

ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Баланов Михаил Иванович

**СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ
ГАЛОГЕНИДОВ СВИНЦА И ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА
ПРЕДЕЛЬНЫХ ДИАМИНОВ ВИДА
 $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{PbX}_4$ (n=4-8, X=Cl, Br, I)**

Научная специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д-р. физ.-мат. наук, доцент
Штарев Дмитрий Сергеевич

Владивосток
2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОПТИЧЕСКИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ НА ОСНОВЕ АЛКАНДИАМИНОВ: ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Полностью неорганические перовскиты	12
1.2 Гибридные перовскиты.....	13
1.3 Низкоразмерные гибридные перовскиты диаминового ряда	14
Выводы по первой главе.....	26
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	27
2.1 Использованные материалы	27
2.2 Получение объектов исследования	28
2.3 Методы характеристики объектов исследования	32
2.4 Методы численных расчетов и компьютерного моделирования	34
Выводы по второй главе.....	34
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ	35
3.1 Кристаллическая структура гибридных соединений на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[H_3N-(CH_2)_n-NH_3]PbX_4$ ($n=4-8$, $X=Cl, Br, I$)	35
3.1.1 Рентгенофазовый анализ	35
3.1.2 Рентгеноструктурный анализ.....	44
3.1.3 Анализ зависимости структуры гибридных соединений на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[H_3N-(CH_2)_n-NH_3]PbX_4$ от длины органической цепи и галогена	50
3.2 Квантовохимические расчеты гибридных соединений на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[H_3N-(CH_2)_n-NH_3]PbX_4$ ($n=4-8$, $X=Cl, Br, I$)	60
3.3 Оптические свойства гибридных соединений на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[H_3N-(CH_2)_n-NH_3]PbX_4$ ($n=4-8$, $X=Cl, Br, I$)	66
3.3.1 Спектроскопия диффузного отражения.....	66
3.3.2 Люминесцентные свойства.....	71

3.4	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия гибридных соединений на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{PbX}_4$ ($n=4-8$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	82
3.4.1	Исследование химического окружения основных элементов	82
3.4.2	Определение работы выхода и потенциала потолка валентной зоны ...	86
3.5	Зонные структуры гибридных соединений на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{PbX}_4$ ($n=4-8$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	88
3.6	Фазовые переходы в гибридных соединениях на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{PbX}_4$ ($n=4-8$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	90
3.6.1	Дифференциальная сканирующая калориметрия	90
3.6.2	Исследование фазовых переходов методами рентгеновской дифракции	95
3.6.3	Исследование фазовых переходов люминесцентными методами	102
	Выводы по третьей главе	106
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	109
	БЛАГОДАРНОСТИ	112
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	113

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В общем случае, электронная структура, оптические свойства, процессы фотовозбуждения, переноса заряда/энергии и релаксации возбужденных состояний в твердых телах определяются их химическим составом и типом кристаллической структуры. Отличительной особенностью гибридных органическо-неорганических материалов является наличие двух подсистем, органической и неорганической, которые формируют кристаллическую структуру таких материалов и могут как взаимодействовать, так и не взаимодействовать между собой с точки зрения процессов фотовозбуждения и релаксации их электронных состояний. В случае реализации взаимодействия между электронными состояниями органической и неорганической подсистем такое взаимодействие может носить как локальный характер, затрагивающий только ближний порядок структуры материалов, так и делокализованный характер, определяемый наличием дальнего порядка в гибридных материалах. Характер взаимодействия определяет эффективность процессов фотовозбуждения, тип возбужденных состояний, возможность передачи возбуждения и эффективность релаксации различных возбужденных состояний, в том числе излучательной релаксации, т.е. люминесценции гибридных материалов. Таким образом, целенаправленное изменение структуры гибридных материалов, их ближнего и дальнего порядков, позволит изменить характер процессов фотовозбуждения и релаксации возбуждения, тем самым повысить эффективность функциональных характеристик гибридных материалов.

Отличительной особенностью низкоразмерных галогенидных гибридных кристаллов является наличие в составе таких соединений органических катионов с аминогруппами большого размера, нарушающих тем самым фактор

толерантности для перовскитной решетки, и выполняющих структурную роль «ножниц», разрезающих связи между структурными элементами неорганической подсистемы гибридных галогенидных кристаллов – октаэдрами, сформированными катионом Pb^{2+} и анионами галогенидов, что позволяет получать квази-низкоразмерные неорганические системы типа 2D, 1D и 0D, в зависимости от структурных особенностей органического катиона. При этом, использование катионов на основе насыщенных аминов, как правило, исключает электронное взаимодействие между органической и неорганической подсистемами таких материалов при их фотовозбуждении, в то время, как применение ароматических катионов создает условия для перекрывания электронных состояний π -системы органических катионов с электронными состояниями неорганической подсистемы в низкоразмерных гибридных галогенидных перовскитах. Изменение типа органического катиона может приводить к изменению электронного взаимодействия как в ближнем, так и в дальнем порядке структуры таких материалов, что, по определению, может существенно изменить оптические и люминесцентные характеристики гибридных кристаллов.

