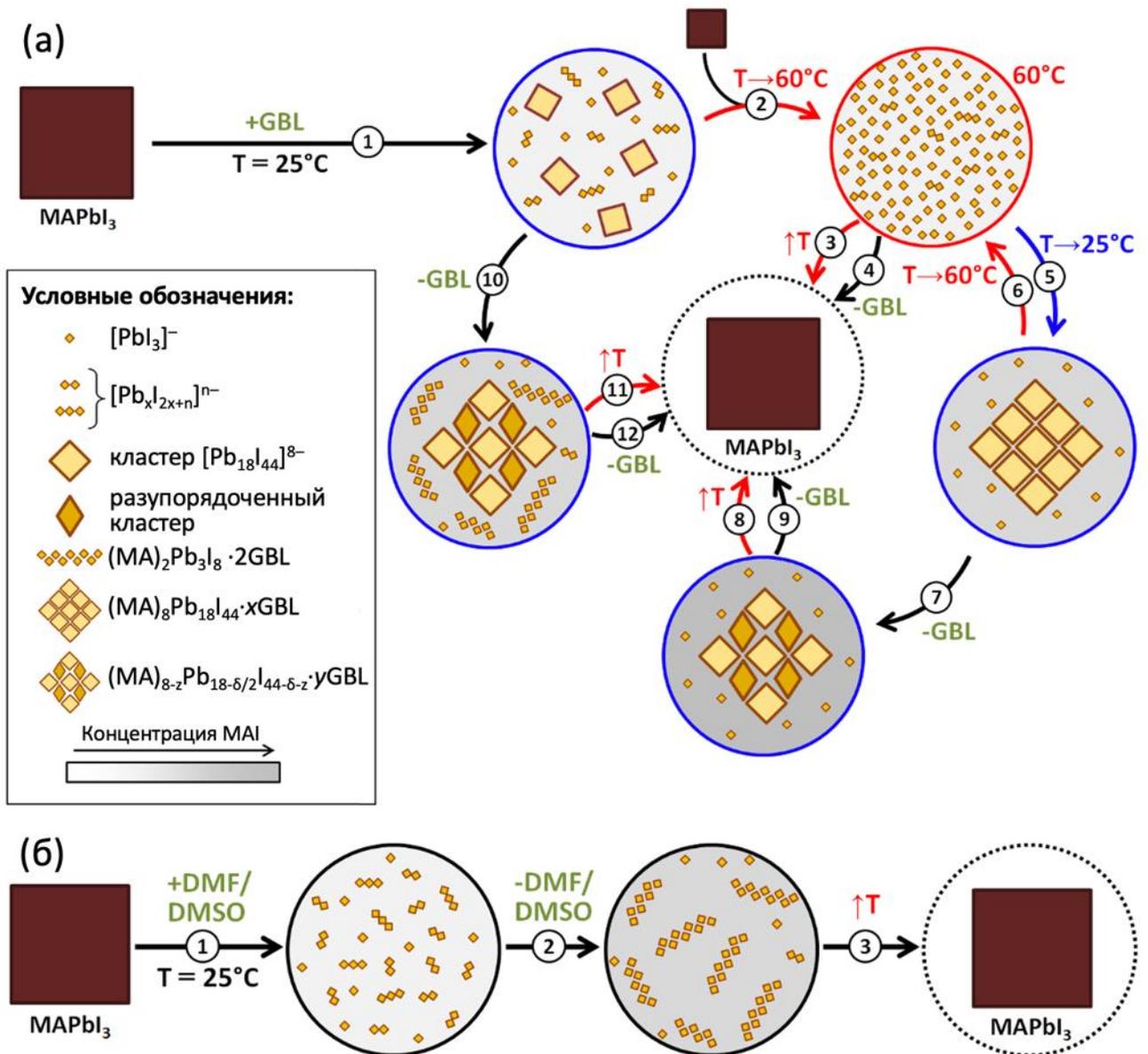


Рисунок 121. Схема фазовых превращений в системе MAI – PbI₂ – GBL (а) и в системах MAI – PbI₂ – DMSO и MAI – PbI₂ – DMF (б).

В отличие от системы MAI – PbI₂ – GBL, в системах MAI – PbI₂ – DMSO и MAI – PbI₂ – DMF схема фазовых превращений выглядит значительно проще (рис. 81 б), поскольку растворители DMSO и DMF обладают большей координирующей способностью. В

результате, при растворении перовскита MAPbI_3 в данных растворителях образуются только малые полиядерные и моноядерные иодоплюмбатные комплексы, что подтверждается данными спектроскопии поглощения [178]. Это приводит к тому, что в таком растворе не наблюдается ретроградная зависимости растворимости от температуры, а испарение растворителей приводит к образованию игольчатых кристаллов фазы $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot \text{S}$ ($\text{S} = \text{DMF}, \text{DMSO}$).

Для иллюстрации важности полученных знаний для практического использования проведены эксперименты по исследованию возможности управления морфологией пленок перовскита посредством контроля состава растворов прекурсоров.

4.8.3 Получение сплошных плёнок MAPbI_3 из оксолан-2-она

Типичным результатом формирования кристаллосольватов при кристаллизации растворов MAPbI_3 из DMSO, DMF и GBL является «рыхлая» морфология получаемых плёнок (рис. 122 а,б,в), иногда состоящая из нитевидных кристаллов кристаллосольватов и перовскита, наследующего их морфологию после нагревания, что не позволяет без существенной оптимизации получать конечные устройства на их основе. В случае DMSO и DMF одним из способов решить данную проблему при нанесении плёнок методом спин-коатинга является приливание антисольвента до начала кристаллизации раствора (например, хлорбензола), как было показано в Обзоре литературы. Это приводит к быстрому созданию пересыщения в тонком слое раствора на подложке, а образующийся при этом кристаллосольват не успевает вырасти в виде крупных кристаллов. При последующем прокаливании плёнки кристаллосольват разлагается, а образующийся при этом перовскит однородно покрывает поверхность подложки, формируя сплошную плёнку перовскита (рис. 123 а).

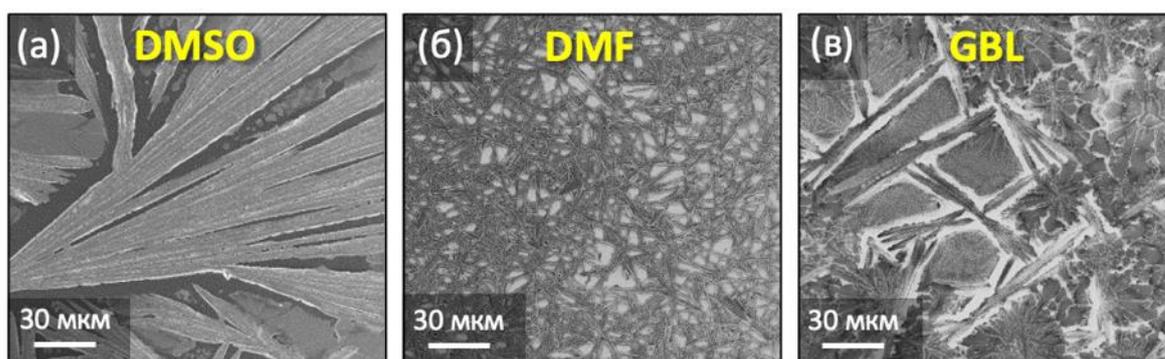


Рисунок 122. Типичная морфология плёнок перовскита, образующихся при кристаллизации раствора MAPbI_3 из DMSO (а), DMF (б) и GBL (в) без применения антисольвента

Однако данный подход не является эффективным в случае нанесения плёнок MAPbI_3 из оксолан-2-она (GBL). Поскольку в растворе присутствуют полиядерные иодоплюмбатные комплексы, даже при использовании хлорбензола в плёнке образуются достаточно крупные кристаллы кластерных кристаллосольватов, которые при разложении в процессе прокаливании плёнки формируют области с избытком иодида свинца, о чём свидетельствует форма соответствующих областей в плёнке после её прокаливании (рис. 123 б).

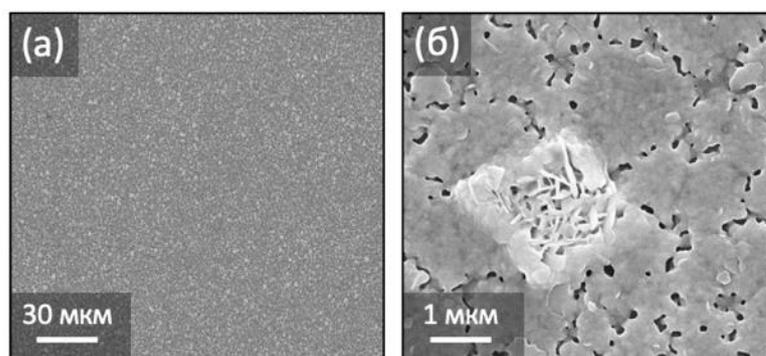


Рисунок 123. Типичная морфология плёнок перовскита, образующихся при кристаллизации раствора MAPbI_3 из DMSO (а) и GBL (б) при использовании хлорбензола в качестве антисольвента.

Таким образом, чтобы избежать формирования кластерных кристаллосольватов, необходимо, чтобы в растворе отсутствовали крупные кластерные полиядерные комплексы. В соответствии со схемами, представленными на рис. 120 а и рис. 121, такая ситуация наблюдается при высокой температуре (рис. 121 а, стрелка 4), а также при наличии в растворе избытка анионов I^- (рис. 120, правая часть схемы).

Для подтверждения данного предположения плёнки перовскита MAPbI_3 были получены методом спин-коатинга с использованием антисольвента из 1 М раствора MAPbI_3 при комнатной температуре (25 – 27 °С), а также из 1 М раствора MAPbI_3 , нагретого до 70 °С, и из 1,25 М раствора MAPbI_3 , содержащего полутора кратный избыток MAI, при комнатной температуре. Результаты растровой электронной микроскопии показали, что применённые подходы действительно позволили получить сплошные и однородные плёнки перовскита MAPbI_3 (рис. 124). Рентгенофазовый анализ показал, что в отличие от плёнок, полученных из стехиометрического раствора MAPbI_3 при комнатной температуре, плёнки, полученные при использовании горячего стехиометрического раствора MAPbI_3 , а также при использовании раствора с полутора кратным избытком MAI, не содержат примеси иодида свинца (рис 125).

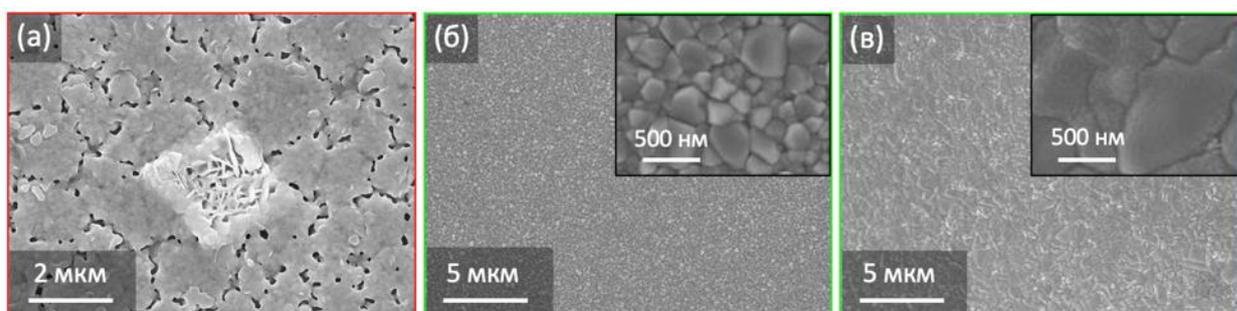


Рисунок 124. Морфология плёнок перовскита, полученных из 1 М раствора MAPbI_3 при комнатной температуре (а), из 1 М раствора MAPbI_3 , нагретого до 70 °С (б), из 1,25 М раствора MAPbI_3 , содержащего полутора кратный избыток MAI, при комнатной температуре (в).

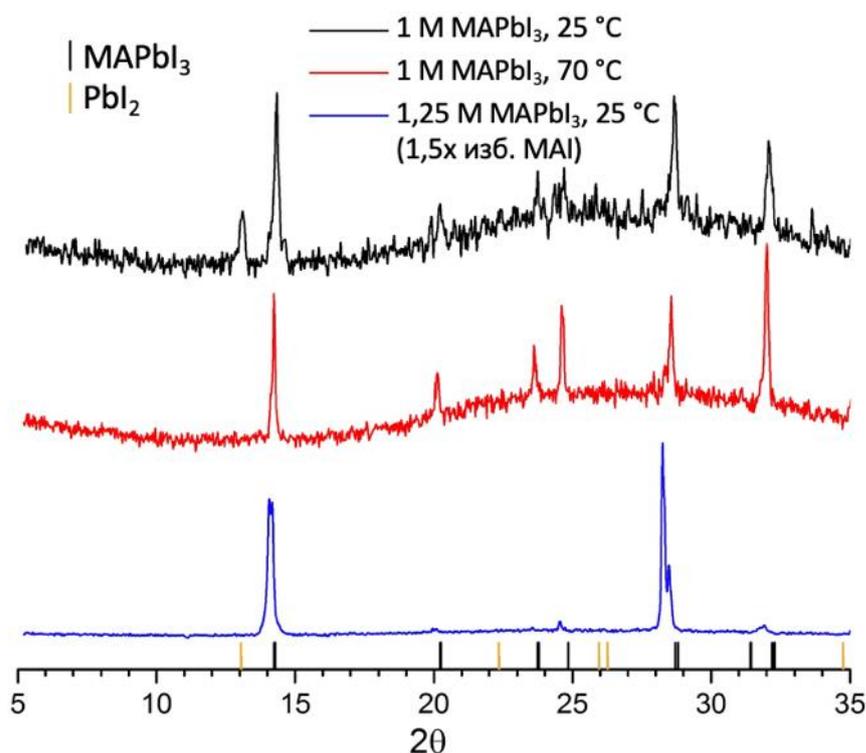


Рисунок 125. Дифрактограммы плёнок, полученных из 1 М раствора MAPbI₃ при комнатной температуре (чёрный), из 1 М раствора MAPbI₃, нагретого до 70 °C (красный), из 1,25 М раствора MAPbI₃, содержащего полутора кратный избыток MAI, при комнатной температуре (синий).

4.8.4 Получение сплошных плёнок MAPbI₃ из диметилформамида

В ходе данной работы было установлено, что в зависимости от соотношения реагентов PbI₂/MAI из раствора в DMF могут образовываться три вида кристаллосольватов. Так, кристаллосольваты (MA)₂Pb₃I₈·2DMF, MAPbI₃·DMF и (MA)₃PbI₅·DMF были получены из растворов с соотношением PbI₂/MAI = 3:2, 1:1 и 1:3 соответственно. Анализ кристаллической структуры позволяет объяснить форму, характерную для растущих кристаллов данных фаз. Так, кристаллосольваты (MA)₂Pb₃I₈·2DMF и MAPbI₃·DMF кристаллизуются в виде игольчатых кристаллов, что связано с ленточным структурным мотивом {Pb₂I₆²⁻}_∞ и {Pb₃I₈²⁻}_∞ соответственно, представляющим собой октаэдры PbI₆, имеющих гранное сочленение. В отличие от двух данных фаз кристаллосольват MAPbI₃·DMF не кристаллизуется в виде игольчатых кристаллов, что обусловлено отсутствием в его структуре подобного ленточного структурного мотива. В структуре кристаллосольвата MAPbI₃·DMF цепи октаэдров PbI₆ имеют вершинное сочленение, что приводит к отсутствию резко выраженного преимущественного направления роста кристаллов (рис. 126).

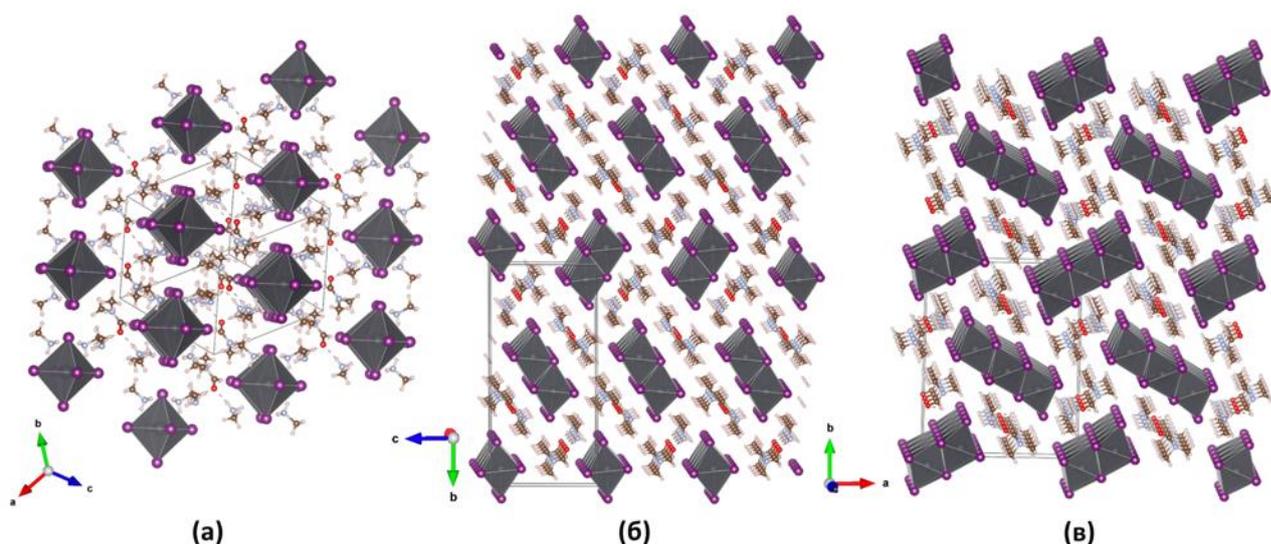


Рисунок 126. Кристаллические структуры кристаллосольватов $(MA)_3PbI_5 \cdot DMF$ (а), $MAPbI_3 \cdot DMF$ (б) и $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMF$ (в), показанные в проекциях, иллюстрирующих цепи из октаэдров PbI_6 , расположенных перпендикулярно плоскости рисунка.

Из литературных данных известно [183], что варьирование соотношения PbI_2/MAI в растворе также влияет на морфологию плёнки, кристаллизующейся из DMF. Так, при соотношении менее $PbI_2/MAI < 1:1,5$ наблюдается игольчатая морфология, в то время как при $PbI_2/MAI > 1:1,5$ образуются сплошные плёнки (рис. 127).

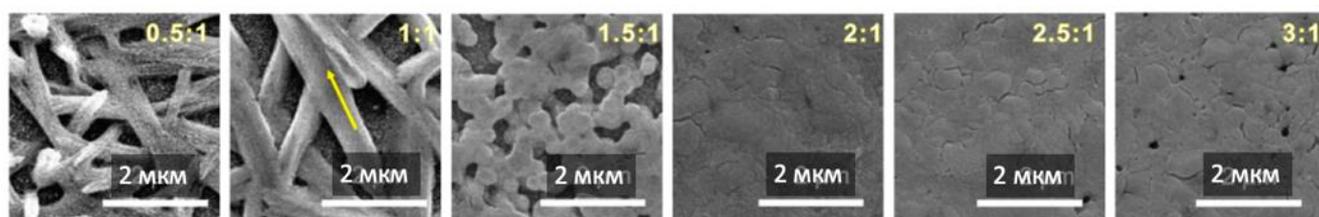


Рисунок 127. Морфология плёнок $MAPbI_3$, полученных при кристаллизации раствора с различным соотношением MAI/PbI_2 в DMF (от 0,5:1 до 3:1). [183]

Таким образом, можно сделать вывод, что кристаллизация плёнок перовскита $MAPbI_3$ из растворов с соотношением $PbI_2/MAI < 1:1$ приводит к формированию кристаллосольвата $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMF$, в составе которого отношение Pb^{2+}/MA^+ составляет 3:2, а игольчатая форма которого обусловлена наличием в структуре мотива $\{Pb_3I_8^{2-}\}_\infty$. При кристаллизации плёнок из растворов с соотношением, близким к $PbI_2/MAI = 1:1$, протекает кристаллизация фазы $MAPbI_3 \cdot DMF$, так имеющей игольчатую форму кристаллов, обусловленную структурным мотивом $\{Pb_2I_6^{2-}\}_\infty$. В результате образующиеся плёнки имеют несплошную и неоднородную морфологию. Однако при увеличении доли MAI, то есть при уменьшении соотношения PbI_2/MAI в растворе, возможная кристаллизация фазы $(MA)_3PbI_5 \cdot DMF$, которая не имеет игольчатую

форму кристаллов ввиду иной организации кристаллической структуры. Образующиеся в результате кристаллизации такой фазы плёнки имеют значительно более сплошную морфологию, а удаление избытка MAI в плёнке возможно путём её прокаливания [183]. Факт наследования итоговой плёнкой перовскита морфологии плёнки кристаллизующегося из раствора кристаллосольвата подтверждается результатами оптической микроскопии (рис. 88).

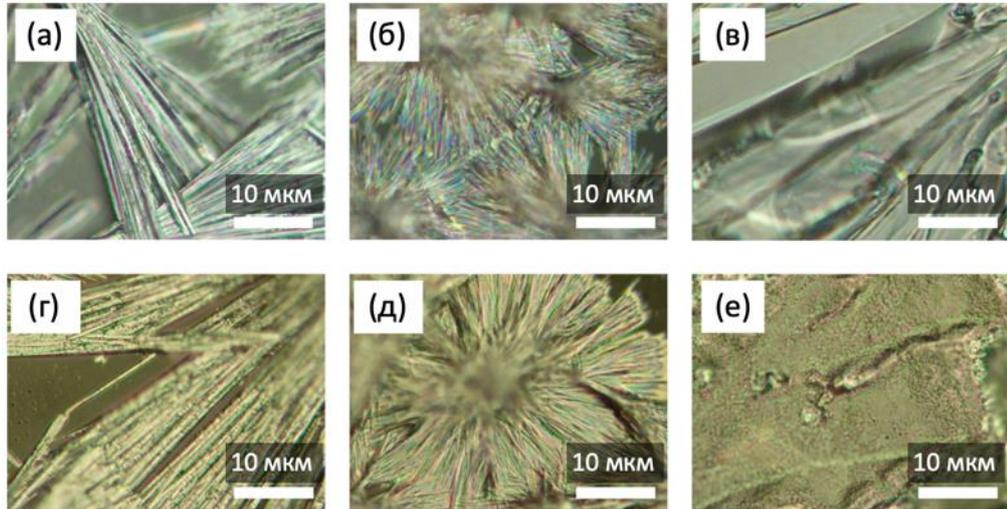


Рисунок 128. Микрофотографии плёнок, полученных при кристаллизации растворов с соотношением $\text{PbI}_2/\text{MAI} = 3:2$ (а,г), $1:1$ (б,д) и $1:3$ (в,е) до (а,б,в) и после (г,д,е) прокаливания при $150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 минут.

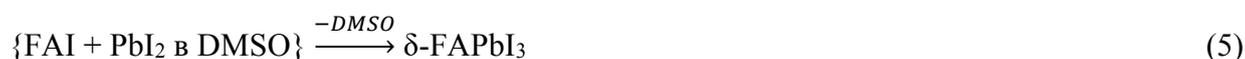
4.9 Кристаллизация гибридных перовскитов смешанного состава

Гибридные перовскиты смешанного катионного и смешанного анионного состава, как отмечалось в обзоре литературы, представляют особенный интерес ввиду возможности варьировать с помощью изменения состава оптических свойств получаемых материалов, а также более высокой стабильности перовскитов смешанного состава, что наиболее востребовано для создания тонкоплёночных солнечных элементов. [274,275]

Для определения особенностей кристаллизации растворов перовскитов смешанного катионного и смешанного анионного состава из DMSO и DMF, включая определение фаз, образующихся на ранних стадиях кристаллизации, была исследована кристаллизация растворов перовскитов в тонком слое раствора (<100 мкм) методами in-situ рентгенофазового анализа и оптической микроскопии.