Еще одной важной отличительной особенностью низкоразмерных гибридных материалов является их структурная анизотропия. Так в 2D структурах слои неорганической составляющей материала разделены слоями органических катионов, что приводит к периодическому изменению диэлектрической постоянной, фононных состояний, анизотропии при переносе заряда и может приводить к значительному изменению поглощения при изменении поляризации возбуждающего света и различной поляризации люминесценции при релаксации через органические и неорганические состояния. Это открывает возможности управления возбуждением, переносом заряда и излучательной релаксацией за счет целенаправленного формирования низкоразмерных гибридных перовскитных материалов заданной структуры, тем самым, делая такие материалы перспективными для практического применения в различных областях оптоэлектроники и фотоники.

Таким образом, на основании всего вышесказанного, можно сформулировать следующие цели и задачи настоящего исследования.

Целью диссертационной работы является установление влияния структуры органического катиона и типа аниона на структурные, электронные и оптические свойства гибридных соединений на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{PbX}_4$ ($n=4-8$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

В рамках сформулированной цели, выделяются следующие основные **задачи исследования**:

- Разработать методики получения гибридных соединений на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{PbX}_4$ ($n=4-8$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в форме поликристаллов и монокристаллов.
- Установить структурные, электронные и оптические свойства гибридных соединений.
- Исследовать закономерности изменения структурных, электронных и оптических свойств гибридных соединений от размера углеводородной цепи органического катиона и типа аниона в их структуре.

Объектами исследования в работе являются поликристаллы и монокристаллы гибридных соединений на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{PbX}_4$ ($n=4-8$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Научная новизна работы заключается в том, что:

- впервые синтезированы и описаны структуры новых гибридных кристаллов на основе хлорида свинца и пентандиамина-1,5, гептандиамина-1,7, октандиамина-1,8, а также бромида свинца и пентандиамина-1,5, гептандиамина-1,7;

- впервые описаны и проанализированы закономерности люминесцентных свойств гибридных кристаллов на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{PbX}_4$ ($n=4-8$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в зависимости от их анионного и катионного состава;
- впервые описаны фазовые переходы в гибридных кристаллах на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{PbX}_4$ ($n=4-8$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Практическая значимость работы заключается в том, что выявленные закономерности между молекулярной структурой органического катиона и структурой и свойствами гибридных кристаллов, полученных на их основе, могут быть использованы для создания новых гибридных кристаллов с заданными структурными и оптическими свойствами.

Методология и методы исследования

Методы экспериментальных и теоретических исследований, примененные в настоящем исследовании, являются актуальными и соответствуют мировому уровню развития знаний в данной области знаний. Для установления и исследования кристаллической структуры гибридных поли- и монокристаллов использовались методы порошковой рентгеновской дифракции и рентгеноструктурного анализа (РСА) соответственно. Оптические свойства всех синтезированных гибридных кристаллов исследовались методом спектроскопии диффузного отражения (СДО), а также методом люминесцентной спектроскопии. Определение потенциала потолка валентных зон гибридных кристаллов, а также особенности пространственного окружения ближнего порядка в них производилось с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Наличие фазовых переходов в гибридных кристаллах определялось методом дифференциальной сканирующей

калориметрии. Квантовохимические расчеты выполнялись методом теории функционала электронной плотности.

Степень достоверности результатов работы

Достоверность результатов обеспечена использованием современных экспериментальных методик и оборудования, многочисленной повторяемостью экспериментальных результатов, применением методов статистического анализа полученных данных. Результаты диссертационной работы не противоречат современным представлениям в области физики конденсированного состояния гибридных кристаллов.

Апробация работы

Результаты этой работы были представлены на Региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по естественным наукам (Россия, Владивосток, 2024)

Структура и объем диссертации:

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и библиографического списка. Работа содержит 120 страниц, в том числе 10 таблиц и 78 рисунков. Библиографический список содержит 60 наименований.

Личный вклад

Получение объектов исследования и экспериментальная часть работы была выполнена автором самостоятельно в Дальневосточном федеральном университете. Часть работ по характеристике структурных и оптических свойств объектов исследования проводились автором в лаборатории "Фотоактивные нанокompозитные материалы" Санкт-Петербургского государственного университета и университете МГУ-ППИ в Шэньчжэне. Автор принимал активное участие в постановке задач исследований, анализе, написании публикаций.

Основные научные результаты

- 1) Впервые описана кристаллическая структура новых гибридных кристаллов на основе хлорида свинца и пентандиамина-1,5, гептандиамина-1,7 и октандиамина-1,8, а также бромида свинца и пентандиамина-1,5, гептандиамина-1,7 [50, стр. 264-265], [59]. Научные результаты были получены в результате совместной работы автора с другими исследователями.
- 2) Впервые обнаружено и проанализировано проявление эффекта четности углеродного скелета органического катиона, представленного предельными алкандиаминами, в гибридных кристаллах. Для хлоридных и бромидных кристаллов эффект четности проявляется следующим образом: четный углеродный скелет в структуре органического катиона способствует формированию двумерных гибридных кристаллов со слоями неорганических октаэдров, расположенными друг над другом, без смещения, тогда как нечетный углеродный скелет способствует формированию двумерных гибридных кристаллов со слоями неорганических октаэдров, смещенными друг относительно друга на половину ширины октаэдра. Для иодидных кристаллов эффект четности проявляется иначе: четный углеродный скелет в структуре органического катиона способствует формированию двумерных гибридных кристаллов, тогда как нечетный углеродный скелет способствует формированию одномерных и нульмерных структур [59]. Научные результаты были получены лично автором.
- 3) Установлено, что двумерные гибридные кристаллы (все хлоридные и бромидные, а также иодидные с четным углеродным скелетом в структуре органического катиона) являются прямозонными полупроводниками, переходы из валентной зоны в зону проводимости в которых преимущественно происходят в точке Г зоны Бриллюэна. Показано, что иодидные гибридные кристаллы с нечетным углеродным скелетом в структуре органического катиона, формирующие одномерную структуру, являются непрямоzonными полупроводниками [50, стр. 267-268], [56, стр. 6393-6395],

[59]. Научные результаты были получены в результате совместной работы автора с другими исследователями.

- 4) Показано, что при формировании гибридных кристаллов на основе предельных алкандиаминов наблюдается два конкурирующих процесса разупорядочения неорганической подрешетки: внутренний, характеризуемый искажением формы каждого октаэдра или смещением атомов свинца в октаэдрах из центрального положения, и внешний, характеризуемый сохранением относительного совершенства самих октаэдров, но проявляющийся в наклоне октаэдров друг относительно друга при их объединении в сеть [50, стр. 264], [56, стр. 6390], [59]. Научные результаты были получены лично автором.
- 5) Показано, что все двумерные гибридные кристаллы на основе галогенидов свинца и предельных алкандиаминов проявляют люминесцентные свойства. Типичная люминесценция гибридных кристаллов на основе галогенидов свинца и предельных алкандиаминов может включать узкополосную люминесценцию автолокализованных экситонов, широкополосную люминесценцию экситонов локализованных на дефектах или обе эти полосы, что определяется катионным и анионным составом гибридного кристалла: для хлоридных гибридных кристаллов характерно наличие только широкополосной люминесценции экситонов, локализованных на дефектах; для бромидных и иодидных кристаллов характерно наличие обеих полос люминесценции; для бромидных кристаллов соотношение интенсивностей люминесценции автолокализованных экситонов и экситонов, локализованных на дефектах, зависит от размера органического катиона и уменьшается по мере его роста. Энергия авто-локализации свободных экситонов для бромидных гибридных кристаллов лежит в диапазоне от 20 до 31 мэВ, для иодидных – от 11 до 31 мэВ [50, стр. 269-272], [59]. Научные результаты были получены лично автором.
- 6) Установлены фазовые переходы в гибридных кристаллах на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[H_3N-$

$(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_3\text{]PbX}_4$ ($n=4-8$, $X=\text{Cl, Br, I}$) [56, стр. 6395], [59]. Научные результаты были получены лично автором.

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод получения поликристаллов и монокристаллов гибридных кристаллов на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_3]\text{PbX}_4$ ($n=4-8$, $X=\text{Cl, Br, I}$).
2. Проявление эффекта четности углеродного скелета органического катиона в структуре гибридных кристаллов на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_3]\text{PbX}_4$ ($n=4-8$, $X=\text{Cl, Br, I}$).
3. Проявление эффекта четности углеродного скелета органического катиона в люминесцентных свойствах гибридных кристаллов на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_3]\text{PbX}_4$ ($n=4-8$, $X=\text{Cl, Br, I}$).
4. Влияние аниона на соотношение интенсивностей люминесценции, соответствующих автолокализованным экситонам и экситонам локализованных на дефектах в гибридных кристаллах на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_3]\text{PbX}_4$ ($n=4-8$, $X=\text{Cl, Br, I}$).
5. Влияние размера органического катиона на соотношение интенсивностей люминесценции, соответствующих автолокализованным экситонам и экситонам локализованных на дефектах в гибридных кристаллах на основе бромида свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_3]\text{PbBr}_4$ ($n=4-8$).

ГЛАВА 1. ОПТИЧЕСКИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ НА ОСНОВЕ АЛКАНДИАМИНОВ: ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Полностью неорганические перовскиты

Постоянно растущий спрос на энергию, испытываемый современным человеческим обществом, привел к интенсивным исследованиям в области производства электроэнергии. В связи с экологическими проблемами сегодня особое внимание уделяется экологически чистым и возобновляемым источникам энергии. Среди них солнечная энергия, являющаяся практически неограниченной, играет уникальную роль. Известен ряд материалов, способных эффективно преобразовывать солнечный свет в электроэнергию. В этом отношении особенно перспективны галогенидные перовскиты, что обусловлено недорогим способом синтеза и высокой эффективностью преобразования солнечного света в электроэнергию, достигающей ~25,2 % [1]. Однако сейчас области практического и перспективного применения подобных структур уже выходит за рамки генерации энергии и включает высокоэффективные светоизлучающие лазерные диоды или диоды белого света [2-4], лазеры [5], фото- [6] и рентгеновские детекторы [7] и другие области. При этом значительный интерес к исследованиям перовскитов не ограничивается только прикладными и внедренческими задачами. Перовскиты демонстрируют целый ряд физико-химических явлений, понимание которых имеет фундаментальное значение для исследований взаимодействия фотоактивных сред с электромагнитным излучением.