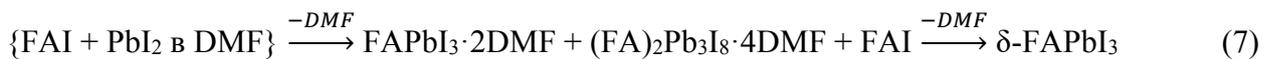
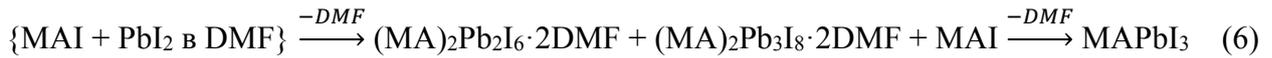
4.9.1 Кристаллизация перовскитов MAPbI₃, FAPbI₃, MAPbBr₃ и FAPbBr₃ из DMF и DMSO в тонком слое

В качестве стандартных были проведены эксперименты по кристаллизации из DMF и DMSO перовскитов чистых составов (MAPbI₃, FAPbI₃, MAPbBr₃ и FAPbBr₃). Результаты рентгенофазового анализа и оптической микроскопии (Приложение 2) показали, что продуктами кристаллизации являются фазы, образующиеся в результате конкуренции нескольких кристаллизационных процессов. В случае кристаллизации MAPbI₃, FAPbI₃ из DMSO первой начинает кристаллизоваться фаза PbI₂·2DMSO, а затем начинают формироваться кристаллосольват (MA)₂Pb₃I₈·2DMSO или δ-FAPbI₃ (Приложение 2, рис. 1,2). Таким образом, путь кристаллизации перовскитов из данных растворов можно представить следующим образом (уравнения 4, 5):

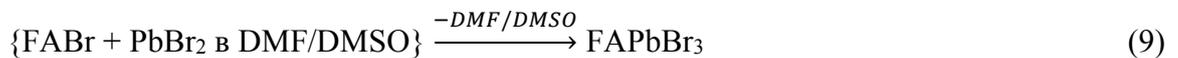
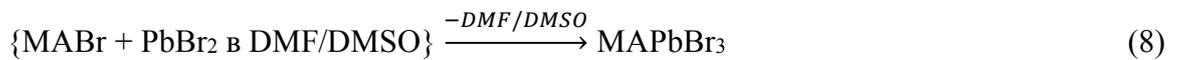


При кристаллизации MAPbI₃ из DMF наблюдается образование промежуточной фазы (MA)₂Pb₃I₈·2DMF (Приложение 2, рис. 3). Интересно отметить, что кристаллизация фазы (MA)₂Pb₂I₈·2DMF со стехиометрическим соотношением MA⁺/Pb²⁺ в данном случае не наблюдается. В то же время на дифрактограммах не наблюдается и образования рефлексов фазы MAI даже после полного испарения растворителя, что свидетельствует о формировании рентгеноаморфного MAI аналогично тому, как это наблюдалось в случае кристаллизации MAPbI₃ из DMSO в работе [45].

В случае кристаллизации растворов FAPbI_3 из DMF наблюдалась более сложная картина с трансформацией сольвата $\text{FAPbI}_3 \cdot 2\text{DMF}$ в кристаллосольват $(\text{FA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 4\text{DMF}$ параллельно с кристаллизацией фазы $\delta\text{-FAPbI}_3$ (Приложение 2, рис. 4). При этом начинающий кристаллизоваться на начальных стадиях кристаллосольват $\text{FAPbI}_3 \cdot 2\text{DMF}$ постепенно теряет FAI и DMF и трансформируется в фазу $(\text{FA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 4\text{DMF}$ в соответствии с реакцией: $3\text{FAPbI}_3 \cdot 2\text{DMF} \rightarrow (\text{FA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 4\text{DMF} + \text{FAI} + 2\text{DMF}$, а общую схему кристаллизации перовскитов MAPbI_3 и FAPbI_3 можно представить следующим образом (уравнения 6, 7).



В случае кристаллизации растворов MAPbBr_3 и FAPbBr_3 в DMSO и DMF наблюдается образование только фазы перовскитов MAPbBr_3 и FAPbBr_3 соответственно (Приложение 2, рис. 5 – 8). Несмотря на то, что известно о существовании кристаллосольватов бромида свинца с DMSO и DMF ($\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ [276] и $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{DMF}$ [234]), кристаллизация данных фаз не наблюдалась, по-видимому, вследствие относительно высокой термодинамической стабильности MAPbBr_3 и FAPbBr_3 [277]. Схема кристаллизации, таким образом, выглядит следующим образом (уравнения 8, 9)



4.9.2 Кристаллизация перовскитов смешанного состава в тонком слое

В случае кристаллизации перовскитов смешанного состава наблюдалась более сложная картина. (Приложение 2, рис. 9 – 29). При кристаллизации смешанноанионных составов $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ из DMSO и DMF наблюдалось образование фаз кристаллосольватов $(\text{MA})_2\text{Pb}_2\text{I}_{8-8x}\text{Br}_{8x} \cdot 2\text{DMSO}$ и $(\text{MA})_2\text{Pb}_2\text{I}_{8-8x}\text{Br}_{8x} \cdot 2\text{DMF}$ соответственно для случаев всех приготовленных составов ($x = 0,25, 0,5, 0,75$) (Приложение 2, рис. 9 – 11, рис. 13 – 15). Интересно, что при этом увеличение соотношения Br^-/I^- в растворе приводит к сдвигу на дифрактограммах рефлексов фазы $(\text{MA})_2\text{Pb}_2\text{I}_{8-8x}\text{Br}_{8x} \cdot 2\text{DMSO}$ в сторону меньших значений межплоскостного расстояния d , что свидетельствует о частичном замещении анионов I^- на анионы Br^- в структуре $(\text{MA})_2\text{Pb}_2\text{I}_8\text{Br} \cdot 2\text{DMSO}$ (см. рис. 129, а также Приложение 2, рис. 12,16). Кроме того, чем больше соотношение Br^-/I^- , тем раньше начинает кристаллизоваться фаза $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$.

При кристаллизации $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ наблюдаются два конкурирующих процесса: образование кристаллосольвата $(\text{MA})_2\text{Pb}_2\text{I}_{8-\delta}\text{Br}_\delta \cdot 2\text{DMSO}$ и образование перовскита $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x+\delta}\text{Br}_{x-\delta})_3$, что подтверждается наблюдениями оптической микроскопии (рис. 129 а,б). В результате образующаяся в процессе кристаллизации фаза перовскита обогащена по бром, а разложение фазы кристаллосольвата приводит к формированию фазы перовскита, обогащённой по йоду. В случае кристаллизации смешаннокатионного состава $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ наблюдалась конкуренция образования не перовскитной фазы $\delta\text{-FAPbI}_3$ и кристаллосольвата $(\text{MA}_{1-\delta}\text{FA}_\delta)_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{S}$ ($\text{S} = \text{DMSO}, \text{DMF}$).

Таким образом, наблюдаемые конкурирующие процессы, протекающие параллельно могут приводить к тому, что получаемые при кристаллизации материалы на основе перовскитов смешанного катионного и анионного составов могут иметь неоднородности на микроуровне [278] и содержать области, отличающиеся по катионному и анионному составу, что может, в свою очередь, приводить формированию дефектных уровней, микронапряжений и способствовать рекомбинации носителей заряда [279].

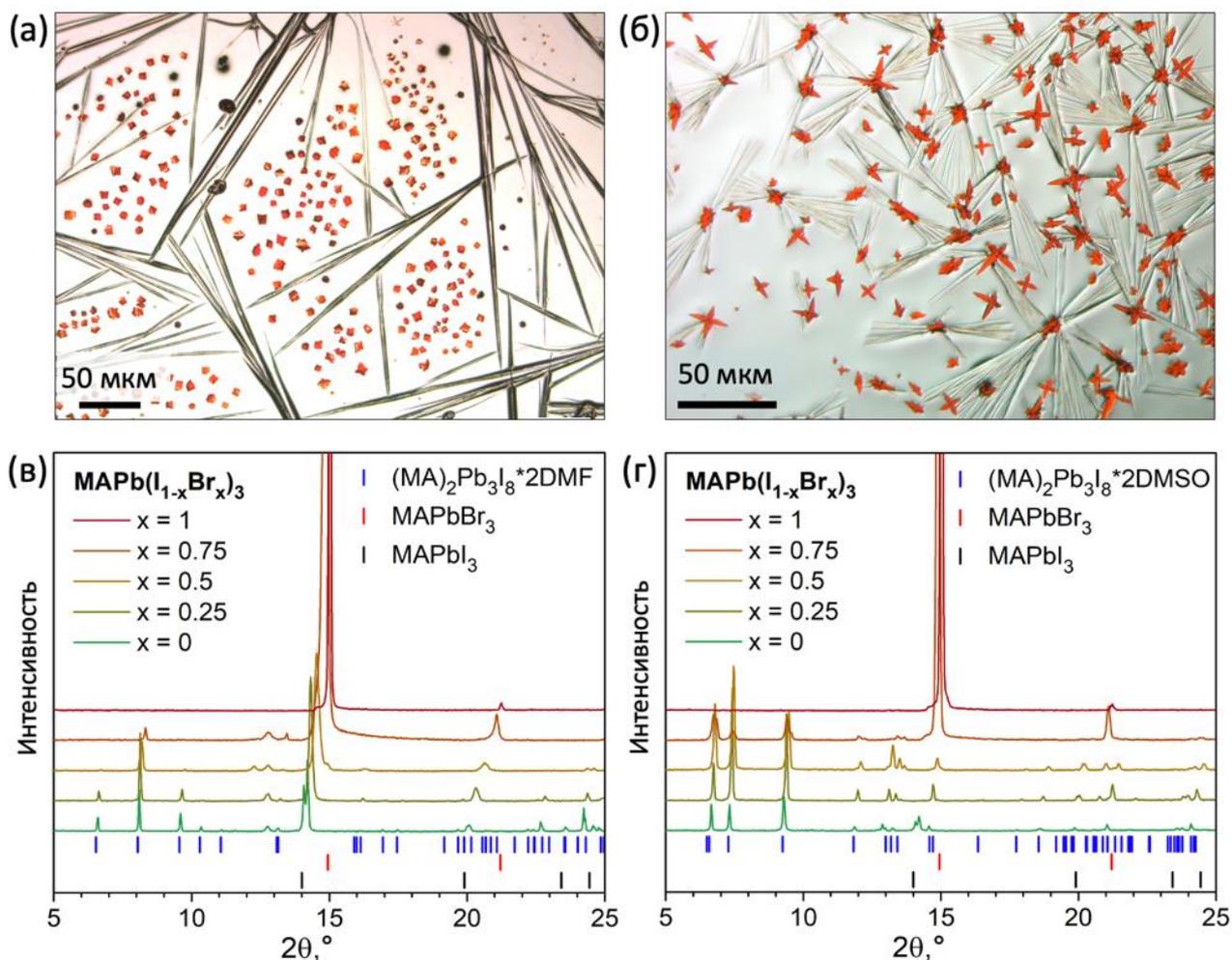


Рисунок 129. Микрофотографии оптической микроскопии продуктов кристаллизации в тонком слое из растворов $\text{MAPb}(\text{I}_{0.5}\text{Br}_{0.5})_3$ в DMF (а) и $\text{MAPb}(\text{I}_{0.25}\text{Br}_{0.75})_3$ в DMSO (б): прозрачные игольчатые кристаллы – обогащённый по йоду кристаллосольват $(\text{MA})_2\text{Pb}_2\text{I}_{8-\delta}\text{Br}_\delta \cdot 2\text{S}$ ($\text{S} = \text{DMF}$, DMSO), а оранжевые кристаллы – обогащённый по бром перовскит $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_{x-\delta})_3$. Дифрактограммы плёнок $\text{MAPbI}_x\text{Br}_{1-x}$ с различным содержанием I/Br в ходе кристаллизации из DMF (в) и DMSO (г).

Наиболее сложный случай представляет кристаллизация растворов смешанноанионных перовскитов с катионом формамидиния $\text{FAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ из DMSO и DMF ввиду большого числа потенциальных продуктов кристаллизации и небольшим различиям у них энергии образования. Так, при кристаллизации растворов $\text{FAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($x = 0,25, 0,5, 0,75$) в DMF наблюдалось образование следующих фаз: $(\text{FA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 4\text{DMF}$, $\text{FAPbI}_3 \cdot 2\text{DMF}$, $\delta\text{-FAPbI}_3$, и $\text{FAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ (Приложение 2, рис. 25 – 27). В случае кристаллизации $\text{FAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ из DMSO при $x = 0,75$ образовывался перовскит $\text{FAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, однако при $x = 0,5$ и $x = 0,25$ наблюдалось только образование аморфной фазы (аморфных фаз), демонстрирующих на дифрактограммах широкие рефлексы в диапазоне $12 - 15^\circ 2\theta$ (Приложение 2, рис. 28 – 30). Данное наблюдение согласуется с наличием двухфазной области в диапазоне составов $0,2 < x < 0,5$ для $\text{FAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ [280].

Продукты кристаллизации как чистых, так и смешаннокатионных и смешанноанионных перовскитов из DMF и DMSO обобщены на рис. 130 и в Таблице 18. При кристаллизации из смеси DMF/DMSO образуются только кристаллосольваты с DMSO, поскольку DMSO имеет большее донорное число, чем DMF, и сильнее связывается с Pb^{2+} и органическими катионами (Приложение 2, рис. 31).

Таким образом, при изучении кристаллизации растворов перовскитов смешанного катионного и смешанного анионного составов было обнаружено, что в процессе кристаллизации I/Br и MA/FA составов наблюдается протекание двух параллельных процессов, приводящих к образованию фазы кристаллосольвата и фазы перовскита. Одновременное образование двух отличных по составу фаз неминуемо ведёт к возникновению неоднородностей в итоговых плёнках перовскита и может приводить к ухудшению их функциональных свойств. Полученные знания вносят существенный вклад в понимание процессов кристаллизации гибридных перовскитов смешанного состава и должны учитываться при дальнейшей разработке растворных методов получения материалов на основе перовскитов различного состава.

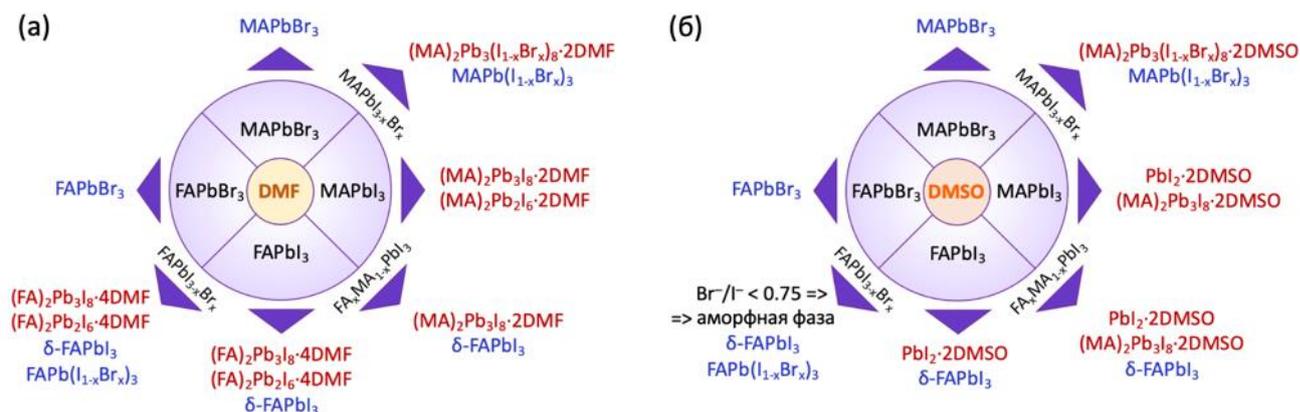


Рисунок 130. Продукты кристаллизации растворов гибридных перовскитов чистого, а также смешанного катионного и смешанного анионного составов из DMF (а) и DMSO (б)

Таблица 18. Продукты кристаллизации растворов гибридных перовскитов различного состава из DMF (а) и DMSO (б).*

Состав раствора	DMF	DMSO
MAPbBr₃	MAPbBr ₃	MAPbBr ₃
MAPb(I_{0,25}Br_{0,75})₃	(MA) ₂ Pb ₃ (I _{1-x} Br _x) ₈ ·2DMF MAPb(I _{1-x} Br _x) ₃	(MA) ₂ Pb ₃ (I _{1-x} Br _x) ₈ ·2DMSO MAPb(I _{1-x} Br _x) ₃
MAPb(I_{0,5}Br_{0,5})₃	(MA) ₂ Pb ₃ (I _{1-x} Br _x) ₈ ·2DMF MAPb(I _{1-x} Br _x) ₃	(MA) ₂ Pb ₃ (I _{1-x} Br _x) ₈ ·2DMSO MAPb(I _{1-x} Br _x) ₃
MAPb(I_{0,75}Br_{0,25})₃	(MA) ₂ Pb ₃ (I _{1-x} Br _x) ₈ ·2DMF MAPb(I _{1-x} Br _x) ₃	(MA) ₂ Pb ₃ (I _{1-x} Br _x) ₈ ·2DMSO MAPb(I _{1-x} Br _x) ₃
MAPbI₃	(MA) ₂ Pb ₃ I ₈ ·2DMF MAPbI ₃ ·DMF	(MA) ₂ Pb ₃ I ₈ ·2DMSO PbI ₂ ·2DMSO
FA_{0,25}MA_{0,75}PbI₃	(MA) ₂ Pb ₃ I ₈ ·2DMF α-(MA _x FA _{1-x})PbI ₃	(MA) ₂ Pb ₃ I ₈ ·2DMSO PbI ₂ ·2DMSO
FA_{0,5}MA_{0,5}PbI₃	(MA) ₂ Pb ₃ I ₈ ·2DMF α-(MA _x FA _{1-x})PbI ₃ δ-FAPbI ₃	(MA) ₂ Pb ₃ I ₈ ·2DMSO PbI ₂ ·2DMSO
FA_{0,75}MA_{0,25}PbI₃	(MA) ₂ Pb ₃ I ₈ ·2DMF α-(MA _x FA _{1-x})PbI ₃ δ-FAPbI ₃	(MA) ₂ Pb ₃ I ₈ ·2DMSO PbI ₂ ·2DMSO
FAPbI₃	(FA) ₂ Pb ₃ I ₈ ·4DMF FAPbI ₃ ·2DMF	PbI ₂ ·2DMSO δ-FAPbI ₃
FAPb(I_{0,75}Br_{0,25})₃	(FA) ₂ Pb ₃ I ₈ ·4DMF FAPbI ₃ ·2DMF δ-FAPbI ₃	аморфная фаза
FAPb(I_{0,5}Br_{0,5})₃	(FA) ₂ Pb ₃ I ₈ ·4DMF FAPbI ₃ ·2DMF δ-FAPbI ₃	аморфная фаза
FAPb(I_{0,25}Br_{0,75})₃	FAPb(I _{1-x} Br _x) ₃	δ-FAPbI ₃ FAPb(I _{1-x} Br _x) ₃
FAPbBr₃	FAPbBr ₃	FAPbBr ₃

*26 серий дифрактограмм, полученных при кристаллизации данных составов приведены в

Приложении 2.

5 Выводы

1) Установлено при детальном исследовании процессов кристаллизации гибридных перовскитов различного катионного и анионного состава из диметилсульфоксида, диметилформамида и оксолан-2-она в диапазоне температур 25 – 90 °С формирование 14 промежуточных фаз – кристаллосольватов состава: $PbI_2 \cdot 2DMSO$, $PbI_2 \cdot DMF$, $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot DMSO$, $MAI \cdot DMSO$, $MAPbI_3 \cdot DMF$, $(MA)_3PbI_5 \cdot DMF$, $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMF$, $(FA)_2Pb_3I_8 \cdot 4DMF$, $FAPbI_3 \cdot 2DMF$, $(FA)_5Pb_2I_9 \cdot 0,5DMSO$, $FA_2PbBr_4 \cdot DMSO$, $(MA)_8Pb_{18}I_{44} \cdot xGBL$, $(MA)_{8-z}Pb_{18-\delta/2}I_{44-\delta-z} \cdot yGBL$ и $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2GBL$; из них впервые получено 10 новых фаз кристаллосольватов и установлена их кристаллическая структура.

2) Предложена феноменологическая классификация структур промежуточных фаз – кристаллосольватов, обнаруженных в системах $MAX - PbX_2 - S$ и $FAX - PbX_2 - S$ ($X = I^-, Br^-$; $S = DMSO, DMF, GBL$), основанная на их описании в виде искажённых плотнейших упаковок из анионов (I^- , Br^-), органических катионов (MA^+ , FA^+) и молекул растворителя $DMSO$ и DMF с варьирующимся заполнением октаэдрических пустот ионами свинца.

3) Установлено в результате комплексного анализа процессов формирования светопоглощающих слоёв на основе гибридных перовскитов, что важнейшим фактором, влияющим на состав и морфологию итоговых плёнок гибридных перовскитов, получаемых растворными методами, является химическая природа использованного апротонного растворителя, который определяет структуру промежуточных анионных комплексов, сложных полиядерных кластеров и твёрдых фаз кристаллосольватов в широком диапазоне условий. Обнаружено, что гибридные перовскиты наследуют морфологию кристаллосольватов в силу топотактического характера разложения промежуточных твёрдых фаз, что позволяет использовать данный эффект для получения светопоглощающих слоев на основе гибридных перовскитов с заданным составом и микроструктурой.

4) Показано, что основными факторами экспериментального контроля, положенными в основу разработанных методик осаждения светопоглощающих слоёв с улучшенной микроструктурой и функциональными характеристиками и непосредственно влияющими на фазовый состав, структуру и морфологию получаемых материалов на основе гибридных перовскитов, являются катионный и анионный состав прекурсорного раствора, природа растворителя и температура, в совокупности определяющие особенности формирования целевой кристаллической фазы и функциональные свойства солнечных батарей на их основе.

6 Благодарности

Автор благодарен Алексею Борисовичу Тарасову и Евгению Алексеевичу Гудилину за всестороннюю поддержку и помощь в обсуждении результатов, коллективу Лаборатории новых материалов для солнечной энергетики ФНМ МГУ (в частности, Сергею Анатольевичу Фатееву, Артёму Алексеевичу Ординарцеву, Николаю Андреевичу Беличу, Екатерине Игоревне Марченко и Алексею Юрьевичу Гришко), а также бывшим членам коллектива лаборатории (Юлии Павловне Соколовой и Никите Михайловичу Степанову) за участие в экспериментах и обсуждении полученных результатов, сотрудникам Курчатовского центра синхротронных исследований (Я.В. Зубавичусу, П.В. Дороватовскому), Российского университета дружбы народов (В.Н. Хрусталёву) и К.А. Лысенко за помощь в проведении рентгеноструктурных экспериментов, в т.ч. с использованием синхротронного излучения, и установлении структуры кристаллосольватов, сотрудникам лаборатории проф. М. Гретцеля в Федеральной политехнической школе Лозанны (М. Гретцелю, М.И. Дару, Ш.М. Закируддину, Дж.-Ю. Сео, Н. Пеллету и А. Уммадизингу) за помощь в проведении экспериментов по синтезу и исследованию нитевидных кристаллов гибридных перовскитов.

Автор благодарен своим родителям (Андрею Витальевичу Петрову и Галине Павловне Петровой), а также всем друзьям за моральную поддержку. Также автор благодарит преподавателей Института химии Санкт-Петербургского государственного университета и Факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова за образование, которое было дано автору в рамках обучения в бакалавриате, магистратуре и аспирантуре.