1.2 Гибридные перовскиты

С точки зрения состава, галогенидные перовскиты относятся к полностью неорганическим и органо-неорганическим подсемействам. В дополнение к традиционным трехмерным кристаллическим материалам известно, что органо-неорганические галогенидные перовскиты образуют низкоразмерные псевдо 1D и 2D структуры. С точки зрения электронной структуры органо-неорганические галогенидные перовскиты аналогичны полностью неорганическим. То есть их валентная зона (VB) и зона проводимости (CB) образованы из занятых p-орбиталей галогенид-анионов и свободных p-орбиталей катионов металлов соответственно. Примечательно, что зона проводимости некоторых органо-неорганических галогенидных перовскитов, содержащих ненасыщенные органические циклические катионы, могут состоять из незанятых p-орбиталей атомов кольца [8-12]. Количество синтезируемых низкоразмерных органо-неорганически галогенидных перовскитов постоянно растет. Несмотря на довольно ограниченную применимость в качестве фотоэлектрических материалов, некоторые низкоразмерные металлоорганические галогенидные перовскиты могут быть использованы, например, в качестве источника белого света.

Было показано, что неорганическая часть структур в основном определяет подвижность заряда, возможность перестройки ширины запрещенной зоны и оптические и магнитные свойства [13]. Органический катион определяет люминесценцию и электронные свойства материала [14].

1.3 Низкоразмерные гибридные перовскиты диаминового ряда

Для успешного формирования двумерной структуры перовскита органический катион должен соответствовать определенным условиям. Например, крайне желательно образование водородных связей между катионом и анионами [15]. Также представляется важным наличие линейного фрагмента в структуре органического катиона. Свойства гибридных двумерных перовскитов, содержащих органические катионы, которые удовлетворяют вышеуказанным условиям, были изучены ранее [25-34].

В работе [12] основным объектом исследования являются «полые» трехмерные гибридные перовскиты на основе метиламина и формамидия. «Полыми» они называются так как часть органических катионов в них заменяется на короткие дикатионы этилендиамин без изменения размерности структуры. В работе исследовано как замена до 44% метиламина и формамидия на этилендиамин влияет на оптические и структурные свойства перовскитов. Так, включение этилендиамина в трехмерную структуру перовскита сопровождается появлением в нем большого количества вакансий в позициях неорганического катиона (M) и аниона (X), что и обуславливает применение термина «полый». Полученные материалы представляют собой полупроводники со значительным синим сдвигом прямой запрещенной зоны от 1,25 (для незамещенных перовскитов) до 1,51 (для максимально замещенных «полых» структур) эВ для перовскитов на основе Sn и от 1,53 до 2,1 эВ для перовскитов на основе Pb. На основе расчетов теории функционала плотности (DFT) было доказана связь синего сдвига ширины запрещенной зоны и подтверждают экспериментальные тенденции и предполагают, что наблюдаемое расширение запрещенной зоны связано с массивными вакансиями M и X, которые создают менее связанную трехмерную полую структуру.

Работы [17,18] посвящены исследованию стабилизирующих свойств двумерного гибридного перовскита на основе йодида свинца и этилендиамина (EDAPbI_4), которые он оказывает на полностью неорганический перовскит CsPbI_3 . Известно, что наиболее подходящей шириной запрещенной зоны для применения в тандемных солнечных элементах обладает α - CsPbI_3 . Однако он проявляет фазовую нестабильность и может переходить в β - CsPbI_3 или даже в неперовскитную δ -фазу. Авторы работы [17] показали, что введение небольшого количества (2,5%) EDAPbI_4 в структуру CsPbI_3 стабилизирует его α -фазу. При этом стабилизирующий эффект проявляется как на пленках CsPbI_3 , которые сохраняли фазовую стабильность при комнатной температуре в течение месяцев и при 100 °C в течение более 150 часов, но и в перовскитных солнечных элементах, которые показали эффективность в 11,8%, что являлось (на момент выхода статьи) рекордом для полностью неорганических перовскитных солнечных элементов на основе галогенидов свинца. Таким образом, использование этилендиамина представляет новую многообещающую стратегию повышения эффективности, стабильности и надежности полностью неорганических перовскитных солнечных элементов на основе галогенидов свинца.

В работе [18] показано, что добавление этилендиамина на этапе синтеза гибридного перовскита на основе формамидия улучшает его фотогальванические свойства и стабильность. Используя различные экспериментальные методики, авторы показали, что этилендиамин реагирует с ионами формамидия с образованием катионов имидазолия. Именно его присутствие во время кристаллизации гибридных перовскитов обеспечивает улучшение его эксплуатационных характеристик.

Если исследования, о которых сообщалось в [12-18] посвящены тому, как влияет добавление этилендиамина или гибридных перовскитов на его основе на свойства других перовскитов, то в работе [19] основное внимание уделено исследованию фотопроводимости собственно гибриднему перовскиту на основе этилендиамина и йодида свинца. Если говорить более конкретно, что в данной

работе авторы исследовали, как разупорядоченность органической подсистемы влияет на фотовольтаические свойства гибридного перовскита. Управление степенью разупорядоченности органической подрешетки. Результаты структурных исследований показывают, что при использовании этилендиамина в качестве органического катиона гибридного перовскита происходит формирование низкоразмерного перовскита, размерность которого можно определить как 0,5. Такая дробная размерность означает следующее: октаэдры PbI_6 имеют общие грани и формируют трехоктаэдрические сегменты; эти сегменты выстраиваются в цепи вдоль гексагональной оси c ; при этом сами трехоктаэдрические сегменты разнесены друг относительно друга на расстояние около 8,2 Å между атомами Pb вдоль цепи и около 8,4 Å между цепями. При термической активации данных кристаллов при температурах до 150 °C, авторы исследования наблюдали увеличение степени разупорядоченности органической подсистемы, при этом 0,5D-структура неорганической подсистемы не претерпела изменений. При этом авторы работы наблюдали значительное – до 40%, - увеличение фотопроводимости образцов гибридных перовскитов, находящихся в высокотемпературной форме.

Работа [20] в какой-то степени является развитием предыдущей работы. В ней также задаются вопросы, как модификация структуры $EDAPbI_4$ влияет на его оптические и структурные свойства. При этом если в работе [19] структура перовскита модифицировалась температурной обработкой и переводом его в высокотемпературную форму, то в работе [20] модификация была достигнута путем введения в его структуру ионов хлора. При введении ионов хлора в структуру перовскита (здесь и далее будем обозначать его как $[EDAPbI_4]Cl_2$) кардинально меняет его размерность, приводя к формированию классической 2D-структуры: октаэдры $[PbI_6]$ соприкасаясь гранями друг с другом образуют плоскости, разделенные сложным органическим катионом, состоящим из этилендиамина и двух ионов хлора.

Интересно и важно рассмотреть объяснение, которые дают авторы исследования [20] дают наблюдаемому феномену подобного изменения

размерности при введении ионов хлора. В классическом двумерном гибридном перовските, в котором органический катион представлен диамином, слои неорганической подсистемы разделены слоями органического катиона, имеющего специфическую ориентацию. Молекулы органического катиона ориентированы своими амино группами вдоль оси так, чтобы образующиеся водородные связи $N-H \cdots NaI$ связывали соседние слои октаэдров $[PbNaI_6]$. В случае этилендиамина такая молекула оказывается слишком короткой для выполнения описанных функций. В результате формируется не двумерный гибридный перовскит, а структура более низкой размерности, как показано в [19].

При введении в структуру ионов хлора ситуация изменяется. Теперь между двумя слоями неорганических октаэдров находится структура, состоящая из двух слоев органического катиона, разделенных слоем ионов хлора. В такой структуре одна амино группа этилендиамина образует водородные связи $N-H \cdots NaI$ с октаэдрами $[PbNaI_6]$, а вторая – водородные связи $N-H \cdots Cl$ с дополнительно введенными ионами хлора. За счет такой более сложной организации и достигается формирование классического двумерного гибридного перовскита при использовании достаточно коротких молекул этилендиамина.

Оптические свойства гибридных перовскитов, исследуемых в [20] также сильно зависят от их размерности. Если одномерный перовскит $EDAPbI_4$ демонстрирует ширину запрещенной зоны в 2,72 эВ, то запрещенная зона двумерного $[EDAPbI_4]Cl_2$ значительно сокращается и составляет 2,3 эВ.

В работе [21] исследуются вопросы стабильности гибридных перовскитов на основе 1,3-пропандиамина (здесь и далее - $PDApPbI_4$), его оптические свойства, а также эффективность солнечных батарей, созданных на его основе. Показано, что такие перовскиты могут эффективно поглощать излучение с длиной волны до 950 нм, из чего ширина их запрещенной зоны была определена как 1,31 эВ. При этом оптические свойства остаются практически неизменными при хранении образцов в течение 3 месяцев при влажности 30%. Эффективность

солнечных батарей, полученных на основе PDAPbI_4 оказалось достаточно малой и составила 0,141%, что авторы связывают с инженерным несовершенством сконструированной ими батареи.

Работа [22] посвящена исследованию структурных, температурных и электронных свойств различных гибридных перовскитов на основе галогенидов свинца, в которых в качестве органического катиона представлены 2-метилпентан-1,5-диамин (2mepH_2) и 1,3-диаминопропан (pnH_2). Было установлено, что в зависимости от типа органического катиона и соотношения компонентов формируются кристаллы трех различных типов: одномерные (2mepH_2)[$\text{Pb}_{1.5}\text{I}_5$], лентовидные (1.5D) (pnH_2)₂[$\text{Pb}_{1.5}\text{Br}_7$]* H_2O и двумерные перовскитоподобные структуры (pnH_2)[PbCl_4] и (2mepH_2)[PbX_4] ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Таким образом изменяя соотношение между органическим и неорганическими компонентами, можно управлять размерностью гибридных перовскитов.

В работе [23] теоретически изучается вопрос, как строение ассиметричного органического катиона влияет на структурные, электронные и оптоэлектронные свойства гибридных перовскитов со структурой Диона-Якобсена. В качестве органических катионов исследовались 1,3-диаминопропан (PDA), N-метилпропан-1,3-диамин (N-MPDA) и 3-(диметиламино)-1-пропиламоний (DMPD), структура которых представлена на **Рисунок 1**.