7 Список литературы

- [1] Katz E.A. Perovskite: Name Puzzle and German-Russian Odyssey of Discovery // *Helv. Chim. Acta*. 2020. Vol. 103, № 6. P. 1–14.
- [2] Chakhmouradian A.R., Woodward P.M. Celebrating 175 years of perovskite research: A tribute to Roger H. Mitchell // *Phys. Chem. Miner.* 2014. Vol. 41, № 6. P. 387–391.
- [3] Rose G. I. De perowskite, fossili novo // *De novis quibusdam fossilibus quae in montibus Uraliis inveniuntur*. 1839. 3–5 p.
- [4] Rose G. Beschreibung einiger neuen Mineralien des Urals // *Ann. der Phys. und Chemie*. 1840. Vol. 126, № 8. P. 652–656.
- [5] Barth T.F.W. Die Kristallstruktur von Perowskit und verwandten Verbindungen // *Nor. Geol. Tidsskr.* 1925. Vol. 8, № 3. P. 201–216.
- [6] В.А. Миличко, А.С. Шалин, И.С. Мухин, А.Э. Ковров, А.А. Красилин, А.В. Виноградов, П.А. Белов К.Р.С. et al. Солнечная фотовольтаика: современное состояние и тенденции развития // *Успехи физических наук*. 2016. Vol. 59, № 8. P. 727–772.
- [7] Bhalla A.S., Guo R., Roy R. The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology // *Mater. Res. Innov.* 2000. Vol. 4, № 1. P. 3–26.
- [8] Attfield J.P., Lightfoot P., Morris R.E. Perovskites // *Dalt. Trans.* 2015. Vol. 44, № 23. P. 10541–10542.
- [9] Johansson M., Lemmens P. Crystallography and Chemistry of Perovskites // *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [10] Stoumpos C.C., Malliakas C.D., Kanatzidis M.G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, № 15. P. 9019–9038.
- [11] Mitzi D.B. Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials // *Progress in Inorganic Chemistry, Volume 48*. Wiley Online Library, 2007. P. 1–121.
- [12] Saparov B., Mitzi D.B. Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116, № 7. P. 4558–4596.
- [13] Weber D. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{I}_{3-x}$ ($x=0-3$), a Sn(II)-System with the Cubic Perovskite Structure // *Zeitschrift für Naturforsch.* 1978. Vol. 33b, № 2. P. 862–865.
- [14] Weber D. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure // *Zeitschrift für Naturforsch.* 1978. Vol. 33b, № August 1978. P. 1443–1445.
- [15] Mitzi D.B., Liang K. Synthesis, resistivity, and thermal properties of the cubic perovskite $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{SnI}_3$ and related systems // *J. Solid State Chem. Elsevier*, 1997. Vol. 134, № 2. P. 376–381.

- [16] Ferdani D.W. et al. Partial cation substitution reduces iodide ion transport in lead iodide perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci. Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 12, № 7. P. 2264–2272.
- [17] Travis W. et al. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: A revised system // *Chem. Sci. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 7, № 7. P. 4548–4556.
- [18] Wilke M., Casati N. Insight into the Mechanochemical Synthesis and Structural Evolution of Hybrid Organic–Inorganic Guanidinium Lead(II) Iodides // *Chem. - A Eur. J.* 2018. Vol. 24, № 67. P. 17701–17711.
- [19] Im J.-H. et al. Synthesis, structure, and photovoltaic property of a nanocrystalline 2H perovskite-type novel sensitizer (CH₃CH₂NH₃)PbI₃ // *Nanoscale Res. Lett.* 2012. Vol. 7, № 1. P. 353.
- [20] Soe C.M.M. et al. Structural and thermodynamic limits of layer thickness in 2D halide perovskites // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2019. Vol. 116, № 1. P. 58–66.
- [21] Stoumpos C.C. et al. Ruddlesden–Popper Hybrid Lead Iodide Perovskite 2D Homologous Semiconductors // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, № 8. P. 2852–2867.
- [22] Spanopoulos I. et al. Uniaxial Expansion of the 2D Ruddlesden-Popper Perovskite Family for Improved Environmental Stability // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. Vol. 141, № 13. P. 5518–5534.
- [23] Fu Y. et al. Cation Engineering in Two-Dimensional Ruddlesden-Popper Lead Iodide Perovskites with Mixed Large A-Site Cations in the Cages // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. Vol. 142, № 8. P. 4008–4021.
- [24] Stoumpos C.C., Kanatzidis M.G. The Renaissance of Halide Perovskites and Their Evolution as Emerging Semiconductors // *Acc. Chem. Res.* 2015. Vol. 48, № 10. P. 2791–2802.
- [25] Dirin D.N. et al. Solution-Grown CsPbBr₃ Perovskite Single Crystals for Photon Detection // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, № 23. P. 8470–8474.
- [26] Jeon N.J. et al. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells // *Nature*. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 517, № 7535. P. 476–480.
- [27] Ruan S. et al. Incorporation of γ -butyrolactone (GBL) dramatically lowers the phase transition temperature of formamidinium-based metal halide perovskites // *Chem. Commun. Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 55, № 78. P. 11743–11746.
- [28] Correa-Baena J.-P.P. et al. The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci. Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 10, № 3. P. 710–727.
- [29] Li Z. et al. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, № 1. P. 284–292.
- [30] Kubicki D.J. et al. Phase Segregation in Cs-, Rb- and K-Doped Mixed-Cation (MA)_x(FA)_{1-x}PbI₃

- Hybrid Perovskites from Solid-State NMR // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139, № 40. P. 14173–14180.
- [31] Brivio F. et al. Lattice dynamics and vibrational spectra of the orthorhombic, tetragonal, and cubic phases of methylammonium lead iodide // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2015. Vol. 92, № 14. P. 144308.
- [32] Yin W.-J. et al. Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3, № 17. P. 8926–8942.
- [33] Oku T. Crystal Structures of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells // *Solar Cells - New Approaches and Reviews*. InTech, 2015. P. 77–101.
- [34] Lehmann F. et al. The phase diagram of a mixed halide (Br, I) hybrid perovskite obtained by synchrotron X-ray diffraction // *RSC Adv.* 2019. Vol. 9, № 20. P. 11151–11159.
- [35] Glazer A.M. The classification of tilted octahedra in perovskites // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. International Union of Crystallography*, 1972. Vol. 28, № 11. P. 3384–3392.
- [36] Haeger T., Heiderhoff R., Riedl T. Thermal properties of metal-halide perovskites // *J. Mater. Chem. C. Royal Society of Chemistry*, 2020. Vol. 8, № 41. P. 14289–14311.
- [37] Chen T. et al. Entropy-driven structural transition and kinetic trapping in formamidinium lead iodide perovskite // *Sci. Adv.* 2016. Vol. 2, № 10. P. e1601650.
- [38] Han Q. et al. Single Crystal Formamidinium Lead Iodide (FAPbI_3): Insight into the Structural, Optical, and Electrical Properties // *Adv. Mater.* 2016. Vol. 28, № 11. P. 2253–2258.
- [39] Zhumekenov A.A. et al. Formamidinium Lead Halide Perovskite Crystals with Unprecedented Long Carrier Dynamics and Diffusion Length // *ACS Energy Lett.* 2016. Vol. 1, № 1. P. 32–37.
- [40] Pbi N.H. et al. Cubic Perovskite Structure of Black Formamidinium Lead Iodide, $\alpha\text{-}[\text{HC}(\text{NH}_2)_2]\text{PbI}_3$, at 298 K. 2015. P. 4–7.
- [41] Ma F. et al. Stable α/δ phase junction of formamidinium lead iodide perovskites for enhanced near-infrared emission // *Chem. Sci. Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 8, № 1. P. 800–805.
- [42] Xiao Z. et al. Searching for promising new perovskite-based photovoltaic absorbers: the importance of electronic dimensionality // *Mater. Horizons. Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 4, № 2. P. 206–216.
- [43] Hoffman J.M. et al. From 2D to 1D Electronic Dimensionality in Halide Perovskites with Stepped and Flat Layers Using Propylammonium as a Spacer // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 2019. Vol. 141, № 27. P. 10661–10676.
- [44] Sum T.C., Mathews N. Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7, № 8. P. 2518–2534.
- [45] Cao J. et al. Identifying the Molecular Structures of Intermediates for Optimizing the Fabrication

- of High-Quality Perovskite Films // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, № 31. P. 9919–9926.
- [46] Leguy A. et al. The reversible hydration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in films, single crystals and solar cells // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27, № 9. P. 3397–3407.
- [47] Marchenko E.I. et al. Database of Two-Dimensional Hybrid Perovskite Materials: Open-Access Collection of Crystal Structures, Band Gaps, and Atomic Partial Charges Predicted by Machine Learning // *Chem. Mater.* 2020. Vol. 32, № 17. P. 7383–7388.
- [48] Marchenko E.I. et al. Layer Shift Factor in Layered Hybrid Perovskites: Univocal Quantitative Descriptor of Composition–Structure–Property Relationships // *Chem. Mater.* 2021. Vol. 33, № 4. P. 1213–1217.
- [49] Li W.G. et al. A formamidinium-methylammonium lead iodide perovskite single crystal exhibiting exceptional optoelectronic properties and long-term stability // *J. Mater. Chem. A*. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 5, № 36. P. 19431–19438.
- [50] Brenner T.M. et al. Hybrid organic–inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties // *Nat. Rev. Mater.* Macmillan Publishers Limited, 2016. Vol. 1, № 1. P. 15007.
- [51] Shi D. et al. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals // *Science* (80-.). 2015. Vol. 347, № 6221. P. 519–522.
- [52] Marinova N., Valero S., Delgado J.L. Organic and perovskite solar cells: Working principles, materials and interfaces // *J. Colloid Interface Sci.* Elsevier Inc., 2017. Vol. 488. P. 373–389.
- [53] Murali B. et al. Single Crystals: The Next Big Wave of Perovskite Optoelectronics // *ACS Mater. Lett.* 2020. Vol. 2, № 2. P. 184–214.
- [54] Liu L. et al. Lewis Base Passivation of Hybrid Halide Perovskites Slows Electron-Hole Recombination: Time-Domain Ab Initio Analysis // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. Vol. 9, № 5. P. 1164–1171.
- [55] Якобсон О.Д. et al. Перовскитный солнечный элемент с дырочным транспортным слоем на основе комплекса полианилина // *Письма в журнал технической физики.* 2019. Vol. 45, № 16. P. 3.
- [56] Fujiwara H. et al. Optical Characteristics and Operational Principles of Hybrid Perovskite Solar Cells // *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 2018. Vol. 215, № 12. P. 1–10.
- [57] Leguy A.M.A. et al. Experimental and theoretical optical properties of methylammonium lead halide perovskites // *Nanoscale.* Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 8, № 12. P. 6317–6327.
- [58] Pellet N. et al. Mixed-organic-cation Perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting // *Angew. Chemie Int. Ed.* Wiley Online Library, 2014. Vol. 53, № 12. P. 3151–3157.
- [59] Sutton R.J. et al. Bandgap-Tunable Cesium Lead Halide Perovskites with High Thermal Stability for Efficient Solar Cells // *Adv. Energy Mater.* 2016. Vol. 6, № 8. P. 1502458.

- [60] Kim Y.H. et al. Multicolored organic/inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes // *Adv. Mater.* 2015. Vol. 27, № 7. P. 1248–1254.
- [61] Kojima A. et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131, № 17. P. 6050–6051.
- [62] Im J.-H.J.-H. et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 2011. Vol. 3, № 10. P. 4088.
- [63] Kim H.-S. et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group, 2012. Vol. 2, № 7436. P. 591.
- [64] Grätzel M. The light and shade of perovskite solar cells // *Nat. Mater.* Nature Publishing Group, 2014. Vol. 13, № 9. P. 838–842.
- [65] Lee M.M. et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites // *Science* (80-). American Association for the Advancement of Science, 2012. Vol. 338, № 6107. P. 643–647.
- [66] Etgar L. et al. Mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ Heterojunction Solar Cells // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, № 42. P. 17396–17399.
- [67] Heo J.H. et al. Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors // *Nat Phot.* 2013. Vol. 7, № 6. P. 486–491.
- [68] Liu M., Johnston M.B., Snaith H.J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition // *Nature*. Nature Publishing Group, 2013. Vol. 501, № 7467. P. 395–398.
- [69] Burschka J. et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells // *Nature*. 2013. Vol. 499, № 7458. P. 316–320.
- [70] Dar M.I. et al. Investigation Regarding the Role of Chloride in Organic–Inorganic Halide Perovskites Obtained from Chloride Containing Precursors // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, № 12. P. 6991–6996.
- [71] Pellet N. et al. Transforming Hybrid Organic Inorganic Perovskites by Rapid Halide Exchange // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27, № 6. P. 2181–2188.
- [72] Conings B. et al. Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite // *Adv. Energy Mater.* Wiley Online Library, 2015. Vol. 5, № 15. P. 1500477.
- [73] Koh T.M. et al. Formamidinium-Containing Metal-Halide: An Alternative Material for Near-IR Absorption Perovskite Solar Cells // *J. Phys. Chem. C.* 2014. Vol. 118, № 30. P. 16458–16462.
- [74] Pang S. et al. $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_3$: An alternative organolead iodide perovskite sensitizer for mesoscopic solar cells // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26, № 3. P. 1485–1491.
- [75] Binek A. et al. Stabilization of the trigonal high-temperature phase of formamidinium lead iodide // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 7. P. 1249–1253.

- [76] Yi C. et al. Entropic stabilization of mixed A-cation ABX_3 metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 9, № 2. P. 656–662.
- [77] Saliba M. et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency // *Energy Environ. Sci. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 9, № 6. P. 1989–1997.
- [78] Saliba M. et al. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance // *Science (80-.)*. 2016. Vol. 354, № 6309. P. 206–209.
- [79] Eperon G.E., Hörantner M.T., Snaith H.J. Metal halide perovskite tandem and multiple-junction photovoltaics // *Nat. Rev. Chem.* 2017. Vol. 1, № 12.
- [80] Quentin Jeangros, Florent Sahli, Xin Yu Chin, Peter Fiala, Quentin Guesnay, Daniel Jacobs, Ricardo Raza, Fan Fu, Vincent Paratte, Mathieu Boccard C.B. Perovskite/silicon tandem solar cells: microstructural aspects & efficiency // *International Conference on Simulation of Organic Electronics and Photovoltaics 2020*. 2020. P. 6–7.
- [81] Hou Y. et al. Efficient tandem solar cells with solution-processed perovskite on textured crystalline silicon // *Science (80-.)*. 2020. Vol. 367, № 6482. P. 1135–1140.
- [82] Вильданова М.Ф. et al. Новые типы тандемных фотопреобразователей на основе сенсibilизированных и перовскитных солнечных элементов с центральным противозлектродом // *Письма в журнал технической физики*. 2018. Vol. 44, № 3. P. 87.
- [83] Sahli F. et al. Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency // *Nat. Mater. Springer US*, 2018. Vol. 17, № 9. P. 820–826.
- [84] Werner J., Niesen B., Ballif C. Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells: Marriage of Convenience or True Love Story? – An Overview // *Adv. Mater. Interfaces*. 2018. Vol. 5, № 1. P. 1–19.
- [85] NREL. Best Research-Cell Efficiencies. NREL, accessed 01.05.2021 [Electronic resource]. 2021. URL: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200925.pdf>.
- [86] Tan Z.-K. et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite // *Nat. Nanotechnol. Nature Publishing Group*, 2014. Vol. 9, № 9. P. 687–692.
- [87] Li G. et al. Efficient Light-Emitting Diodes Based on Nanocrystalline Perovskite in a Dielectric Polymer Matrix // *Nano Lett.* 2015. Vol. 15, № 4. P. 2640–2644.
- [88] Perumal A. et al. High brightness formamidinium lead bromide perovskite nanocrystal light emitting devices // *Sci. Rep. Nature Publishing Group*, 2016. Vol. 6, № October. P. 36733.
- [89] Sessolo M. et al. Perovskite Luminescent Materials // *Top. Curr. Chem.* 2016. Vol. 374, № 4.
- [90] Du X. et al. High-quality $CsPbBr_3$ perovskite nanocrystals for quantum dot light-emitting diodes // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 7, № 17. P. 10391–10396.
- [91] Zhang X. et al. Enhancing the Brightness of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystal Based

- Green Light-Emitting Devices through the Interface Engineering with Perfluorinated Ionomer // *Nano Lett.* 2016. Vol. 16, № 2. P. 1415–1420.
- [92] Shi Z. et al. High-Efficiency and Air-Stable Perovskite Quantum Dots Light-Emitting Diodes with an All-Inorganic Heterostructure // *Nano Lett.* 2017. Vol. 17, № 1. P. 313–321.
- [93] Lu M. et al. Metal Halide Perovskite Light-Emitting Devices: Promising Technology for Next-Generation Displays // *Adv. Funct. Mater.* Wiley Online Library, 2019. Vol. 29, № 30. P. 1–35.
- [94] Guner T., Demir M.M. A Review on Halide Perovskites as Color Conversion Layers in White Light Emitting Diode Applications // *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 2018. Vol. 215, № 13. P. 1–11.
- [95] Tiwari A. et al. Challenges, recent advances and improvements for enhancing the efficiencies of ABX₃-based PeLEDs (perovskites light emitting diodes): A review // *J. Alloys Compd.* Elsevier B.V, 2021. Vol. 850. P. 156827.
- [96] Chen S. et al. A Photonic Crystal Laser from Solution Based Organo-Lead Iodide Perovskite Thin Films // *ACS Nano.* 2016. Vol. 10, № 4. P. 3959–3967.
- [97] Fu A., Yang P. Organic–inorganic perovskites: Lower threshold for nanowire lasers // *Nat. Mater.* Nature Publishing Group, 2015. Vol. 14, № 6. P. 557–558.
- [98] Zhu H. et al. Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors // *Nat. Mater.* 2015. Vol. 14, № 6. P. 636–642.
- [99] Park K. et al. Light–Matter Interactions in Cesium Lead Halide Perovskite Nanowire Lasers // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. Vol. 7, № 18. P. 3703–3710.
- [100] Fu Y. et al. Nanowire Lasers of Formamidinium Lead Halide Perovskites and Their Stabilized Alloys with Improved Stability // *Nano Lett.* 2016. Vol. 16, № 2. P. 1000–1008.
- [101] Fu Y. et al. Broad Wavelength Tunable Robust Lasing from Single-Crystal Nanowires of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I) // *ACS Nano.* 2016. Vol. 10, № 8. P. 7963–7972.
- [102] Zhang Q. et al. Room-temperature near-infrared high-Q perovskite whispering-gallery planar nanolasers // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, № 10. P. 5995–6001.
- [103] Zhang Q. et al. High-Quality Whispering-Gallery-Mode Lasing from Cesium Lead Halide Perovskite Nanoplatelets // *Adv. Funct. Mater.* 2016. Vol. 26, № 34. P. 6238–6245.
- [104] Dou L. et al. Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity. // *Nat. Commun.* Nature Publishing Group, 2014. Vol. 5. P. 5404.
- [105] Zhao Y., Zhu K. Organic–inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications // *Chem. Soc. Rev.* Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 45, № 3. P. 655–689.
- [106] Saidaminov M.I. et al. Perovskite Photodetectors Operating in Both Narrowband and Broadband Regimes // *Adv. Mater.* 2016. Vol. 28, № 37. P. 8144–8149.

- [107] Ramasamy P. et al. All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals for photodetector applications // *Chem. Commun. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 52, № 10. P. 2067–2070.
- [108] Wang S. et al. Solution-Phase Synthesis of Cesium Lead Halide Perovskite Microrods for High-Quality Microlasers and Photodetectors // *Adv. Opt. Mater.* 2017. Vol. 1700023. P. 1700023.
- [109] Deng W. et al. Ultrahigh-Responsivity Photodetectors from Perovskite Nanowire Arrays for Sequentially Tunable Spectral Measurement // *Nano Lett.* 2017. P. [acs.nanolett.7b00166](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00166).
- [110] Fang Y. et al. Highly narrowband perovskite single-crystal photodetectors enabled by surface-charge recombination // *Nat. Photonics*. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 9, № 10. P. 679–686.
- [111] Wang W., Ma Y., Qi L. High-Performance Photodetectors Based on Organometal Halide Perovskite Nanonets // *Adv. Funct. Mater.* 2017. Vol. 27, № 12. P. 1603653.
- [112] Yakunin S. et al. Detection of X-ray photons by solution-processed lead halide perovskites // *Nat. Photonics*. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 9, № 7. P. 444–449.
- [113] Birowosuto M.D. et al. X-ray scintillation in lead halide perovskite crystals // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group, 2016. Vol. 6, № November. P. 1–10.
- [114] Xu Q. et al. Bulk Organic-Inorganic Methylammonium Lead Halide Perovskite Single Crystals for Indirect Gamma Ray Detection // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. Vol. 11, № 50. P. 47485–47490.
- [115] He Y. et al. Resolving the Energy of γ -Ray Photons with MAPbI₃ Single Crystals // *ACS Photonics*. 2018. Vol. 5, № 10. P. 4132–4138.
- [116] Kim Y.C. et al. Printable organometallic perovskite enables large-area, low-dose X-ray imaging // *Nature*. Nature Publishing Group, 2017. Vol. 550, № 7674. P. 87–91.
- [117] Liu J. et al. Flexible, Printable Soft-X-Ray Detectors Based on All-Inorganic Perovskite Quantum Dots // *Adv. Mater.* 2019. Vol. 1901644. P. 1–8.
- [118] Park N.-G. Methodologies for high efficiency perovskite solar cells // *Nano Converg.* Korea Nano Technology Research Society, 2016. Vol. 3, № 1. P. 15.
- [119] Seok S. Il, Grätzel M., Park N.-G. Methodologies toward Highly Efficient Perovskite Solar Cells // *Small*. 2018. Vol. 14, № 20. P. 1704177.
- [120] Dunlap-Shohl W.A. et al. Synthetic Approaches for Halide Perovskite Thin Films: review-article // *Chem. Rev.* American Chemical Society, 2019. Vol. 119, № 5. P. 3193–3295.
- [121] Chen H. et al. A solvent- and vacuum-free route to large-area perovskite films for efficient solar modules // *Nature*. Nature Publishing Group, 2017. Vol. 550, № 7674. P. 92–95.
- [122] Petrov A.A., Tarasov A.B. Methylammonium Polyiodides in Perovskite Photovoltaics: From Fundamentals to Applications // *Front. Chem.* 2020. Vol. 8. P. 1–6.
- [123] Удалова Н.Н. et al. Особенности кристаллизации органо-неорганического перовскита

- МАРbI₃ при взаимодействии PbI₂ с реакционными полииодидными расплавами // Журнал неорганической химии. 2021. Vol. 66, № 2. P. 149–159.
- [124] Bing J., Huang S., Ho-Baillie A.W.Y. A Review on Halide Perovskite Film Formation by Sequential Solution Processing for Solar Cell Applications // *Energy Technol.* 2020. Vol. 8, № 4. P. 1–22.
- [125] Luo P. et al. Chemical Vapor Deposition of Perovskites for Photovoltaic Application // *Adv. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 4, № 8. P. 1600970.
- [126] Chouhan L. et al. Synthesis, optoelectronic properties and applications of halide perovskites // *Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry*, 2020. Vol. 49, № 10. P. 2869–2885.
- [127] Li Z. et al. Scalable fabrication of perovskite solar cells // *Nat. Rev. Mater.* Macmillan Publishers Limited, 2018. Vol. 3, № 4. P. 18017.
- [128] Li D. et al. A Review on Scaling Up Perovskite Solar Cells // *Adv. Funct. Mater.* 2021. Vol. 31, № 12. P. 2008621.
- [129] Saidaminov M.I. et al. High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization // *Nat. Commun.* Nature Publishing Group, 2015. Vol. 6, № May. P. 7586.
- [130] Hamill J.C., Schwartz J., Loo Y.-L. Influence of Solvent Coordination on Hybrid Organic–Inorganic Perovskite Formation // *ACS Energy Lett.* 2018. Vol. 3. P. 92–97.
- [131] Saidaminov M.I. et al. Retrograde solubility of formamidinium and methylammonium lead halide perovskites enabling rapid single crystal growth // *Chem. Commun. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 51, № 100. P. 17658–17661.
- [132] Liu Y. et al. Two-Inch-Sized Perovskite CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I) Crystals: Growth and Characterization // *Adv. Mater.* 2015. Vol. 27, № 35. P. 5176–5183.
- [133] Baikie T. et al. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications // *J. Mater. Chem. A.* 2013. Vol. 1, № 18. P. 5628–5641.
- [134] Wang X. et al. Recent Advances in Halide Perovskite Single-Crystal Thin Films: Fabrication Methods and Optoelectronic Applications // *Sol. RRL.* 2019. Vol. 3, № 4. P. 1800294.
- [135] Mitzi D.B. A Layered Solution Crystal Growth Technique and the Crystal Structure of (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbCl₄ // *J. Solid State Chem.* Elsevier, 1999. Vol. 145, № 2. P. 694–704.
- [136] Fateev S.A. et al. Universal Strategy of 3D and 2D Hybrid Perovskites Single Crystal Growth via In Situ Solvent Conversion // *Chem. Mater.* 2020. Vol. 32, № 22. P. 9805–9812.
- [137] Leng K. et al. Molecularly thin two-dimensional hybrid perovskites with tunable optoelectronic properties due to reversible surface relaxation // *Nat. Mater.* Springer US, 2018. Vol. 17, № 10. P. 908–914.
- [138] Zhumekenov A.A., Saidaminov M.I., Bakr O.M. *World Scientific Handbook Of Organic*

- Optoelectronic Devices (Volumes 1 & 2) // World Scientific Handbook of Organic Optoelectronic Devices / ed. So F. Singapore, 2018. P. 241–283.
- [139] Paritmongkol W. et al. Synthetic Variation and Structural Trends in Layered Two-Dimensional Alkylammonium Lead Halide Perovskites // *Chem. Mater.* 2019. Vol. 31, № 15. P. 5592–5607.
- [140] Huang Y. et al. The Exploration of Carrier Behavior in the Inverted Mixed Perovskite Single-Crystal Solar Cells // *Adv. Mater. Interfaces.* 2018. Vol. 5, № 14. P. 1800224.
- [141] Liu J. et al. Improved Crystallization of Perovskite Films by Optimized Solvent Annealing for High Efficiency Solar Cell // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. Vol. 7, № 43. P. 24008–24015.
- [142] Lédée F. et al. Fast growth of monocrystalline thin films of 2D layered hybrid perovskite // *CrystEngComm. Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 19, № 19. P. 2598–2602.
- [143] Yang W.S. et al. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells // *Science (80-.)*. 2017. Vol. 356, № 6345. P. 1376–1379.
- [144] Im J.-H. et al. Growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells // *Nat. Nanotechnol. Nature Publishing Group*, 2014. Vol. 9, № 11. P. 927–932.
- [145] Park N.-G. Crystal growth engineering for high efficiency perovskite solar cells // *CrystEngComm. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 18, № 32. P. 5977–5985.
- [146] Miyadera T. et al. Crystallization Dynamics of Organolead Halide Perovskite by Real-Time X-ray Diffraction // *Nano Lett.* 2015. Vol. 15, № 8. P. 5630–5634.
- [147] Yi C. et al. Perovskite Photovoltaics with Outstanding Performance Produced by Chemical Conversion of Bilayer Mesostructured Lead Halide/ TiO_2 Films // *Science (80-.)*. 2016. Vol. 351, № 6269. P. 151–155.
- [148] De Wolf S. et al. Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5, № 6. P. 1035–1039.
- [149] Yang S. et al. Functionalization of perovskite thin films with moisture-tolerant molecules // *Nat. Energy.* 2016. № January. P. 15016.
- [150] Zhang H. et al. Toward All Room-Temperature, Solution-Processed, High-Performance Planar Perovskite Solar Cells: A New Scheme of Pyridine-Promoted Perovskite Formation // *Adv. Mater.* 2017. Vol. 29, № 13. P. 1604695.
- [151] Wang F. et al. HPbI_3 : A new precursor compound for highly efficient solution-processed perovskite solar cells // *Adv. Funct. Mater.* 2015. Vol. 25, № 7. P. 1120–1126.
- [152] Zhou H. et al. Hole-Conductor-Free, Metal-Electrode-Free $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Heterojunction Solar Cells Based on a Low-Temperature Carbon Electrode. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5, № 18. P. 3241–3246.
- [153] He Y. et al. Using elemental Pb surface as a precursor to fabricate large area $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells // *Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V.*, 2016. Vol. 389. P. 540–546.