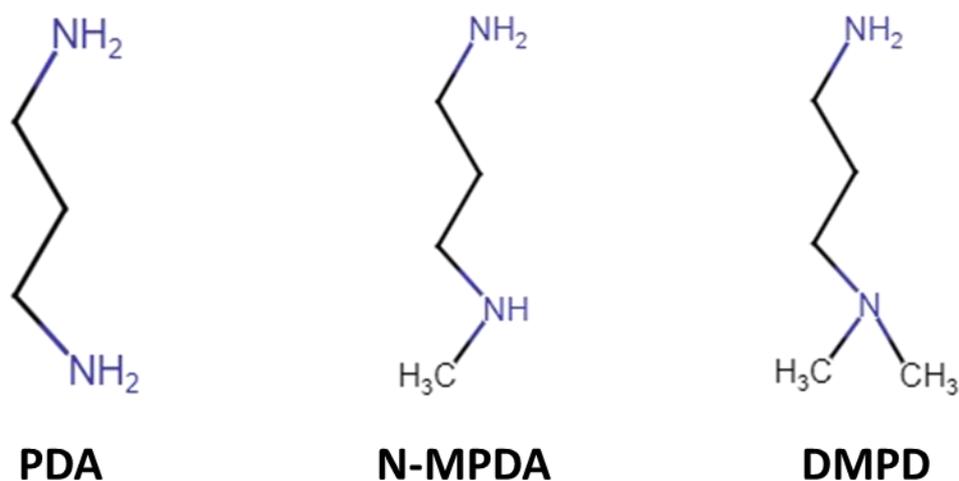


Рисунок 1. Органические катионы: 1,3-диаминопропан (PDA), N-метилпропан-1,3-диамин (N-MPDA) и 3-(диметиламино)-1-пропиламоний (DMPD).

Влияние асимметрии органического лиганда на перовскит в основном проявляется в изменении длин связи Pb–I в октаэдрах PbI_6 и валентного угла Pb–I–Pb между октаэдрами. По мере увеличения асимметрии лиганда увеличивается искажение октаэдров постепенно увеличивается. В работе сделано предположение, что $DMPDPbI_4$ должен обладать хорошей стабильностью, иметь более низкую энергию образования и потому легче синтезироваться по сравнению с перовскитами с симметричным лигандом. Кроме того, перовскиты асимметричными органическими лигандами обладают лучшим поглощением в видимой области, чем перовскит с симметричным лигандом.

В работе [24] исследуется, как влияет добавление 1,3-диаминопропана к $MAPbI_3$ на стабильность и фотовольтаические свойства такого гибридного перовскита со смешанным составом органических катионов. Показано, что при таком добавлении диамина происходит формирование перовскита с размерностью 2,5D: трехмерная структура $MAPbI_3$ разделяется отдельными слоями диамина. При этом использование такого короткого со-лиганда как 1,3-диаминопропан способствует транспорту электронов через него от одной области $MAPbI_3$ к другой. В результате такой подход может увеличить как стабильность гибридных перовскитов, так и эффективность фотогальванического преобразования для солнечных батарей, изготовленных на их основе.

Ранее было изучено влияние длины органического катиона на оптические свойства низкоразмерных перовскитов [25]. Исследование было сосредоточено на перовскитах с катионами $[(CH_3)_2NH(CH_2)_nNH_3]^{2+}$ ($n=2-4$), изображенными на **Рисунке 2**. Двумерные перовскиты можно рассматривать как трехмерные структуры, неорганическая решетка которых разрезана вдоль различных кристаллографических плоскостей. Таким образом, они различаются как (100)-ориентированные, (110)-ориентированные или (111)-ориентированные. В зависимости от конкретного расположения гофр в слоях перовскита эти структуры могут быть определены как 2×2 , 3×3 , 4×4 , и т.д. Если размер органического катиона мал и сопоставим с размером неорганических октаэдров,

то вместо слоистой (100)-ориентированной структуры будет формироваться гофрированный (110)-ориентированный 2D перовскит. В случае 2-(диметиламино)-1-этиламина был синтезирован гофрированный перовскит, ориентированный 3x3 (110). Более длинные органические катионы приводят к образованию низкоразмерных двумерных перовскитов, слои которых состоят из октаэдров PbBr_6 , разделяющих углы, расположенных вдоль кристаллографической плоскости bc . Ранее сообщалось, что запрещенные зоны перовскита уменьшаются с увеличением углов Pb-X-Pb [26, 27]. Например, $(\text{DMAPA})\text{PbBr}_4$, имеющий средний угол Pb-Br-Pb $163,9^\circ$, имеет ширину запрещенной зоны 2,88 эВ, в то время как $(\text{DMAVA})\text{PbBr}_4$ со средним углом Pb-Br-Pb $168,6^\circ$ показывает ширину запрещенной зоны 2,85 эВ [25]. Все три перовскита люминесцируют в широком спектральном диапазоне, что обусловлено автолокализованными экситонами. Ширина спектров люминесценции линейно зависит от степени искажения октаэдров PbBr_6

Стратегии создания низкоразмерных перовскитов, описанные в [25], были успешно применены для синтеза люминесцентных двумерных гибридов, содержащих катион 5-метил-1,5-диаминопентата [28]. Изученные материалы могут быть использованы для изготовления белых светодиодов.