- [154] Gratia P. et al. The Many Faces of Mixed Ion Perovskites: Unraveling and Understanding the Crystallization Process // *ACS Energy Lett.* 2017. Vol. 2, № 12. P. 2686–2693.
- [155] Guo Y. et al. Chemical Pathways Connecting Lead(II) Iodide and Perovskite via Polymeric Plumbate(II) Fiber // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, № 50. P. 15907–15914.
- [156] Petrov A.A. et al. New Insight into the Formation of Hybrid Perovskite Nanowires via Structure Directing Adducts // *Chem. Mater.* 2017. Vol. 29, № 2. P. 587–594.
- [157] Hao F. et al. 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.* 2014. Vol. 136, № 46. P. 16411–16419.
- [158] Nie W. et al. High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains // *Science (80-.)*. 2015. Vol. 347, № 6221. P. 522–525.
- [159] Chen Y. et al. Structure and Growth Control of Organic-Inorganic Halide Perovskites for Optoelectronics: From Polycrystalline Films to Single Crystals // *Adv. Sci.* 2016. Vol. 3, № 4. P. 1500392.
- [160] Вильданова М.Ф. et al. Изучение влияния допирования калием на характеристики перовскитного солнечного элемента // *Письма в журнал технической физики.* 2020. Vol. 46, № 5. P. 30.
- [161] Li X. et al. A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells // *Science (80-.)*. 2016. Vol. 353, № 6294. P. 58–62.
- [162] You P. et al. Ultrafast laser-annealing of perovskite films for efficient perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci. Royal Society of Chemistry*, 2020.
- [163] Lee J.-W., Kim H.-S., Park N.-G. Lewis Acid–Base Adduct Approach for High Efficiency Perovskite Solar Cells // *Acc. Chem. Res.* 2016. Vol. 49, № 2. P. 311–319.
- [164] Zhou Z. et al. Methylamine-Gas-Induced Defect-Healing Behavior of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Thin Films for Perovskite Solar Cells // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015. Vol. 54, № 33. P. 9705–9709.
- [165] Petrov A.A. et al. A new formation strategy of hybrid perovskites via room temperature reactive polyiodide melts // *Mater. Horiz.* 2017. Vol. 4, № 4. P. 625–632.
- [166] Turkevych I. et al. Strategic advantages of reactive polyiodide melts for scalable perovskite photovoltaics // *Nat. Nanotechnol. Springer US*, 2019. Vol. 14, № 1. P. 57–63.
- [167] Grishko A.Y. et al. Patterned films of a hybrid lead halide perovskite grown using space-confined conversion of metallic lead by reactive polyiodide melts // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 9, № 63. P. 37079–37081.
- [168] Stevenson J. et al. Mayer Bond Order as a Metric of Complexation Effectiveness in Lead Halide Perovskite Solutions // *Chem. Mater.* 2017. Vol. 29, № 6. P. 2435–2444.
- [169] Tutantsev A.S. et al. New Pigeonholing Approach for Selection of Solvents Relevant to Lead

- Halide Perovskite Processing // *J. Phys. Chem. C*. 2020. Vol. 124, № 20. P. 11117–11123.
- [170] Gardner K.L. et al. Nonhazardous Solvent Systems for Processing Perovskite Photovoltaics // *Adv. Energy Mater.* 2016. Vol. 6, № 14. P. 1600386.
- [171] Babaei A. et al. Hansen theory applied to the identification of nonhazardous solvents for hybrid perovskite thin-films processing // *Polyhedron*. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 147. P. 9–14.
- [172] Fang X. et al. Annealing-Free Perovskite Films with Solvent Engineering for Efficient Solar Cells // *J. Mater. Chem. C*. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 5. P. 842–847.
- [173] Chen J. et al. Solvent effect on the hole-conductor-free fully printable perovskite solar cells // *Nano Energy*. Elsevier, 2016. Vol. 27. P. 130–137.
- [174] Ma Y. et al. Controlled crystal facet of MAPbI₃ perovskite for highly efficient and stable solar cell via nucleation modulation // *Nanoscale*. 2019. Vol. 11, № 1. P. 170–177.
- [175] Hamill J.C. et al. Sulfur-Donor Solvents Strongly Coordinate Pb²⁺ in Hybrid Organic–Inorganic Perovskite Precursor Solutions // *J. Phys. Chem. C*. 2020. Vol. 124, № 27. P. 14496–14502.
- [176] Chernyak Y. Dielectric constant, dipole moment, and solubility parameters of some cyclic acid esters // *J. Chem. Eng. Data*. 2006. Vol. 51, № 2. P. 416–418.
- [177] Cai B., Zhang W.H., Qiu J. Solvent engineering of spin-coating solutions for planar-structured high-efficiency perovskite solar cells // *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* Dalian Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, 2015. Vol. 36, № 8. P. 1183–1190.
- [178] Rahimnejad S. et al. Coordination Chemistry Dictates the Structural Defects in Lead Halide Perovskites // *ChemPhysChem*. 2016. Vol. 17, № 18. P. 2795–2798.
- [179] Radicchi E. et al. Understanding the Solution Chemistry of Lead Halide Perovskites Precursors // *ACS Appl. Energy Mater.* ACS Publications, 2019. Vol. 2, № 5. P. 3400–3409.
- [180] Stamplecoskie K.G., Manser J.S., Kamat P. V. Dual nature of the excited state in organic-inorganic lead halide perovskites // *Energy Environ. Sci.* Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 8, № 1. P. 208–215.
- [181] Shargaieva O. et al. Building Blocks of Hybrid Perovskites: A Photoluminescence Study of Lead-Iodide Solution Species // *ChemPhysChem*. 2020. Vol. 21, № 20. P. 2327–2333.
- [182] Valencia A.M. et al. Fingerprints of Iodoplumbate Chains in the Optical Absorption of Lead-Halide Perovskite Solution Precursors. 2020. P. 1–21.
- [183] Yan K. et al. Hybrid Halide Perovskite Solar Cell Precursors: Colloidal Chemistry and Coordination Engineering behind Device Processing for High Efficiency // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, № 13. P. 4460–4468.
- [184] Yang W.S. et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange // *Science* (80-.). 2015. Vol. 348, № 6240. P. 1234–1237.
- [185] Tidhar Y. et al. Crystallization of methyl ammonium lead halide perovskites: Implications for

- photovoltaic applications // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136, № 38. P. 13249–13256.
- [186] Li B. et al. Colloidal engineering for monolayer $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films toward high performance perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A.* 2017. Vol. 5, № 46. P. 24168–24177.
- [187] Tsai H. et al. Effect of Precursor Solution Aging on the Crystallinity and Photovoltaic Performance of Perovskite Solar Cells // *Adv. Energy Mater.* 2017. Vol. 7, № 11. P. 1–9.
- [188] Kim J. et al. Unveiling the Relationship between the Perovskite Precursor Solution and the Resulting Device Performance // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. Vol. 142, № 13. P. 6251–6260.
- [189] Merdasa A. et al. Eye in the process: Formation of “triple cation” perovskite thin films rationalized by in-situ optical monitoring // *Res. Sq.* 2020.
- [190] Jeon N.J. et al. Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells // *Nat. Mater.* 2014. Vol. 13, № 9. P. 897–903.
- [191] Rong Y. et al. Critical kinetic control of non-stoichiometric intermediate phase transformation for efficient perovskite solar cells // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 8, № 26. P. 12892–12899.
- [192] Guo X. et al. Identification and characterization of the intermediate phase in hybrid organic–inorganic MAPbI_3 perovskite // *Dalt. Trans.* 2016. Vol. 45, № 9. P. 3806–3813.
- [193] Nenon D.P. et al. Structural and chemical evolution of methylammonium lead halide perovskites during thermal processing from solution // *Energy Environ. Sci.* Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 9, № 6. P. 2072–2082.
- [194] Shargaieva O. et al. Hybrid perovskite crystallization from binary solvent mixtures: interplay of evaporation rate and binding strength of solvents // *Mater. Adv.* 2020. Vol. 1, № 9. P. 3314–3321.
- [195] Szostak R. et al. Exploring the formation of formamidinium-based hybrid perovskites by antisolvent methods: in situ GIWAXS measurements during spin coating // *Sustain. Energy Fuels*. Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 3, № 9. P. 2287–2297.
- [196] Feng W. et al. Perovskite crystals redissolution strategy for affordable, reproducible, efficient and stable perovskite photovoltaics // *Mater. Today*. Elsevier Ltd, 2021. P. 1–25.
- [197] Pan J. et al. Air-Stable Surface-Passivated Perovskite Quantum Dots for Ultra-Robust, Single- and Two-Photon-Induced Amplified Spontaneous Emission // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 24. P. 5027–5033.
- [198] Vogel D.J. et al. Photoinduced Single- and Multiple-Electron Dynamics Processes Enhanced by Quantum Confinement in Lead Halide Perovskite Quantum Dots // *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. Vol. 8, № 13. P. 3032–3039.
- [199] Chen Z. et al. A Confined Fabrication of Perovskite Quantum Dots in Oriented MOF Thin Film // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. Vol. 8, № 42. P. 28737–28742.
- [200] Cha M. et al. Enhancing Perovskite Solar Cell Performance by Interface Engineering Using

- $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{0.9}\text{I}_{2.1}$ Quantum Dots // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, № 27. P. 8581–8587.
- [201] Ananthakumar S., Kumar J.R., Babu S.M. Cesium lead halide (CsPbX_3 , X = Cl, Br, I) perovskite quantum dots-synthesis, properties, and applications: a review of their present status // *J. Photonics Energy*. 2016. Vol. 6, № 4. P. 042001.
- [202] Chen M. et al. Solvothermal Synthesis of High-Quality All-Inorganic Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals: From Nanocube to Ultrathin Nanowire // *Adv. Funct. Mater.* 2017. Vol. 1701121. P. 1701121.
- [203] Zhang D. et al. Ultrathin Colloidal Cesium Lead Halide Perovskite Nanowires // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, № 40. P. 13155–13158.
- [204] Ashley M.J. et al. Templated Synthesis of Uniform Perovskite Nanowire Arrays // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, № 32. P. 10096–10099.
- [205] Tavakoli M.M. et al. Non-Catalytic Vapor Growth Regime for Organohalide Perovskite Nanowire Using Anodic Aluminum Oxide Templates // *Nanoscale*. 2017.
- [206] Wong A.B. et al. Growth and Anion Exchange Conversion of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ Nanorod Arrays for Light-Emitting Diodes // *Nano Lett.* 2015. Vol. 15, № 8. P. 5519–5524.
- [207] Fu Y. et al. Solution Growth of Single Crystal Methylammonium Lead Halide Perovskite Nanostructures for Optoelectronic and Photovoltaic Applications // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, № 17. P. 5810–5818.
- [208] Xing J. et al. Vapor Phase Synthesis of Organometal Halide Perovskite Nanowires for Tunable Room-Temperature Nanolasers // *Nano Lett.* 2015. Vol. 15, № 7. P. 4571–4577.
- [209] Wu X., Wang J., Yeow E.K.L. Ultralong Perovskite Microrods: One- versus Two-Step Synthesis and Enhancement of Hole-Transfer During Light Soaking // *J. Phys. Chem. C*. 2016. Vol. 120, № 22. P. 12273–12283.
- [210] Wang Z. et al. Wavelength-tunable waveguides based on polycrystalline organic-inorganic perovskite microwires // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 8. P. 6258–6264.
- [211] Zhang D. et al. Solution-Phase Synthesis of Cesium Lead Halide Perovskite Nanowires // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, № 29. P. 9230–9233.
- [212] Imran M. et al. Colloidal Synthesis of Strongly Fluorescent CsPbBr_3 Nanowires with Width Tunable down to the Quantum Confinement Regime // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, № 18. P. 6450–6454.
- [213] Gangishetty M.K., Scott R.W.J., Kelly T.L. Effect of Relative Humidity on Crystal Growth, Device Performance and Hysteresis in Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 3. P. In press.
- [214] Yu H. et al. Room-temperature mixed-solvents-vapor annealing for high performance perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 4. P. 321–326.

- [215] Teunis M.B. et al. Mesoscale Growth and Assembly of Bright Luminescent Organolead Halide Perovskite Quantum Wires // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, № 14. P. 5043–5054.
- [216] Wang Q. et al. Large fill-factor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-process // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7, № 7. P. 2359–2365.
- [217] Conings B. et al. Structure–Property Relations of Methylamine Vapor Treated Hybrid Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Films and Solar Cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 9, № 9. P. 8092–8099.
- [218] Long M. et al. Nonstoichiometric acid–base reaction as reliable synthetic route to highly stable $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite film // *Nat. Commun. Nature Publishing Group*, 2016. Vol. 7. P. 13503.
- [219] Jeng J.Y. et al. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells // *Adv. Mater.* 2013. Vol. 25, № 27. P. 3727–3732.
- [220] Heo J.H. et al. Efficiency enhancement of semi-transparent sandwich type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells with island morphology perovskite film by introduction of polystyrene passivation layer // *J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 4, № 42. P. 16324–16329.
- [221] Jeon N.J. et al. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells // *Nat. Mater.* 2014. Vol. 13, № 9. P. 897–903.
- [222] Khlyabich P.P., Loo Y.-L. Crystalline Intermediates and Their Transformation Kinetics during the Formation of Methylammonium Lead Halide Perovskite Thin Films // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, № 24. P. 9041–9048.
- [223] Bai Y. et al. A pure and stable intermediate phase is key to growing aligned and vertically monolithic perovskite crystals for efficient PIN planar perovskite solar cells with high processibility and stability // *Nano Energy. Elsevier Ltd*, 2017. Vol. 34, 2016. P. 58–68.
- [224] Im J.-H. et al. Nanowire Perovskite Solar Cell // *Nano Lett.* 2015. Vol. 15, № 3. P. 2120–2126.
- [225] Zhu P. et al. Direct Conversion of Perovskite Thin Films into Nanowires with Kinetic Control for Flexible Optoelectronic Devices // *Nano Lett.* 2016. Vol. 16, № 2. P. 871–876.
- [226] Spina M. et al. Rapid thickness reading of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ nanowire thin films from color maps // *Phys. status solidi.* 2016. Vol. 213, № 8. P. 2017–2023.
- [227] Horváth E. et al. Nanowires of Methylammonium Lead Iodide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) Prepared by Low Temperature Solution-Mediated Crystallization // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, № 12. P. 6761–6766.
- [228] Deng H. et al. Growth, patterning and alignment of organolead iodide perovskite nanowires for optoelectronic devices // *Nanoscale.* 2015. Vol. 7, № 9. P. 4163–4170.
- [229] Hu Q. et al. Large-area perovskite nanowire arrays fabricated by large-scale roll-to-roll micro-gravure printing and doctor blading // *Nanoscale. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 8, № 9. P. 5350–5357.

- [230] Spina M. et al. Controlled growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ nanowires in arrays of open nanofluidic channels // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6, № 1. P. 19834.
- [231] Miyamae H., Numahata Y., Nagata M. The crystal structure of lead(II) iodide-dimethylsulphoxide(1/2), $\text{PbI}_2(\text{dmsO})_2$ // *Chem. Lett.* 1980. Vol. 9, № 6. P. 663–664.
- [232] Baranyi A.D. et al. The crystal and molecular structure of lead(II)bromide-bis-dimethylsulphoxide, $\text{PbBr}_2 \cdot 2[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$ // *Can. J. Chem.* 1977. Vol. 55, № 5. P. 849–855.
- [233] Wakamiya A. et al. Reproducible Fabrication of Efficient Perovskite-based Solar Cells: X-ray Crystallographic Studies on the Formation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Layers // *Chem. Lett.* 2014. Vol. 43, № 5. P. 711–713.
- [234] Liu M. et al. Unveiling Solvent-Related Effect on Phase Transformations in CsBr-PbBr_2 System: Coordination and Ratio of Precursors // *Chem. Mater.* 2018. Vol. 30, № 17. P. 5846–5852.
- [235] Mao W. et al. Controlled Growth of Monocrystalline Organo-Lead Halide Perovskite and Its Application in Photonic Devices // *Angew. Chemie.* 2017. Vol. 129, № 41. P. 12660–12665.
- [236] Cheng F. et al. N-Methyl-2-pyrrolidone as an excellent coordinative additive with a wide operating range for fabricating high-quality perovskite films // *Inorg. Chem. Front. Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 6, № 9. P. 2458–2463.
- [237] Miyamae H. et al. The structure of PbI_2 -pyridine adducts. I. Lead(II) iodide-pyridine (2/4), catena-di- μ -iodo-bis(pyridine)lead(II), $[\text{Pb}_2\text{I}_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]$ // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 1984. Vol. 40, № 9. P. 1559–1562.
- [238] Vincent, B. R.; Robertson, K. N.; Cameron, T. S.; Knop O. Alkylammonium lead halides. Part 1. Isolated Pb_6^{4-} ions in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{Pb}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Can. J. Chem.* 1987. Vol. 65. P. 1042–1046.
- [239] Ren Y.-K. et al. Controllable intermediates by molecular self-assembly for optimizing the fabrication of large-grain perovskite films via one-step spin-coating // *J. Alloys Compd. Elsevier Ltd*, 2017. Vol. 705. P. 205–210.
- [240] Chan Choi Y. et al. Controlled growth of organic-inorganic hybrid $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin films from phase-controlled crystalline powders // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 6, № 106. P. 104359–104365.
- [241] Zuo L. et al. Morphology Evolution of High Efficiency Perovskite Solar Cells via Vapor Induced Intermediate Phases // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, № 48. P. 15710–15716.
- [242] Ozaki M. et al. A Purified, Solvent-Intercalated Precursor Complex for Wide-Process-Window Fabrication of Efficient Perovskite Solar Cells and Modules // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2019. Vol. 58, № 28. P. 9389–9393.
- [243] Christians J.A., Miranda Herrera P.A., Kamat P. V. Transformation of the excited state and photovoltaic efficiency of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite upon controlled exposure to humidified air // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, № 4. P. 1530–1538.