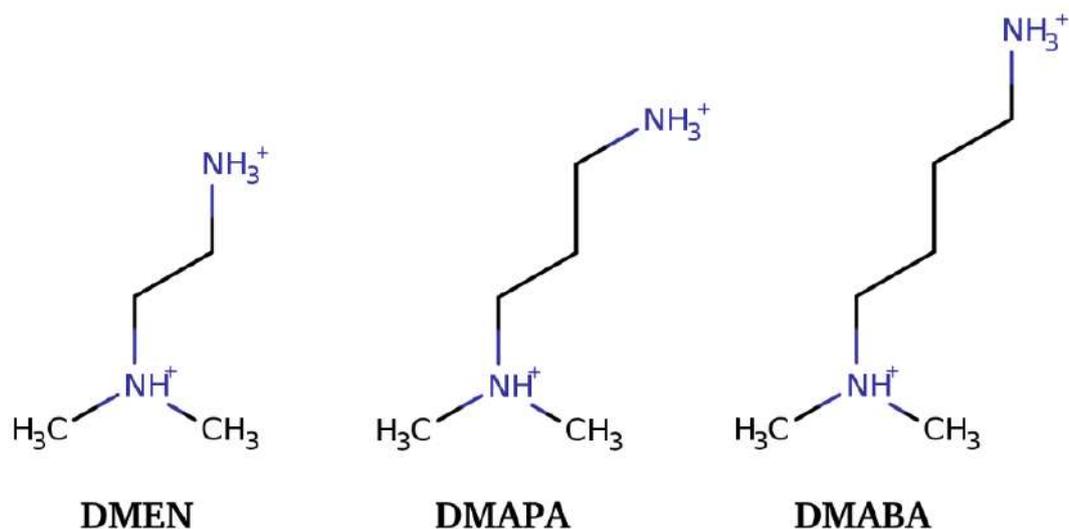


Рисунок 2. Органические катионы: 2-(диметиламино)-1-этиламин (DMEN), 3-(диметиламино)-1-пропиламин (DMAPA), 4-(диметиламино)-1-бутиламин (DMAVA).

Кристаллические структуры перовскитов на основе хлорида марганца с катионами 1,5-диаминопентана и 1,6-диаминогексана были исследованы в работе [30]. Согласно результатам исследования, цепи диаминогексана имеют полностью транс-конформацию, тогда как диаминопентан встречается в смешанных цис/транс-конформациях.

Явления обратного термохромизма и ферромагнетизма, а также зависящая от температуры электропроводность были изучены в двумерном гибридном гексаметилендиаминохлоридном перовските меди [31]. Проведенный структурный анализ показал, что органические катионы ориентированы таким образом, чтобы образовывать прочные водородные связи с хлорами октаэдров CuCl_6 . Авторы показали, что наличие водородных связей уменьшает эффективные заряды хлоридов, тем самым уменьшая межоктаэдрическое отталкивание. Последнее приводит к общей стабилизации структуры и влияет на ориентацию и конформацию органических катионов. Однако подробности о конформации органических катионов не сообщались. Оптические свойства перовскитов были изучены путем анализа спектров пропускания их тонких пленок. Спектры пропускания были преобразованы в спектры поглощения, которые продемонстрировали пики при 313 нм и 385 нм. По мнению авторов, они обусловлены переносом заряда лиганда на металл. Оптическая ширина запрещенной зоны, определенная методом Тауца, составила 2,78 эВ.

Структурные, оптические и электронные свойства $(\text{NH}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_3)\text{CuBr}_4$ с относительно короткой углеродной цепью – 1,3-диаминопропана – были изучены в работе [32]. Оптическая ширина запрещенной зоны, определенная авторами с использованием метода Тауца, составила 1,71 эВ. В отличие от других отчетов, в этом исследовании авторы использовали метод XPS для оценки потенциала верхней валентной зоны. Кроме того, была проведена оценка возможности практического применения перовскита, продемонстрировавшая его превосходную устойчивость к воздействию температуры, влажности и ультрафиолетового излучения. Кроме того, коэффициент Зеебека, равный 13,8 мкВ/К, и коэффициент мощности, равный 1,70 мкВт/мК², измеренные при

комнатной температуре, делают этот перовскит потенциальным термоэлектрическим материалом n-типа.

В работе [33] был исследован большой набор гибридных двумерных перовскитов $[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{MX}_4$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Mn}, \text{Pb}, \text{Cu}, \text{Pd}$ и $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) с n , варьирующимся в диапазоне ($n=1-12$). Среди прочего работа посвящена конформационным изменениям органических катионов и соответствующим фазовым переходам. Авторы использовали несколько экспериментальных методов, включая рентгенографию монокристаллов и порошков, дифференциальную сканирующую калориметрию и ИК-спектроскопию. Например, было показано, что катион диаминобутана может находиться в различных молекулярных конформациях (tTt , tTg , gTg'), в то время как диаминогексаны ($\text{M}=\text{Pb}, \text{Pd}$) сосуществуют в двух различных молекулярных конформациях. К сожалению, авторы сосредоточились только на структуре перовскитов, не объясняя ни их электронных, ни оптических свойств.

Структура и оптические свойства низкоразмерных гибридных галогенидов свинца на основе диаминогексана были изучены в работе [34]. В ней только кристаллы бромидов и иодидов были достаточно крупными по размеру. Поскольку качество бромидов было довольно низким, единственными достоверными данными, которые мы нашли, были данные по иодиду. Проведенные рентгеновские исследования иодида показали, что на самом деле это двумерный материал, октаэдры PbI_6 которого разделены слоями диаминогексана. Примечательно, что в его структуре катионы диаминогексана присутствуют в «расширенной форме», т.е. они связывают соседние неорганические слои посредством водородных связей между $-\text{NH}_3$ -группами и иодид-анионами. Вторая часть работы посвящена оптическим свойствам перовскита. Спектры оптического поглощения тонких пленок перовскита показывают экситонные пики поглощения при 482 нм (2,57 эВ), 390 нм (3,18 эВ) и 332 нм (3,73 эВ) для иодида, бромидов и хлоридов соответственно. Зная запрещенную зону перовскита (I : $E_g \sim 2,726$ эВ; Br : $E_g \sim 3,346$ эВ; Cl : $E_g = 3,940$ эВ) и предполагая, что они энергетически близки к полосам экситонного поглощения, энергии связи

экситонов E_b могут быть оценены как $E_b = E_g - E$ (без учета пика), что приводит к $E_b \approx 153,3$ мэВ, $E_b \approx 166,4$ мэВ и $E_b \approx 205,4$ мэВ для иодида, бромиды и хлорида, соответственно. Таким образом, существует четкая корреляция между E_g и типом аниона перовскита.