- [244] Zhao Y., Zhu K. Optical bleaching of perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ through room-temperature phase transformation induced by ammonia. // *Chem. Commun. (Camb)*. 2014. Vol. 50, № 13. P. 1605–1607.
- [245] Ruan S. et al. An optical fibre-based sensor for the detection of gaseous ammonia with methylammonium lead halide perovskite // *J. Mater. Chem. C*. 2018. Vol. 6, № 26. P. 6988–6995.
- [246] Febriansyah B. et al. Hybrid 2D [Pb(CH₃NH₂)I₂]_n Coordination Polymer Precursor for Scalable Perovskite Deposition // *ACS Energy Lett.* 2020. Vol. 5, № 7. P. 2305–2312.
- [247] Huang X. et al. Methylamine-Dimer-Induced Phase Transition toward MAPbI₃ Films and High-Efficiency Perovskite Solar Modules // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. Vol. 142, № 13. P. 6149–6157.
- [248] Bogachuk D. et al. The nature of the methylamine-MAPbI₃ complex: fundamentals of gas-induced perovskite liquefaction and crystallization // *J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry*, 2020. Vol. 8, № 19. P. 9788–9796.
- [249] Xie L. et al. Ternary solvent for CH₃NH₃PbI₃ perovskite films with uniform domain size // *Phys. Chem. Chem. Phys. Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 19, № 2. P. 1143–1150.
- [250] Zhang H. et al. Room Temperature Formation of Organic-Inorganic Lead Halide Perovskites: Design of Nanostructured and Highly Reactive Intermediates // *J. Mater. Chem. A*. 2016. P. 3599–3608.
- [251] Zhang Y. et al. PbI₂-HMPA Complex Pretreatment for Highly Reproducible and Efficient CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, № 43. P. 14380–14387.
- [252] Yamanaka H., Hihara G., Miyamae H. Crystal structure of PbI₂(ethylenediamine)₂, catena-methylenediamine-ethylenediaminediiodolead(II) at -150°C // *Analytical Sciences: X-ray Structure Analysis Online*. 2008. Vol. 24, № 7. P. 121–122.
- [253] Hammersley A.P. FIT2D: a multi-purpose data reduction, analysis and visualization program // *J. Appl. Crystallogr.* 2016. Vol. 49, № 2. P. 646–652.
- [254] Schindelin J. et al. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis // *Nat. Methods*. 2012. Vol. 9, № 7. P. 676–682.
- [255] Linert W., Jameson R.F., Taha A. Donor numbers of anions in solution: the use of solvatochromic Lewis acid–base indicators // *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* 1993. № 21. P. 3181–3186.
- [256] Cicciooli A., Latini A. Thermodynamics and the Intrinsic Stability of Lead Halide Perovskites CH₃NH₃PbX₃: review-article // *J. Phys. Chem. Lett. American Chemical Society*, 2018. Vol. 9, № 13. P. 3756–3765.
- [257] Swartwout R., Hoerantner M.T., Bulović V. Scalable Deposition Methods for Large-area Production of Perovskite Thin Films // *Energy and Environmental Materials*. 2019. Vol. 2, № 2. P. 119–145.
- [258] Zhang T. et al. A Controllable Fabrication of Grain Boundary PbI₂ Nanoplates Passivated Lead

- Halide Perovskites for High Performance Solar Cells // Nano Energy. Elsevier, 2016. Vol. 26. P. 50–56.
- [259] McCall K.M. et al. From 0D Cs₃Bi₂I₉ to 2D Cs₃Bi₂I₆Cl₃ : Dimensional Expansion Induces a Direct Band Gap but Enhances Electron-Phonon Coupling: research-article // Chem. Mater. American Chemical Society, 2019. Vol. 31, № 7. P. 2644–2650.
- [260] Eckhardt K. et al. Crystallographic insights into (CH₃NH₃)₃(Bi₂I₉): A new lead-free hybrid organic-inorganic material as a potential absorber for photovoltaics // Chem. Commun. 2016. Vol. 52, № 14. P. 3058–3060.
- [261] Szklarz P. et al. Lead-free hybrid ferroelectric material based on formamidine: [NH₂CHNH₂]₃Bi₂I₉ // J. Mater. Chem. C. 2019. Vol. 7, № 10. P. 3003–3014.
- [262] Vielsack H.K. and F. [Pb₁₈I₄₄]⁸⁻ - An Iodoplumbate with an Unusual Structure // Angew. Chemie Int. Ed. 1995. Vol. 34, № 18. P. 2035–2037.
- [263] Zuo L. et al. Enhanced Photovoltaic Performance of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells through Interfacial Engineering Using Self-Assembling Monolayer // J. Am. Chem. Soc. 2015. Vol. 137, № 7. P. 2674–2679.
- [264] Zhang X. et al. Controlled Synthesis and Photonics Applications of Metal Halide Perovskite Nanowires // Small Methods. 2019. Vol. 3, № 1. P. 1800294.
- [265] Kadro J.M. et al. Proof-of-concept for facile perovskite solar cell recycling // Energy Environ. Sci. 2016. Vol. 9, № 10. P. 3172–3179.
- [266] Kim B.J. et al. Selective dissolution of halide perovskites as a step towards recycling solar cells // Nat. Commun. Nature Publishing Group, 2016. Vol. 7, № May. P. 11735.
- [267] Brenner T.M. et al. Conversion of Single Crystalline PbI₂ to CH₃NH₃PbI₃: Structural Relations and Transformation Dynamics // Chem. Mater. 2016. Vol. 28, № 18. P. 6501–6510.
- [268] Li B. et al. The Effect of Methylammonium Iodide on the Supersaturation and Interfacial Energy of the Crystallization of Methylammonium Lead Triiodide Single Crystals // Angew. Chemie - Int. Ed. 2017. Vol. 56, № 50. P. 16073–16076.
- [269] Preda N. et al. Raman and photoluminescence studies on intercalated lead iodide with pyridine and iodine // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2008. Vol. 10, № 2. P. 319–322.
- [270] Quarti C. et al. The Raman Spectrum of the CH₃NH₃PbI₃ Hybrid Perovskite: Interplay of Theory and Experiment // J. Phys. Chem. Lett. 2014. Vol. 5, № 2. P. 279–284.
- [271] Grancini G. et al. The impact of the crystallization processes on the structural and optical properties of hybrid perovskite films for photovoltaics // J. Phys. Chem. Lett. 2014. Vol. 5, № 21. P. 3836–3842.
- [272] Jain S.M. et al. Vapor Phase Conversion of PbI₂ to CH₃NH₃PbI₃ : Spectroscopic Evidence for Formation of an Intermediate Phase // J. Mater. Chem. A. 2016. Vol. 4. P. 2630–2642.

- [273] Park M. et al. Critical Role of Methylammonium Librational Motion in Methylammonium Lead Iodide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) Perovskite Photochemistry // *Nano Lett.* 2017. Vol. 17, № 7. P. 4151–4157.
- [274] Wang Z. et al. Stability of Perovskite Solar Cells: A Prospective on the Substitution of the A Cation and X Anion // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2017. Vol. 56, № 5. P. 1190–1212.
- [275] Jacobsson J.T. et al. An exploration of the compositional space for mixed lead halogen perovskites for high efficiency devices // *Energy Environ. Sci.* 2016. Vol. 41, № 0. P. 1–35.
- [276] Wharf I. et al. Synthesis and vibrational spectra of some lead(II) halide adducts with O-, S-, and N-donor atom ligands // *Can. J. Chem.* 1976. Vol. 54, № 21. P. 3430–3438.
- [277] Ivanov I.L. et al. Thermodynamics of formation of hybrid perovskite-type methylammonium lead halides // *J. Chem. Thermodyn.* 2018. Vol. 116. P. 253–258.
- [278] Szostak R. et al. Nanoscale mapping of chemical composition in organic-inorganic hybrid perovskite films // *Sci. Adv.* 2019. Vol. 5, № 10. P. eaaw6619.
- [279] Zhu C. et al. Strain engineering in perovskite solar cells and its impacts on carrier dynamics // *Nat. Commun.* Springer US, 2019. Vol. 10, № 1.
- [280] Eperon G.E. et al. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7, № 3. P. 982.

Приложение 1. Мольные отношения $PbI_2/MAI/DMSO$ и $PbI_2/MAI/DMF$ в насыщенных растворах с различным соотношением PbI_2/MAI

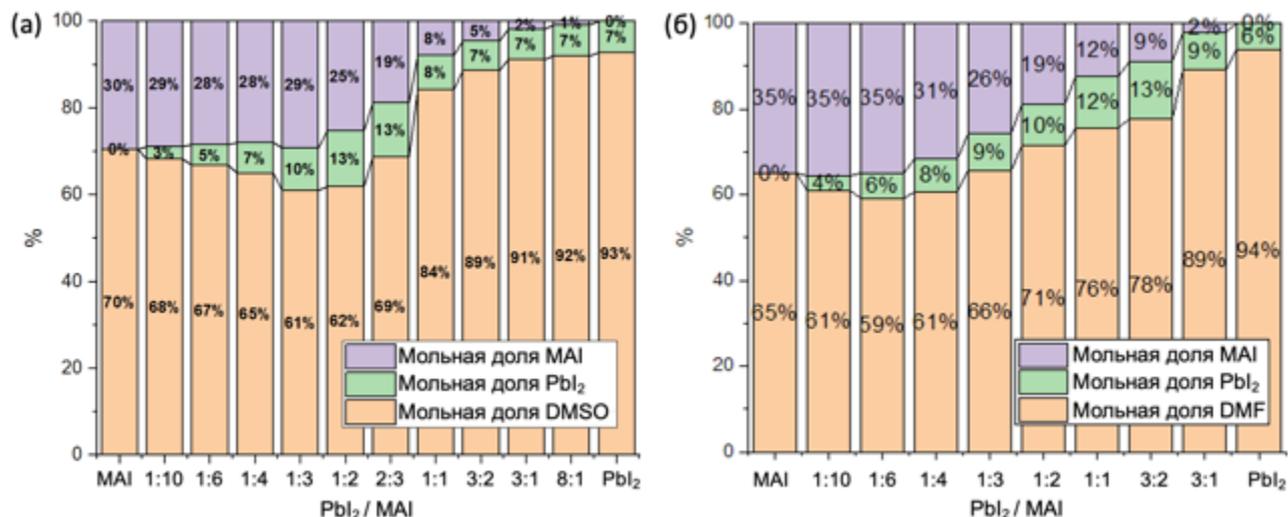


Рисунок 1. Мольные доли $PbI_2/MAI/DMSO$ (а) и $PbI_2/MAI/DMF$ (б) в насыщенных растворах с различным соотношением PbI_2/MAI при 30 °C.

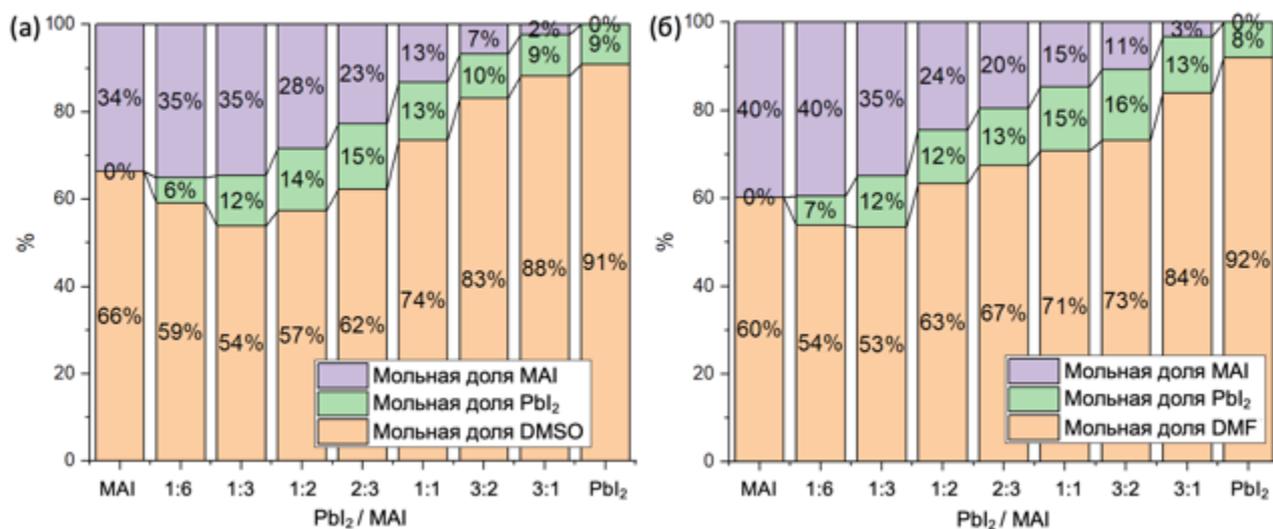


Рисунок 2. Мольные доли $PbI_2/MAI/DMSO$ (а) и $PbI_2/MAI/DMF$ (б) в насыщенных растворах с различным соотношением PbI_2/MAI при 60 °C.

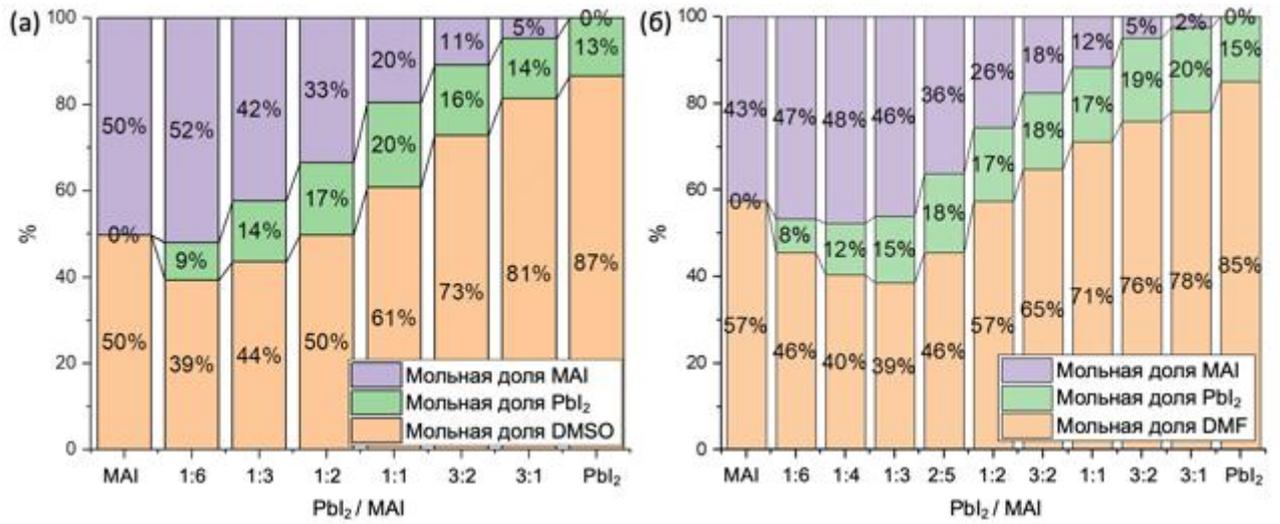


Рисунок 3. Мольные доли PbI₂/MAI/DMSO (а) и PbI₂/MAI/DMF (б) в насыщенных растворах с различным соотношением PbI₂/MAI при 90 °С.

Приложение 2. Дифрактограммы образцов, полученные при кристаллизации в тонком слое растворов гибридных перовскитов различного состава

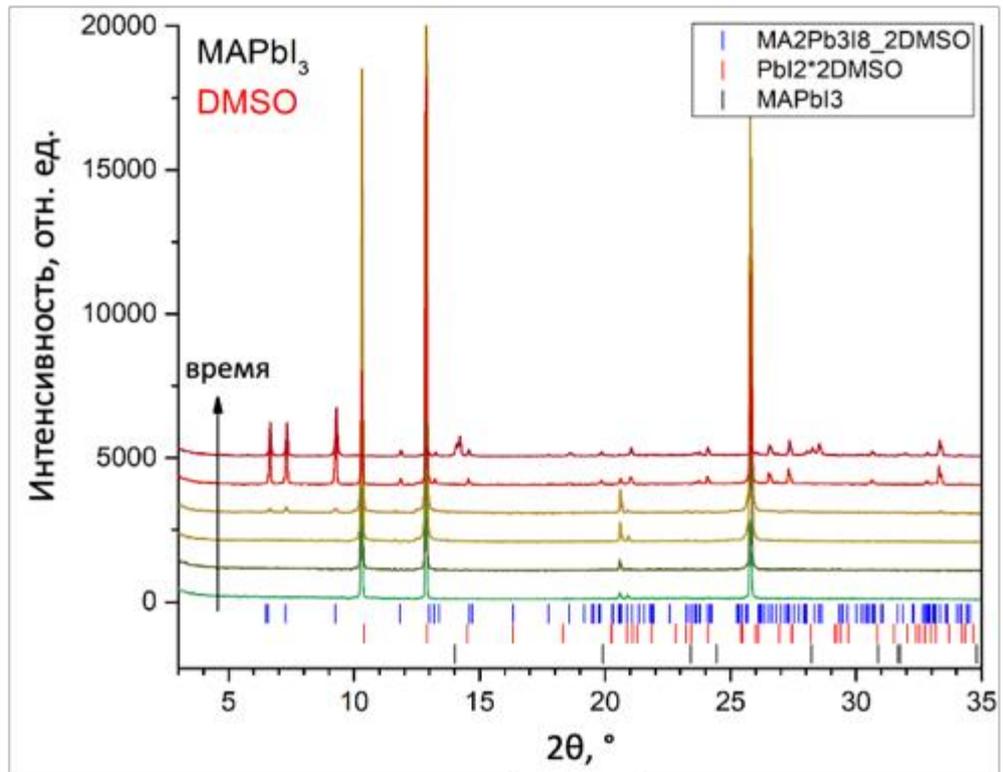


Рисунок 1. Кристаллизация MAPbI₃ из DMSO.

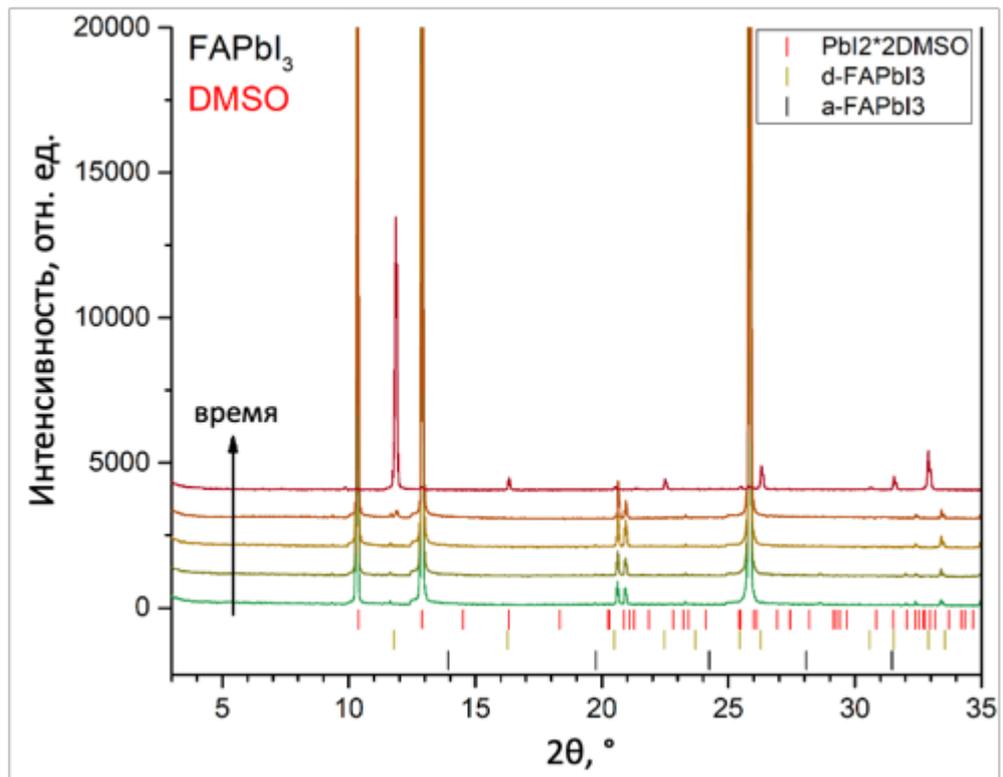
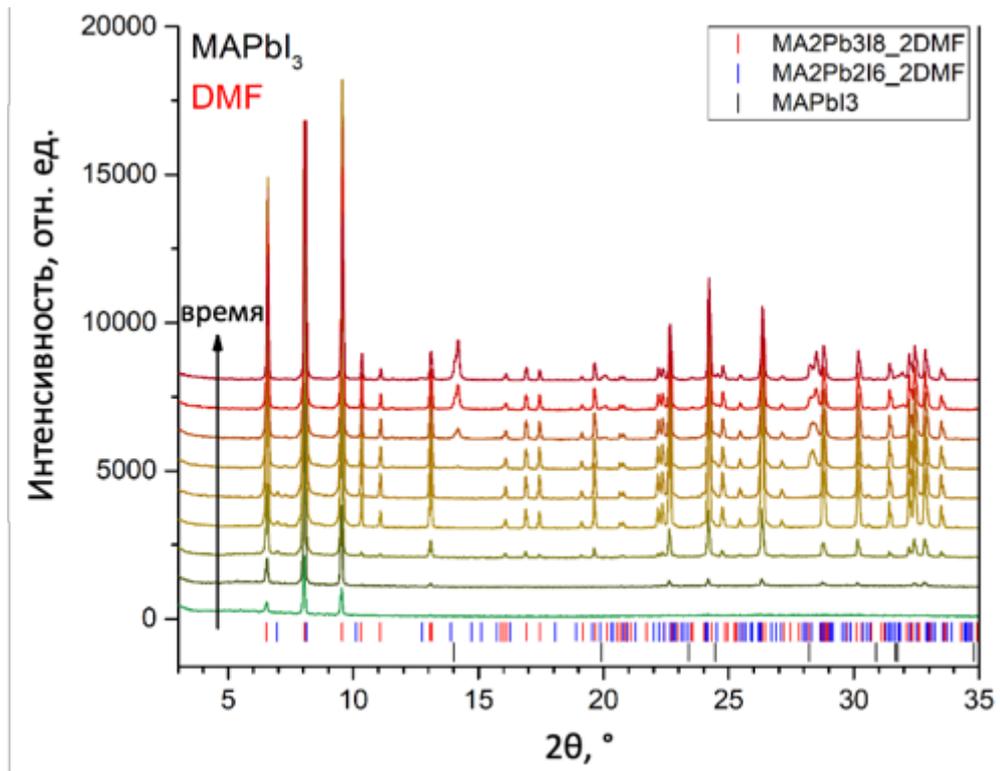
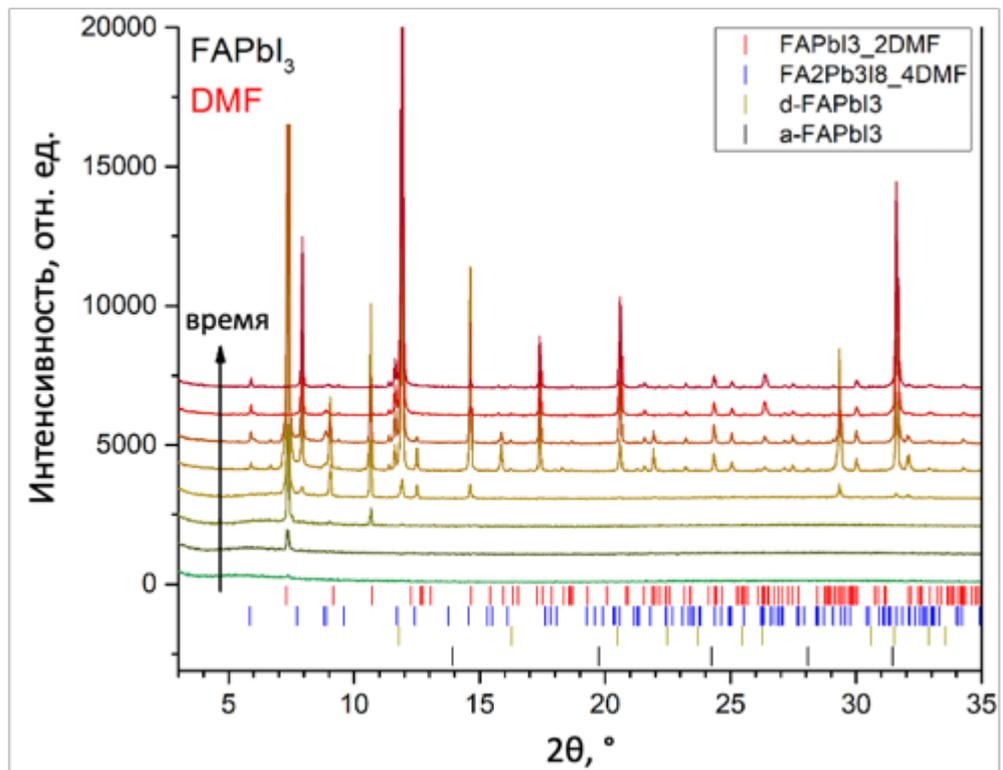
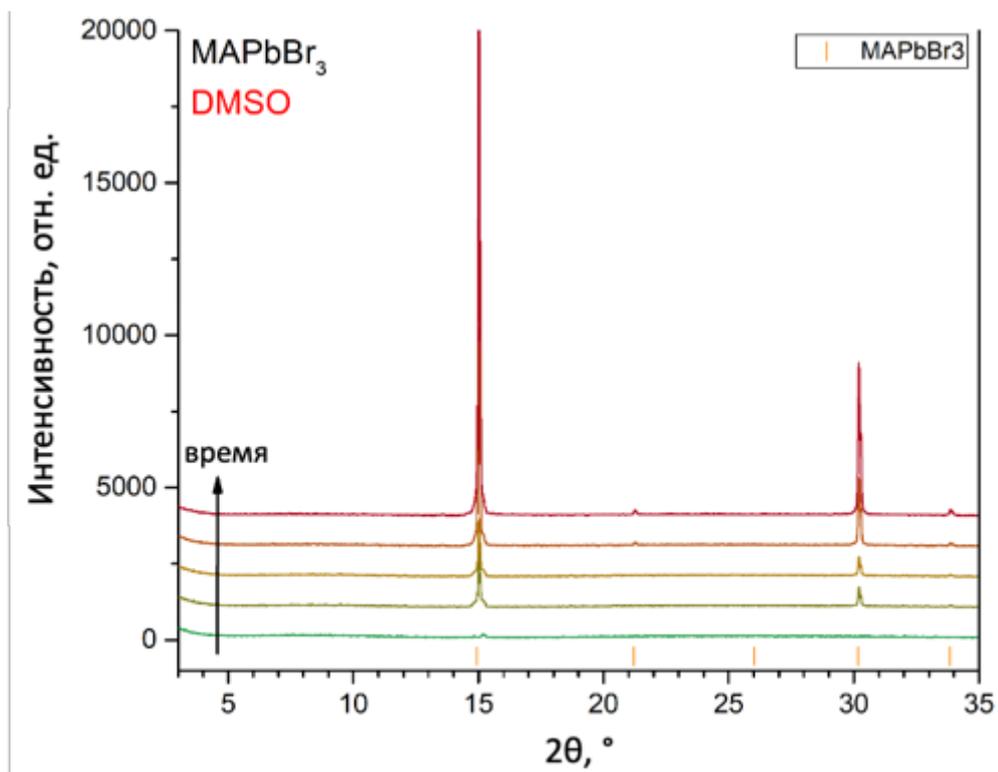
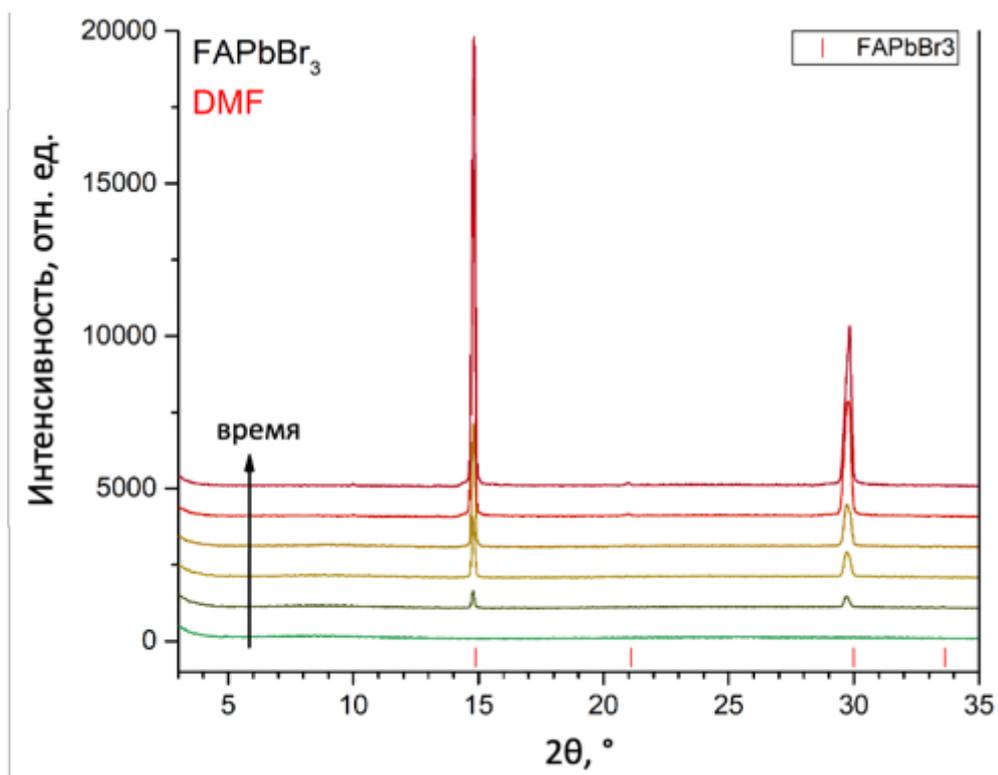
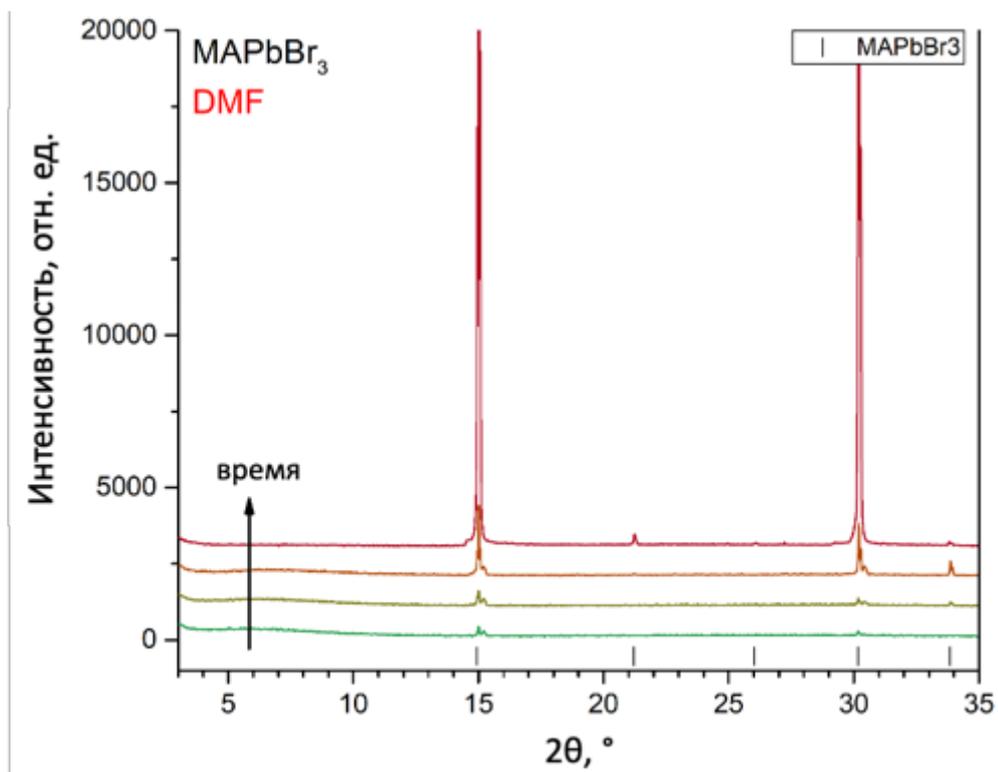
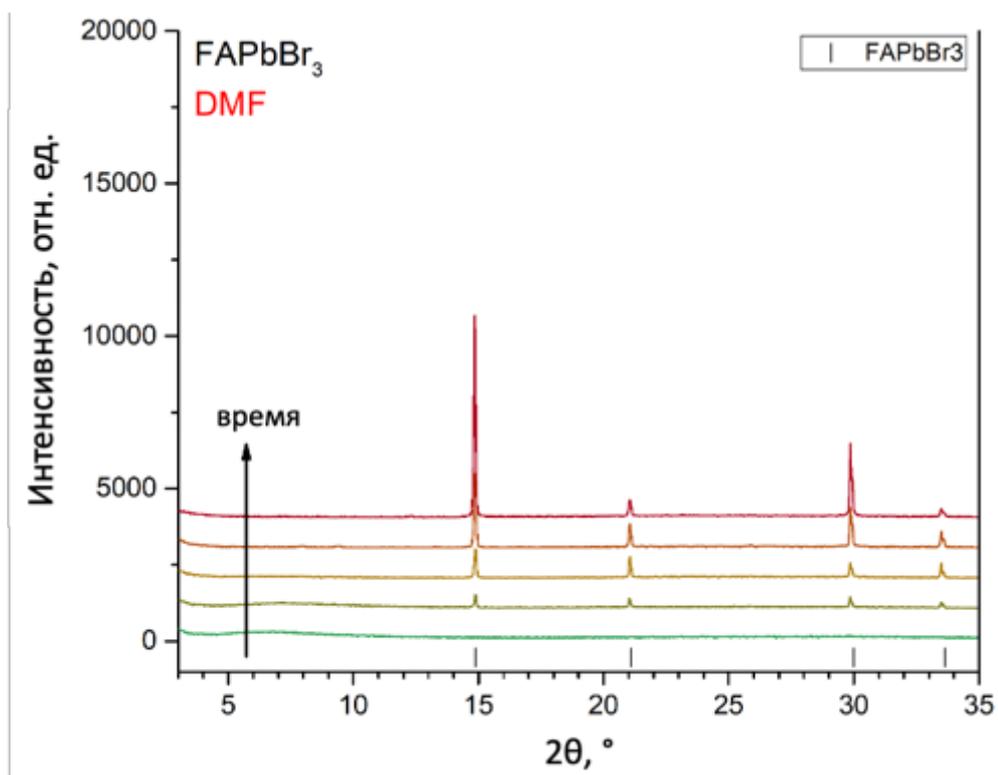


Рисунок 2. Кристаллизация FAPbI₃ из DMSO.

Рисунок 3. Кристаллизация MAPbI₃ из DMF.Рисунок 4. Кристаллизация FAPbI₃ из DMF.

Рисунок 5. Кристаллизация MAPbBr₃ из DMSO.Рисунок 6. Кристаллизация FAPbBr₃ из DMSO.

Рисунок 7. Кристаллизация MAPbBr₃ из DMF.Рисунок 8. Кристаллизация FAPbBr₃ из DMF.

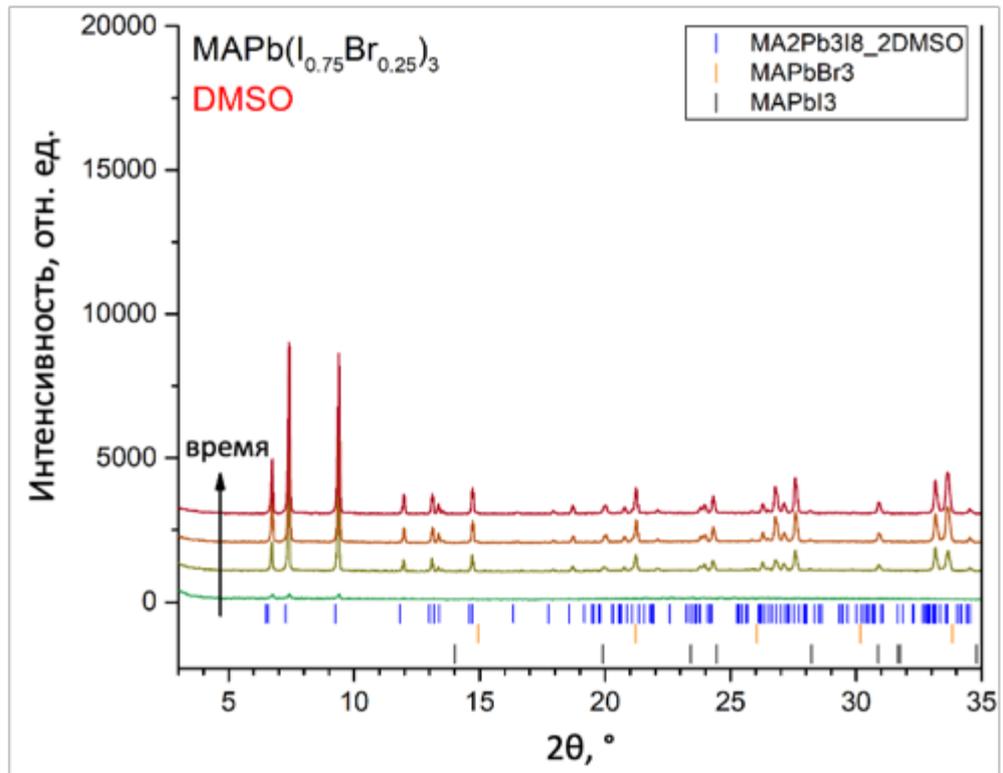


Рисунок 9. Кристаллизация $\text{MAPb}(\text{I}_{0.75}\text{Br}_{0.25})_3$ из DMSO.

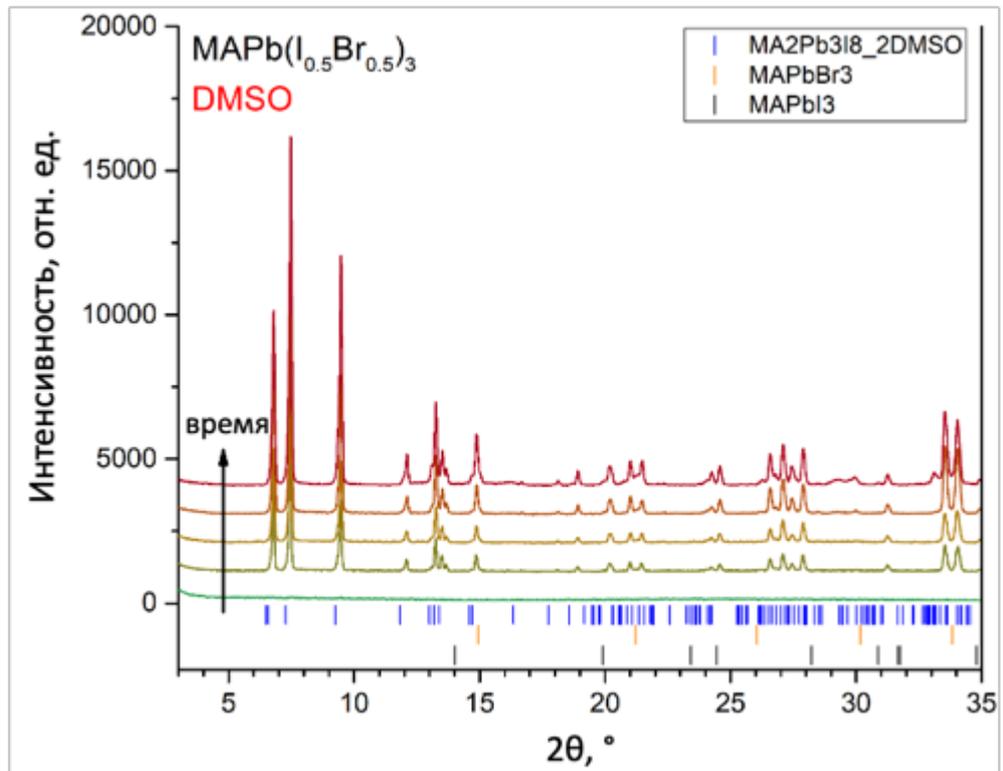


Рисунок 10. Кристаллизация $\text{MAPb}(\text{I}_{0.5}\text{Br}_{0.5})_3$ из DMSO.

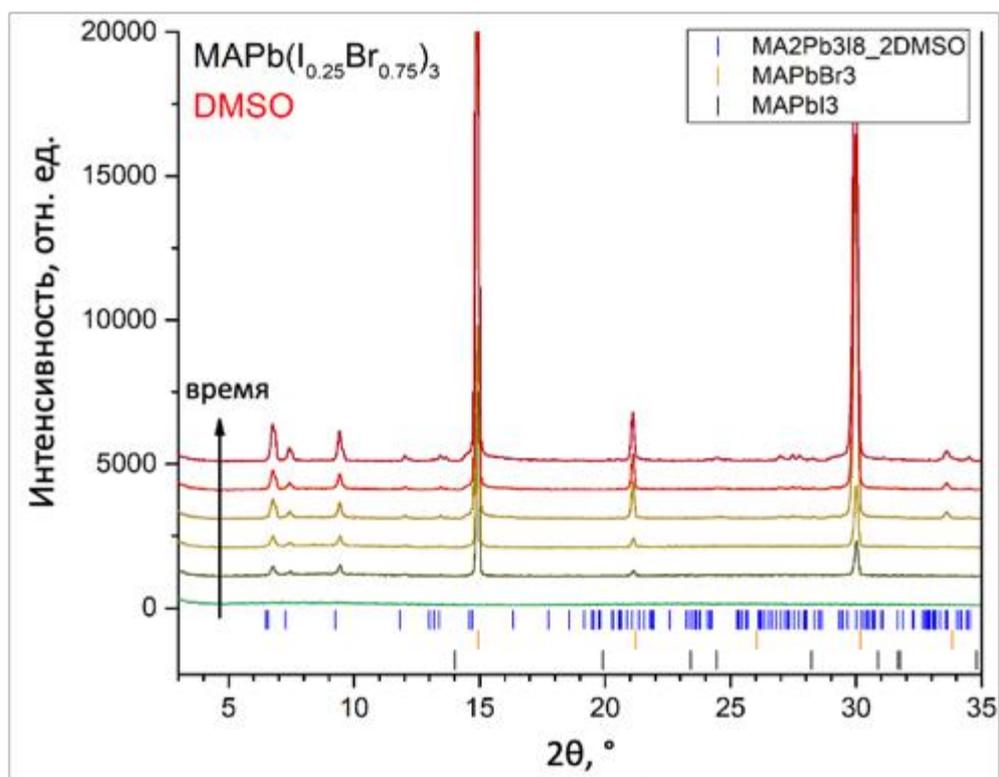


Рисунок 11. Кристаллизация $\text{MAPb}(\text{I}_{0.25}\text{Br}_{0.75})_3$ из DMSO.

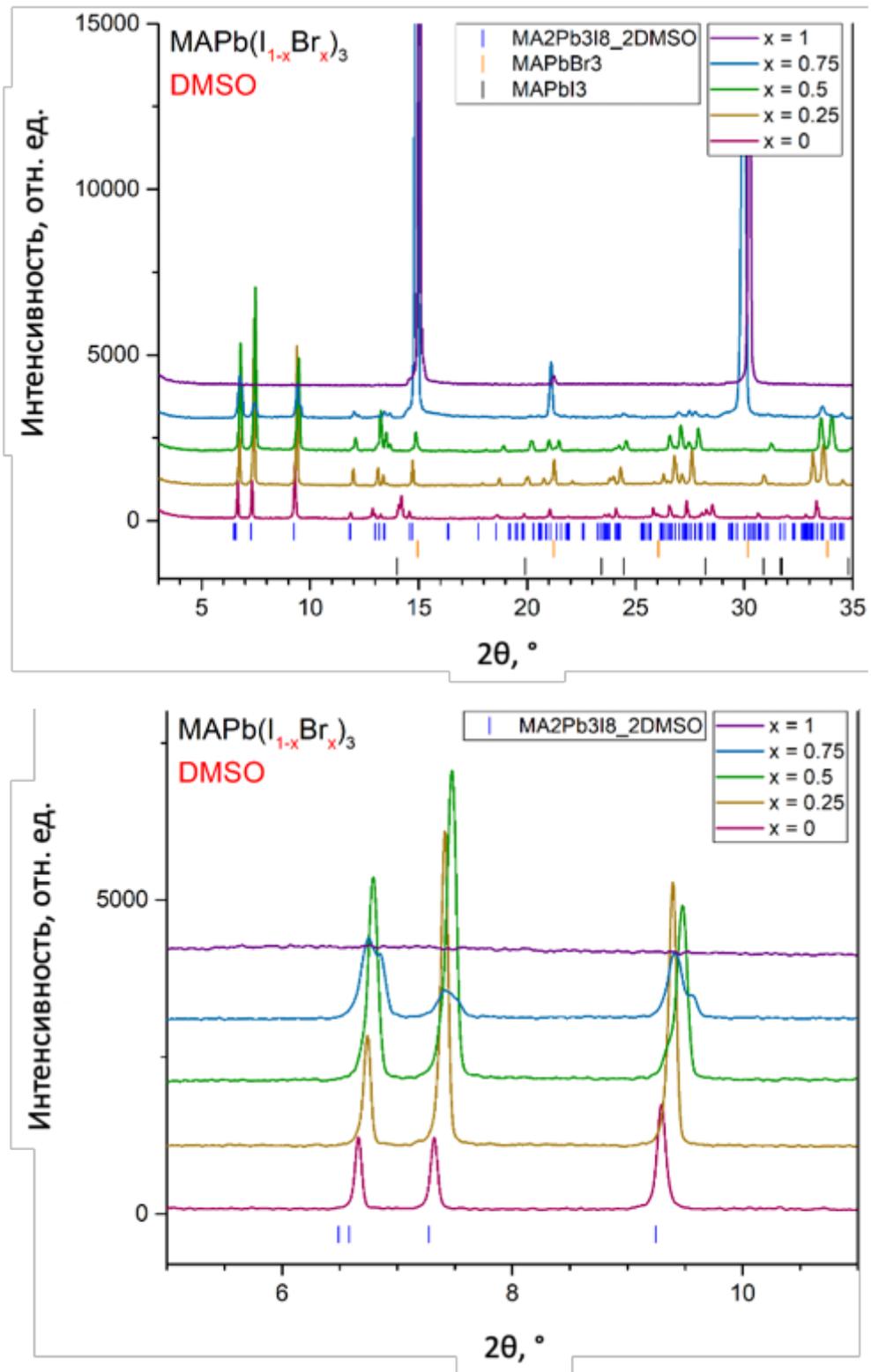


Рисунок 12. Кристаллизация $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ из DMSO.

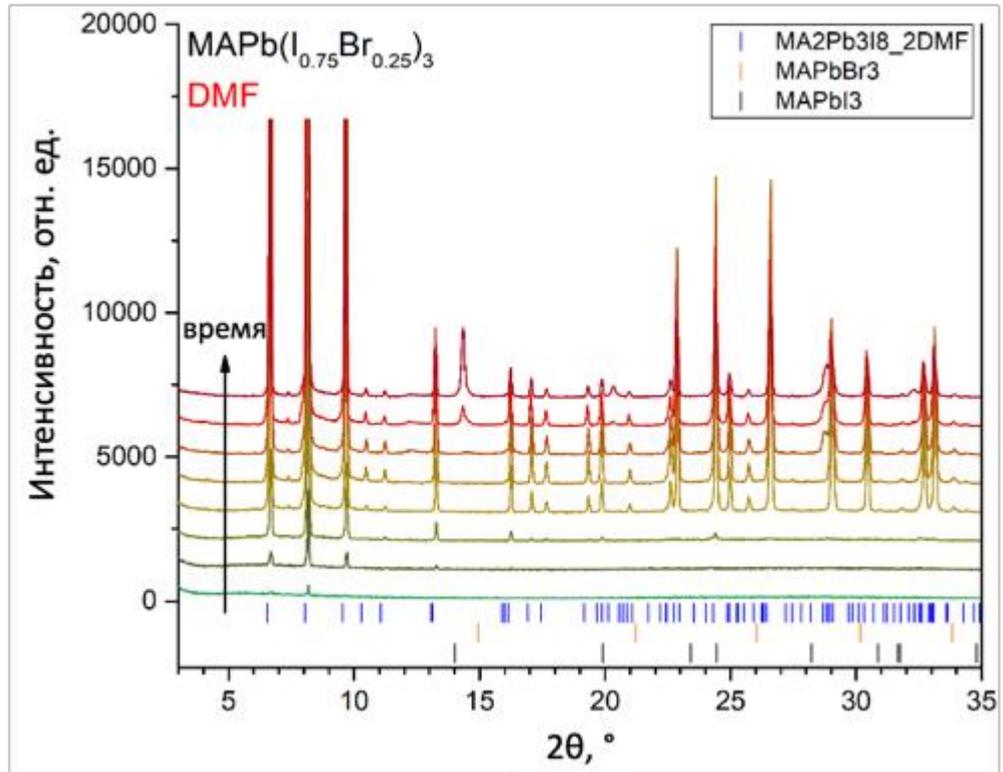


Рисунок 13. Кристаллизация $\text{MAPb}(\text{I}_{0.75}\text{Br}_{0.25})_3$ из DMF.

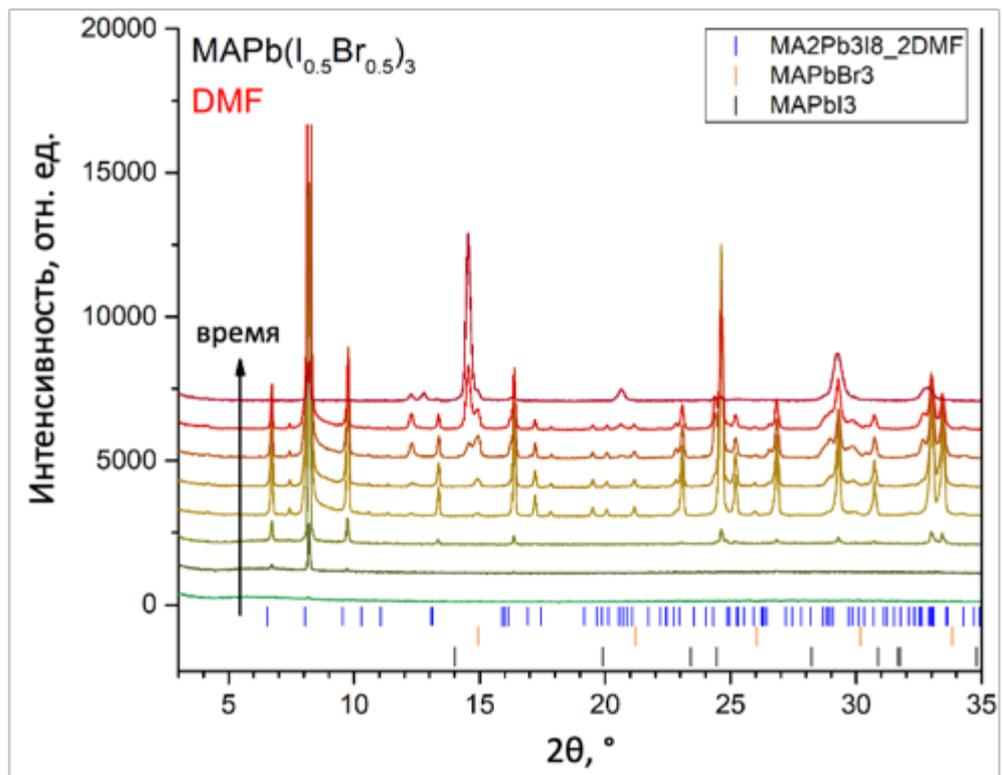


Рисунок 14. Кристаллизация $\text{MAPb}(\text{I}_{0.5}\text{Br}_{0.5})_3$ из DMF.

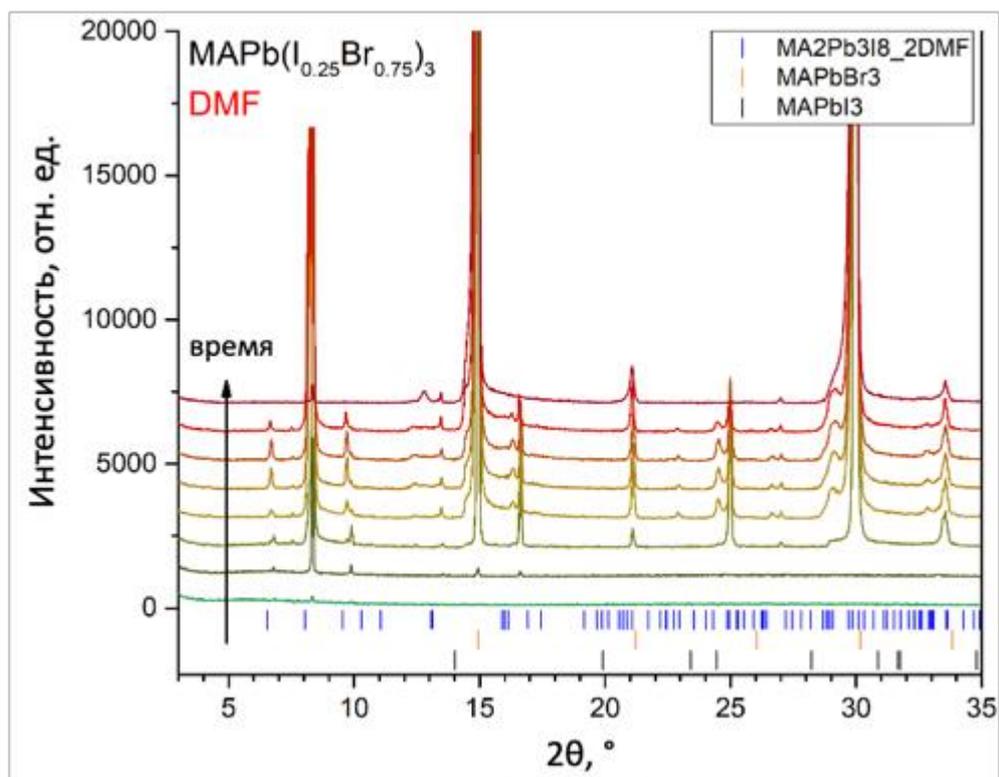
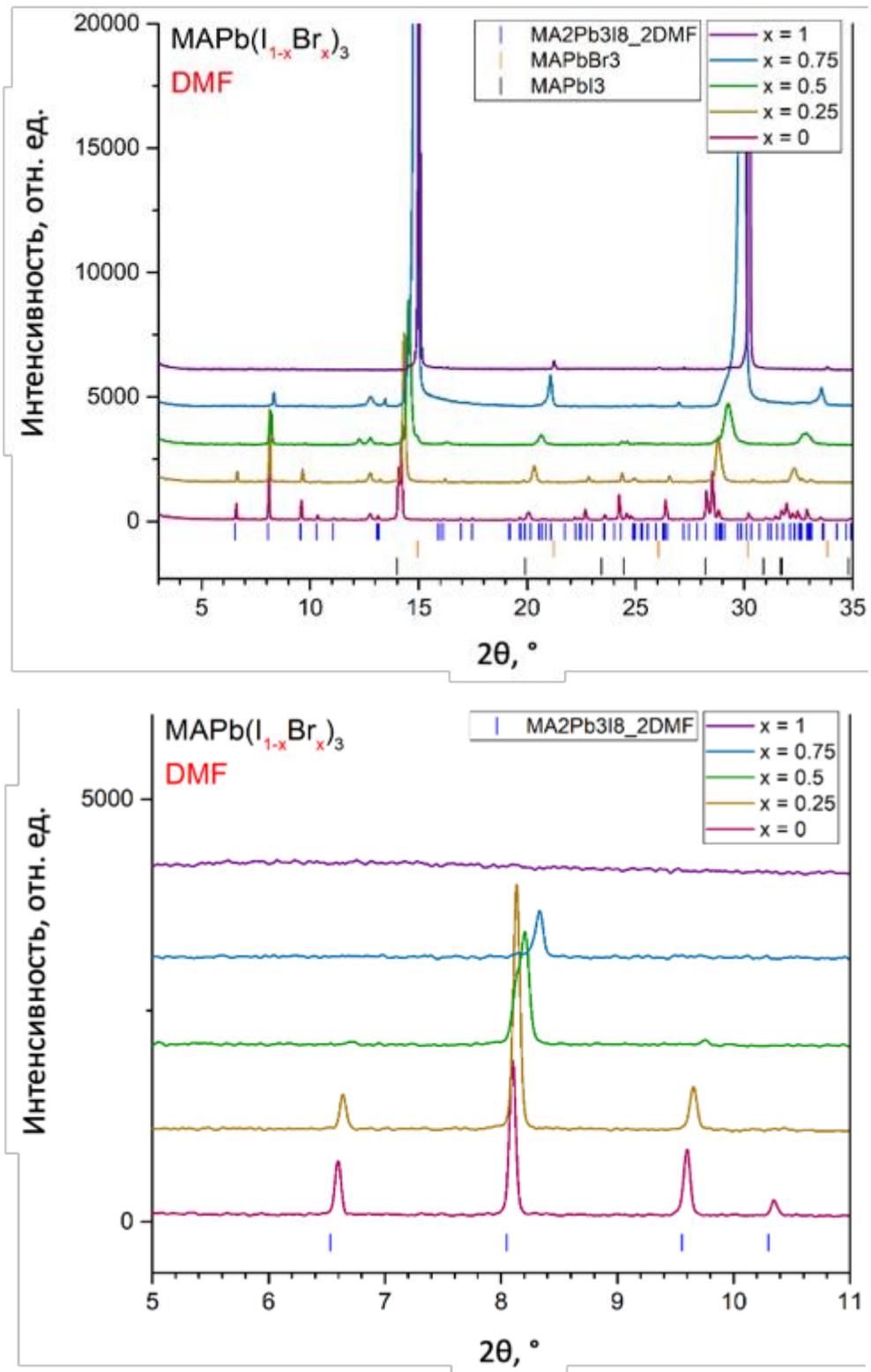


Рисунок 15. Кристаллизация $\text{MAPb}(\text{I}_{0.25}\text{Br}_{0.75})_3$ из DMF.

Рисунок 16. Кристаллизация $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ из DMF.

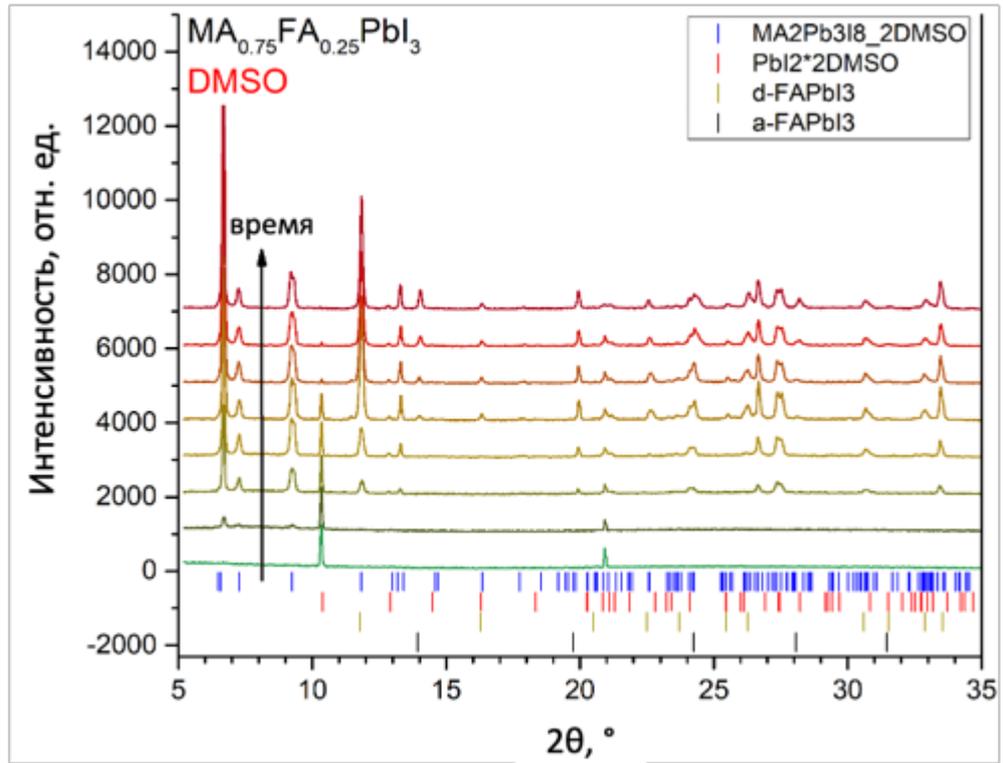


Рисунок 17. Кристаллизация $\text{MA}_{0.75}\text{FA}_{0.25}\text{PbI}_3$ из DMSO.

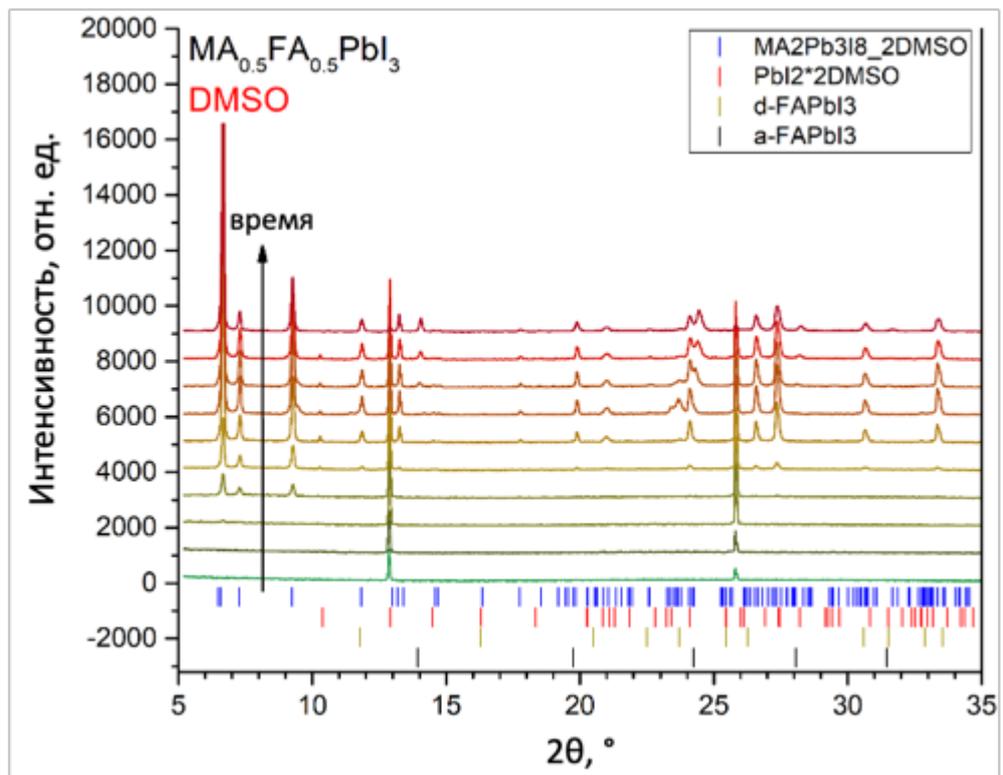


Рисунок 18. Кристаллизация $\text{MA}_{0.5}\text{FA}_{0.5}\text{PbI}_3$ из DMSO.

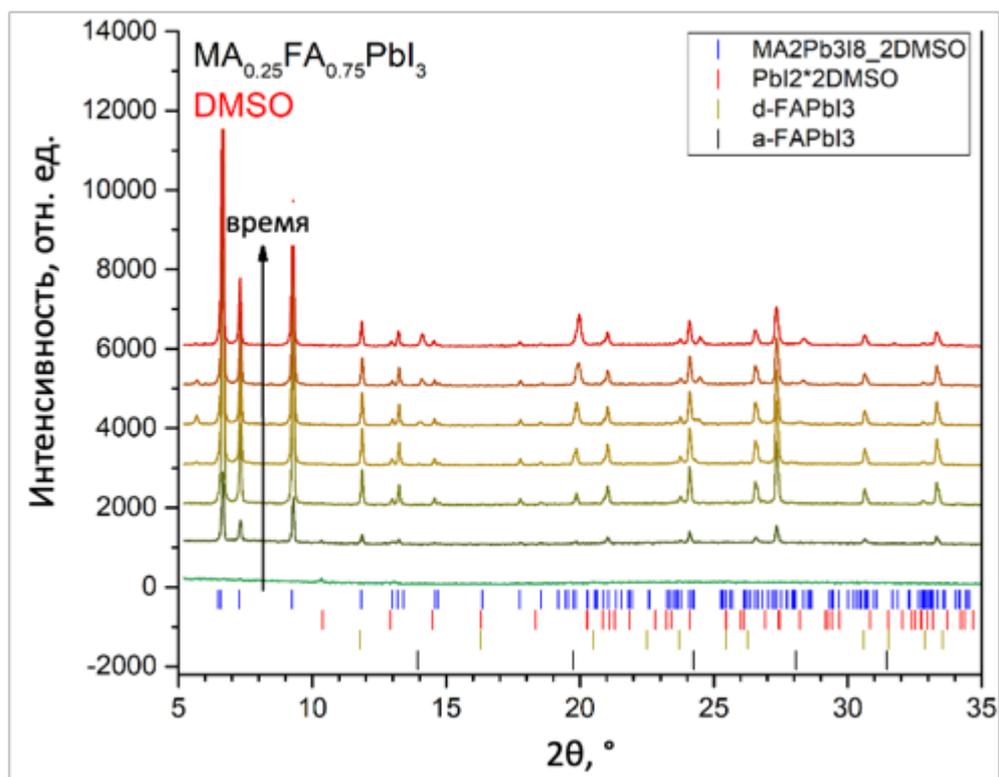
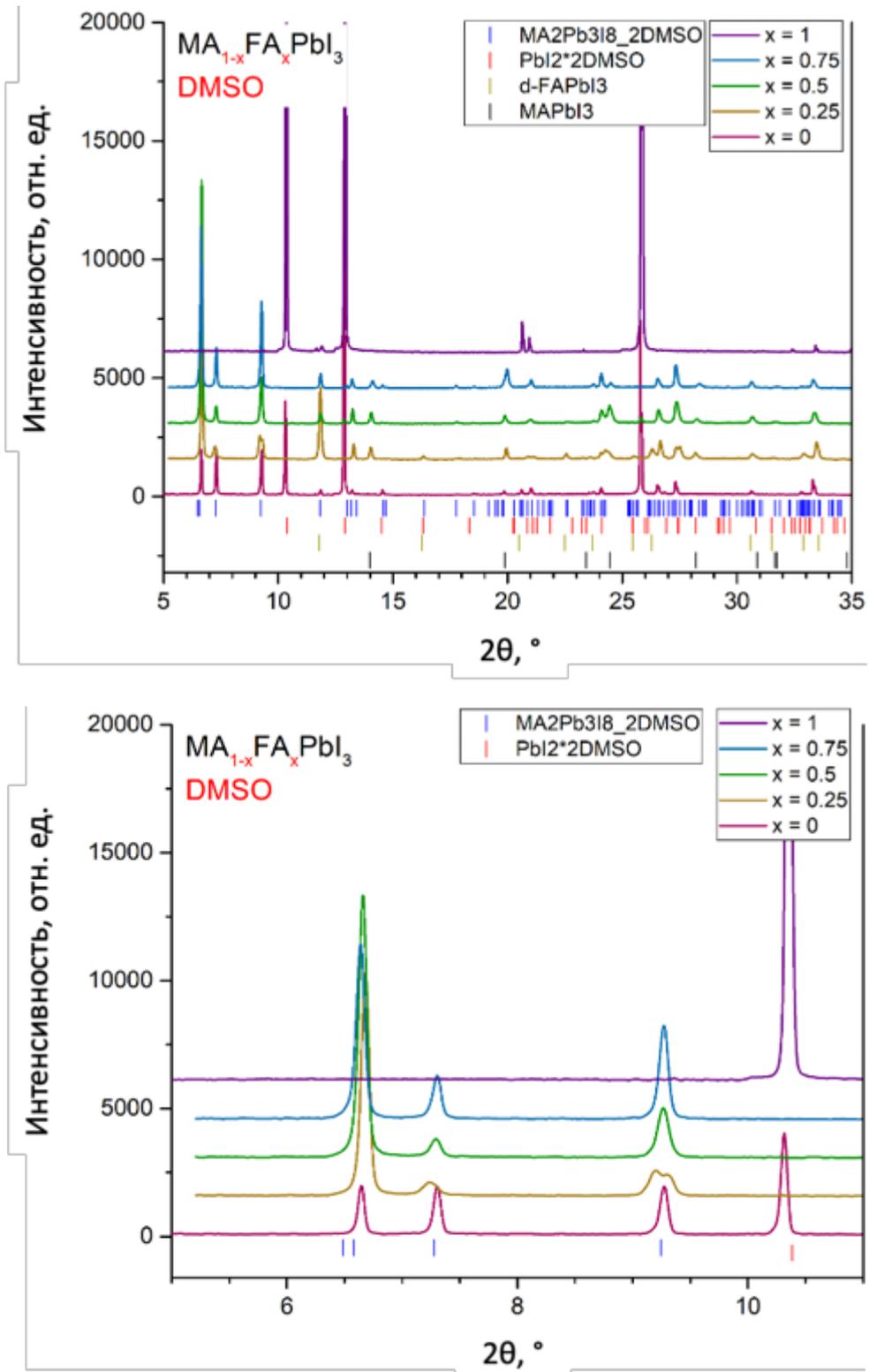
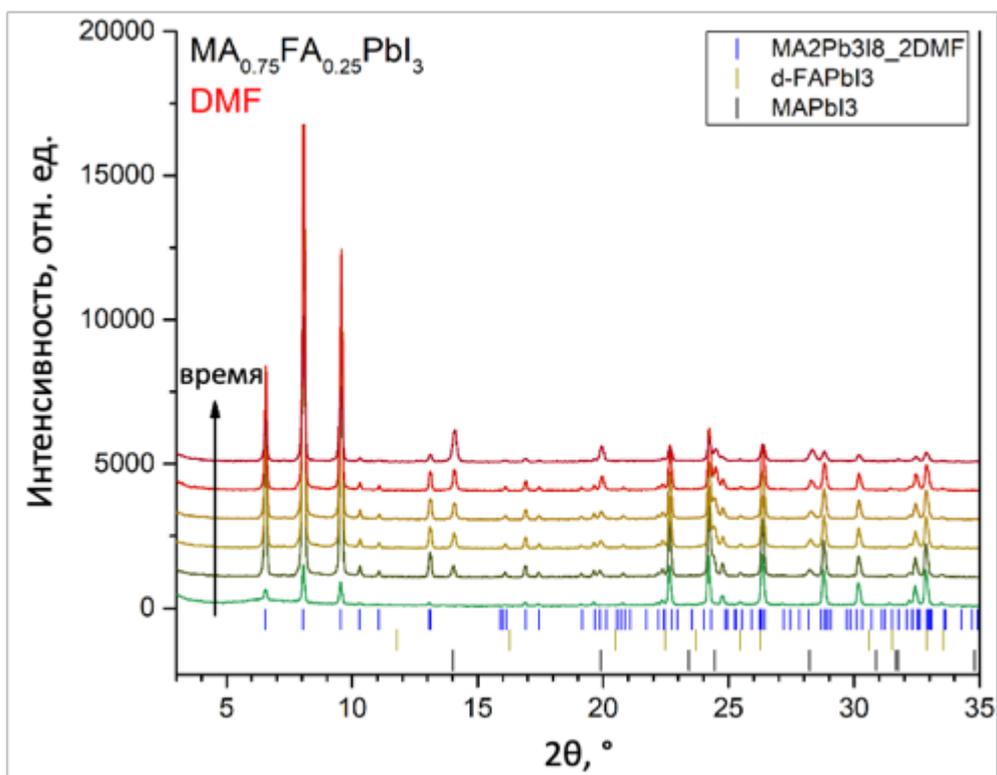
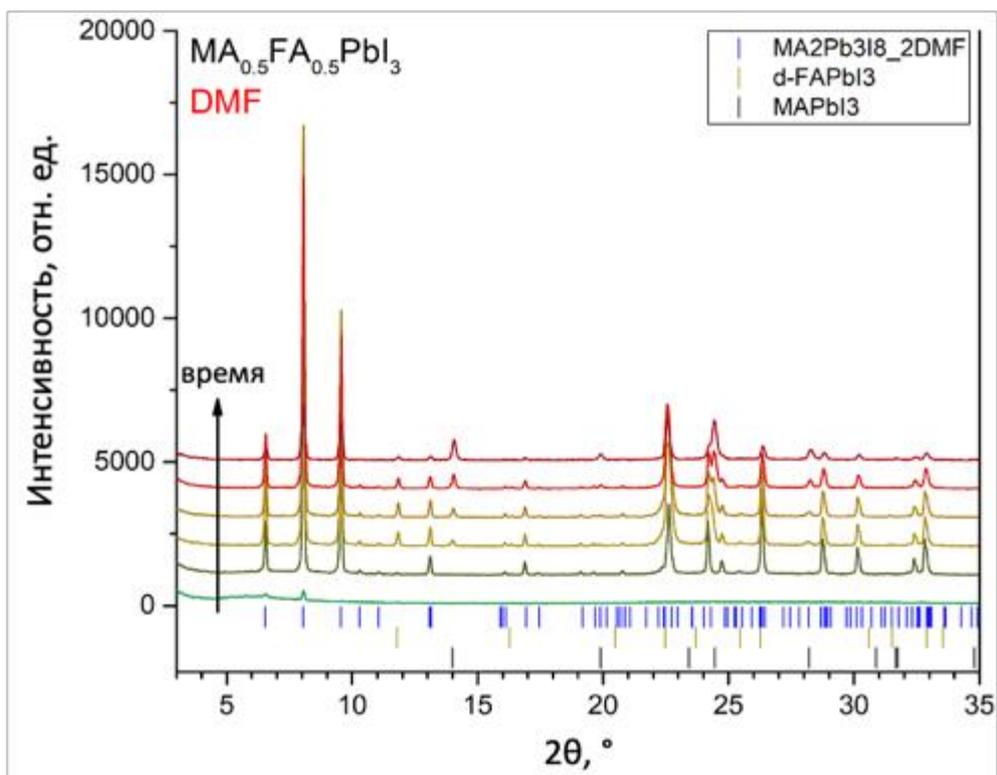


Рисунок 19. Кристаллизация $\text{MA}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_3$ из DMSO.

Рисунок 20. Кристаллизация $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ из DMSO.

Рисунок 21. Кристаллизация $\text{MA}_{0.75}\text{FA}_{0.25}\text{PbI}_3$ из DMF.Рисунок 22. Кристаллизация $\text{MA}_{0.5}\text{FA}_{0.5}\text{PbI}_3$ из DMF.

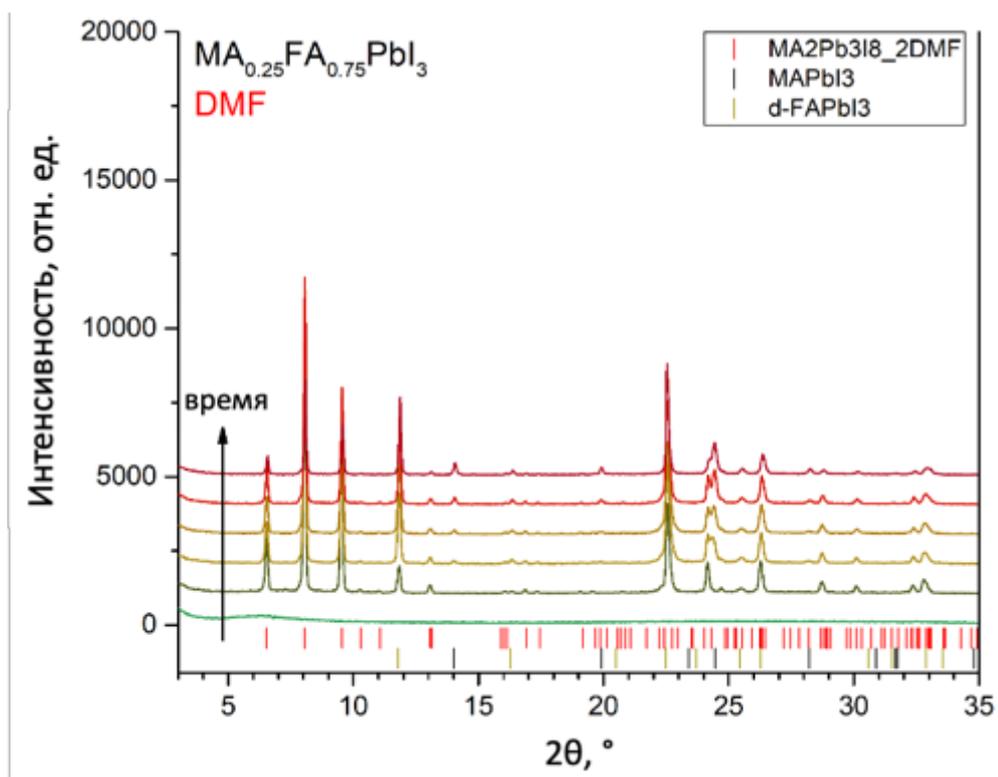
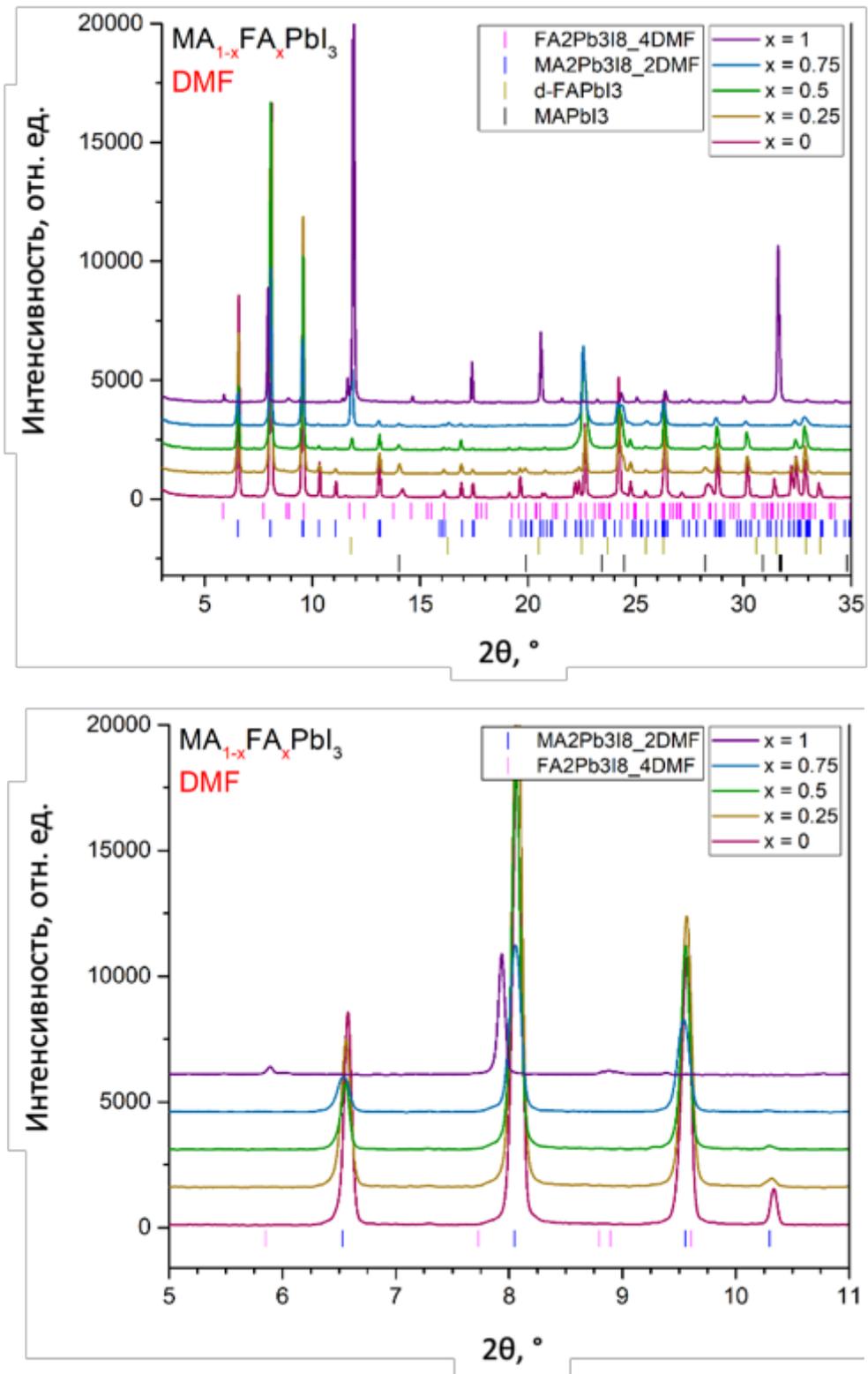
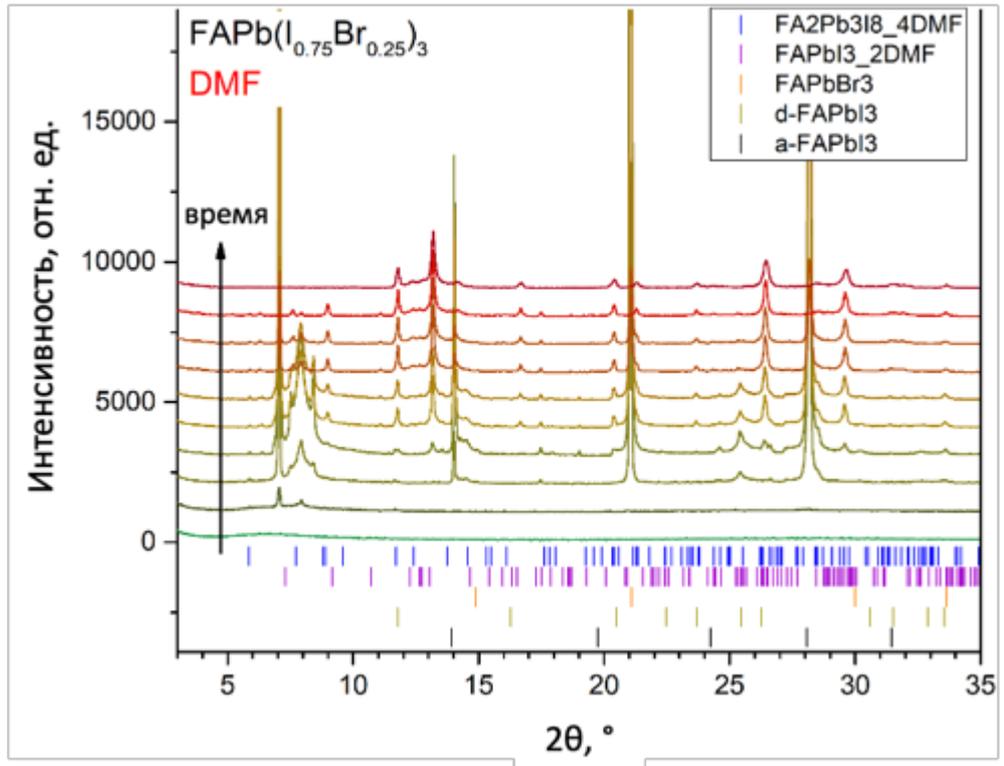
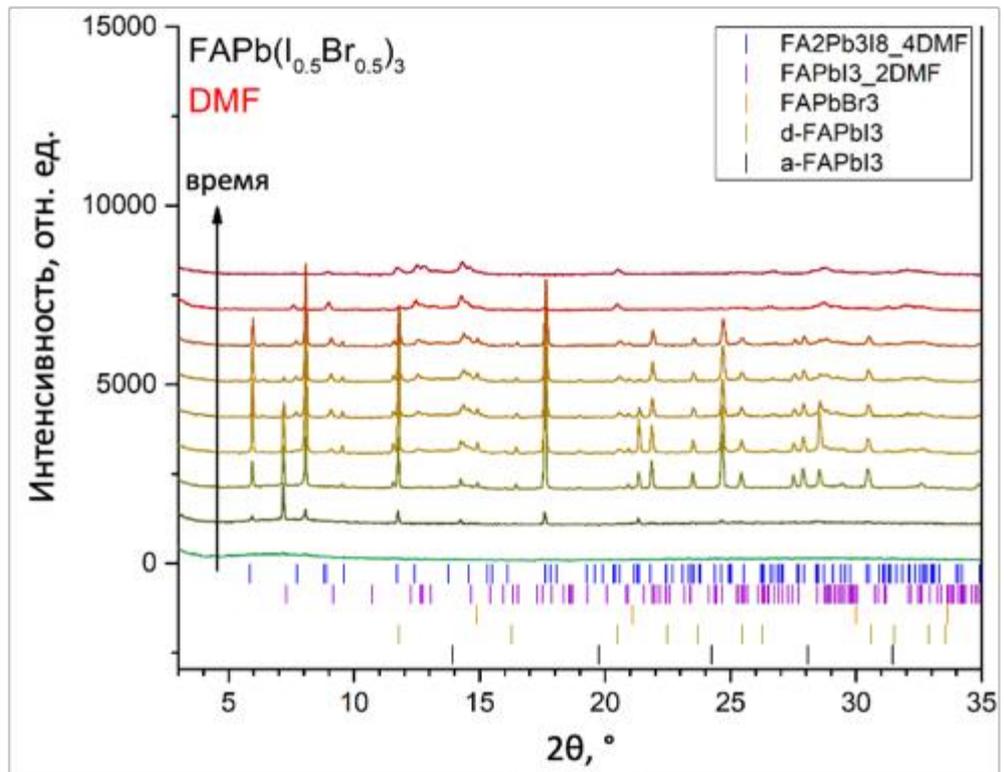
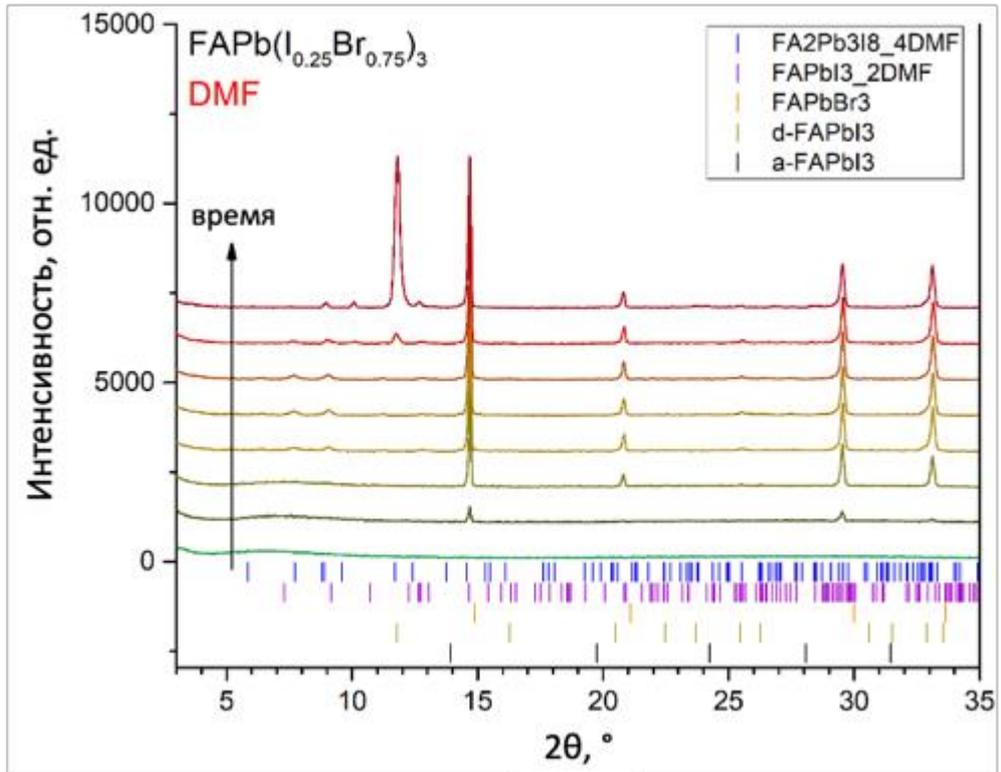
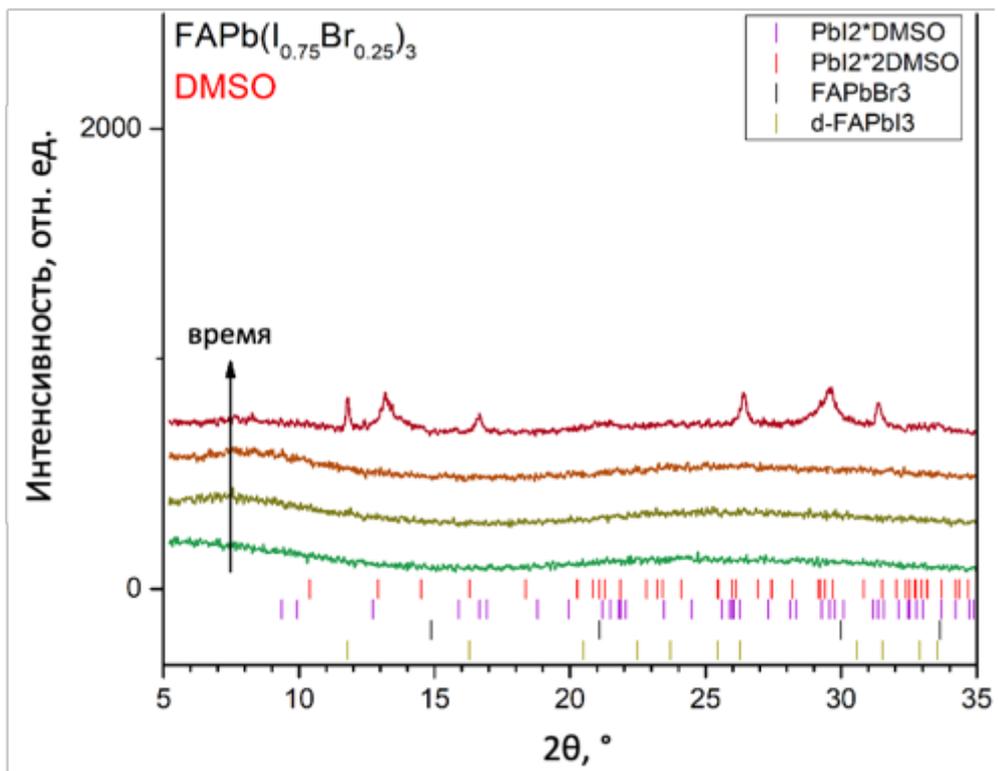
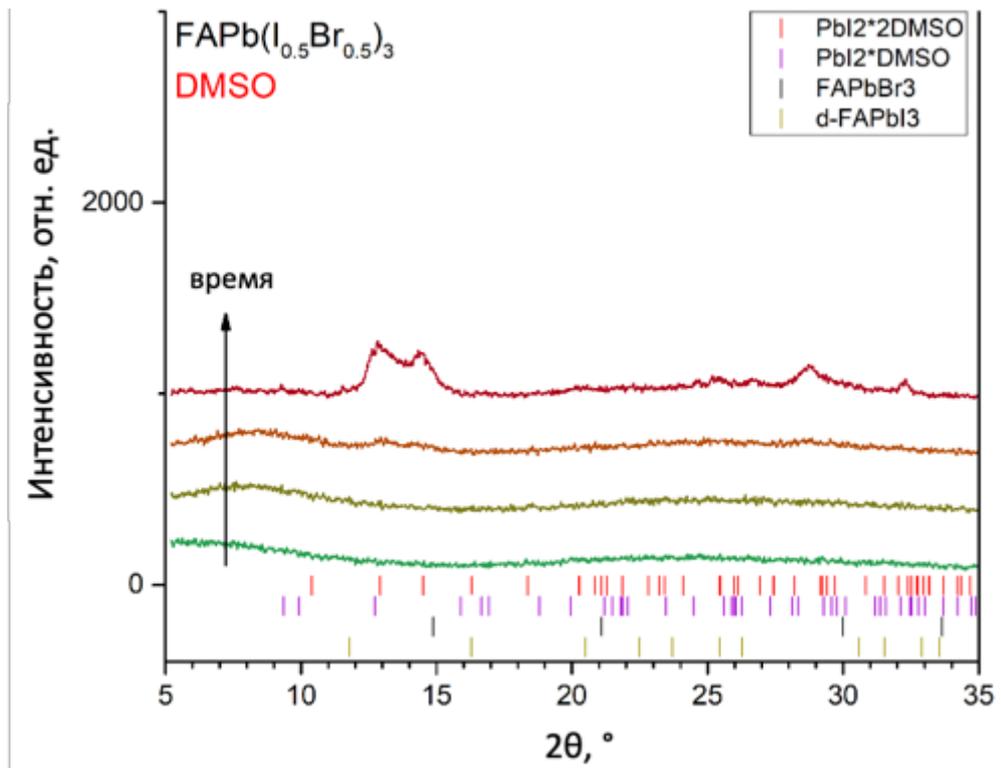
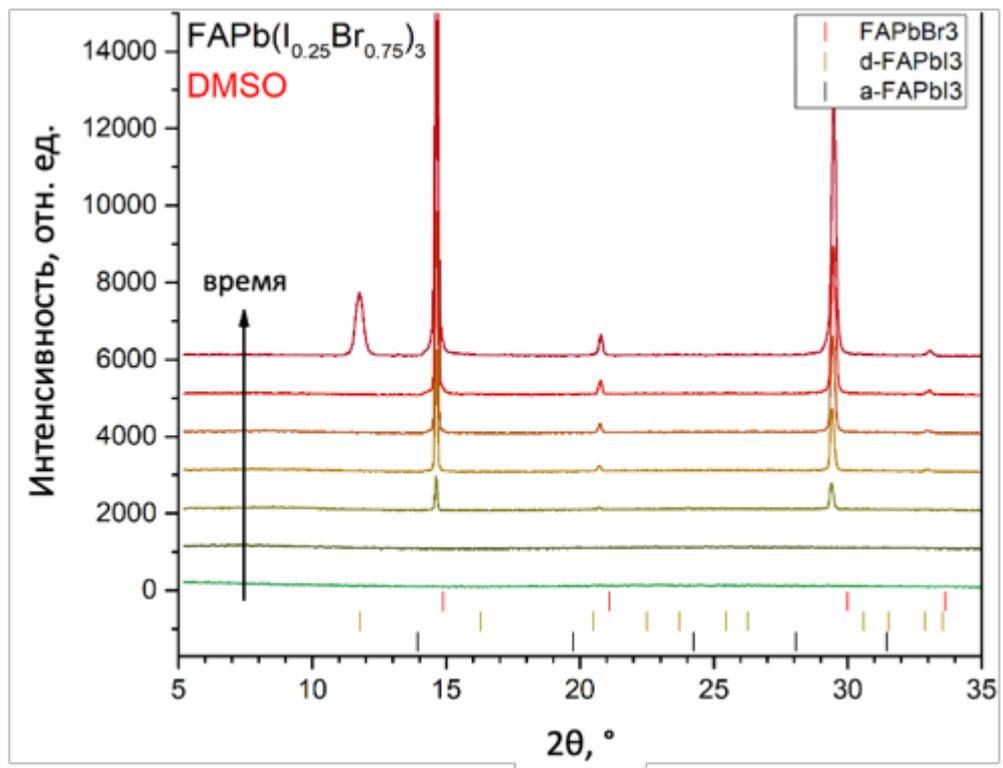


Рисунок 23. Кристаллизация $\text{MA}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_3$ из DMF.

Рисунок 24. Кристаллизация $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ из DMF.

Рисунок 25. Кристаллизация $\text{FAPb}(\text{I}_{0.75}\text{Br}_{0.25})_3$ из DMF.Рисунок 26. Кристаллизация $\text{FAPb}(\text{I}_{0.5}\text{Br}_{0.5})_3$ из DMF.

Рисунок 27. Кристаллизация $\text{FAPb}(\text{I}_{0.25}\text{Br}_{0.75})_3$ из DMF.Рисунок 28. Кристаллизация $\text{FAPb}(\text{I}_{0.75}\text{Br}_{0.25})_3$ из DMSO.

Рисунок 29. Кристаллизация $\text{FAPb}(\text{I}_{0.5}\text{Br}_{0.5})_3$ из DMSO.Рисунок 30. Кристаллизация $\text{FAPb}(\text{I}_{0.25}\text{Br}_{0.75})_3$ из DMSO.

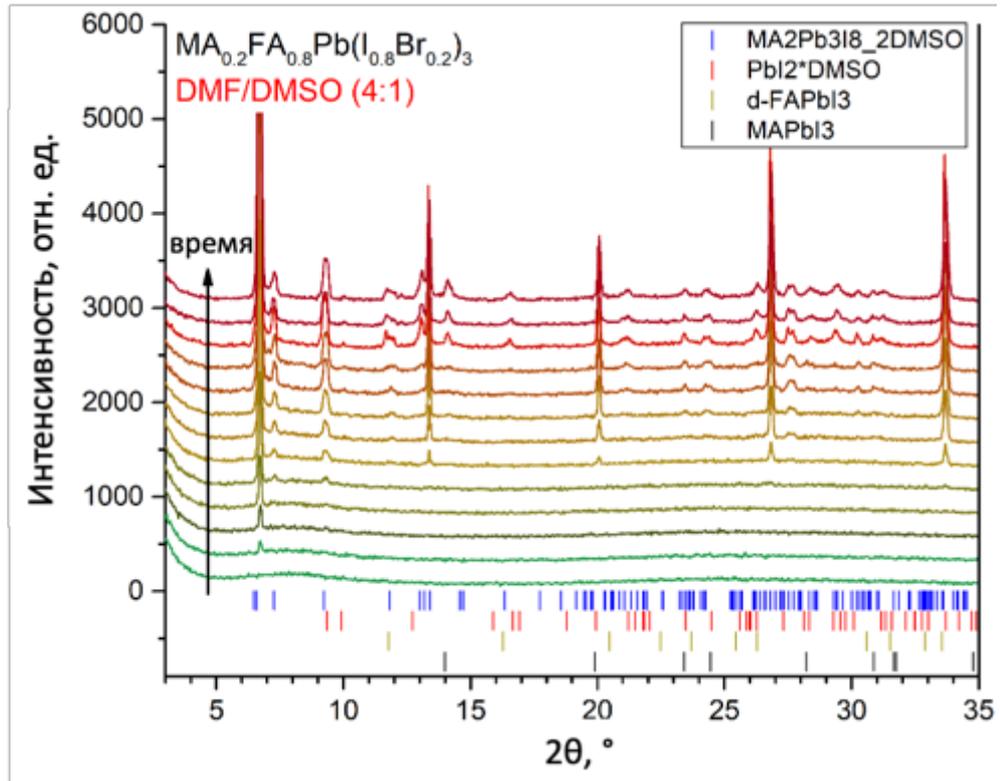


Рисунок 31. Кристаллизация MA_{0.2}FA_{0.8}Pb(I_{0.8}Br_{0.2})₃ из смеси DMF/DMSO = 4:1.