В работе [35] исследуются структуры нескольких низкоразмерных гибридных перовскитов диаминового ряда с общей формулой $[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{PbX}_4$, а именно: бромидные перовскиты ($X=\text{Br}$) с 2, 4 и 10 углеродными атомами ($n=2, 4, 10$), а также иодидные перовскиты ($X=\text{I}$) с $n=4, 7, 8, 12$. Установлено, что четные алкильные цепи с аммониевыми группами на обоих концах ($n=4, 8, 10, 12$) образуют слоистые (двумерные) гибридные перовскитные структуры, независимо от аниона ($X=\text{Br}, \text{I}$). При этом атомы водорода на обоих концах органических катионов образуют водородные связи с галогенидами неорганических слоев. Если органический катион состоит из короткой четной углеродной цепочки ($n=2$) авторы [35] также предсказывают формирование двумерного перовскита, хотя признают, что на практике наблюдают одномерные ленты, состоящие из октаэдров PbBr_6 с общими углами, которые структурно тесно связаны между собой. То есть наблюдается некий переходный случай между 2-D и 1-D структурой. Нечетные алкильные цепи ведут себя по-разному. В работе [35] к таким относится только соединение $[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_3]\text{PbI}_4$, которое образует нуль-мерный (0-D) перовскит из изолированных октаэдров иодида свинца PbI_6 окруженных катионами $\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_3$. Тот же коллектив в кратком сообщении [36] показал, что при использовании в качестве органического катиона пятичленной алкильной цепи с аммониевыми группами на обоих концах - $\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_3$, - образуется одномерный перовскит, в котором цепочки октаэдров PbI_6 ориентированы в направлении [111]. Таким образом объединив результаты, представленные в работах [33-37] можно предположить, что существует связь между структурой органического катиона (в частности - четностью и длиной алкильной цепи с аммониевыми группами на обоих концах) и размерностью формирующегося на их основе перовскита.

Однако из-за фрагментарности представленных в [33-37] результатов, такая зависимость на сегодняшний день четко не сформулирована.

В работе [37] исследуется структура и фазовые переходы еще одного представителя гибридных перовскитов, у которых органический катион представлен четной алкильной цепью с аммониевыми группами на обоих концах – состав $[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_3]\text{PbCl}_4$. Данный кристалл имеет двумерную структуру (в полном соответствии с данными [35]) с традиционной ориентацией органической и неорганической подсистем – неорганические слои октаэдров PbCl_6 с общими углами разделены слоями органического катиона; при этом органический катион ориентирован таким образом, что водороды аммониевых групп образуют водородные связи с хлором.

Отличительной особенностью этой работы является то, что в ней авторы подробно исследовали и объяснили фазовый переход в данном гибридном перовските, наблюдающийся при 323,8 К. В низкотемпературной фазе (при комнатной температуре) октаэдры PbCl_6 деформированы, свинец смещен из центра, а органическая цепь $\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_3$ не является centrosymmetric и имеет левостороннюю конформацию на одном конце. Высокотемпературная фаза характеризуется уменьшением параметра с элементарной ячейки с 1.9761 до 1.1011 нм и увеличением угла $\beta = 94.84^\circ$ до 102.22° . Эти изменения авторы [37] связывают с тем, что при повышении температуры органический катион становится симметричным.

Еще одна важная для исследуемой предметной области работа посвящена изучению природы широкополосной люминесценции и ее связи со структурой на примере широкого спектра гибридных перовскитов с различными по структуре органическими катионами [42]. В текущем дискурсе данная статья важна тем, что в ней описаны два гибридных бромидных перовскита, органический катион в которых представлен четырех- и восьмичленной алкильной цепочкой с двумя аминогруппами на концах. Помимо описания элементарной ячейки этих перовскитов, в работе [42] впервые описываются их люминесцентные свойства. В частности, в работе высказано интересное

предположение о том, как связана широко- и узкополосная люминесценция гибридных перовскитов со степенью разорганизации неорганических октаэдров в их структуре. Однако анализ в работе проведен на достаточно большой выборке, но разнородных по структуре органических молекулах.

Ниже в Таблица 1 сведены известные данные о различных гибридных перовскитах, в которых органический катион представлен алкильной цепью с аммониевыми группами на обоих концах.

Таблица 1. Известные данные о различных гибридных перовскитах типа $(C_n)DAPbX_4$ ($n=3-8$; $X=Cl, Br, I$).

Состав перовскита	X=Cl	X=Br	X=I
$(C_3)DAPbX_4$	[22]: определены параметры элементарной ячейки и атомные позиции в ней	[22]: определены параметры элементарной ячейки и атомные позиции в ней	[21]: определена оптическая ширина запрещенной зоны
$(C_4)DAPbX_4$	[37]: определены параметры элементарной ячейки и атомные позиции в ней, обнаружен фазовый переход	[35, 42]: определены параметры элементарной ячейки и атомные позиции в ней [28]: показано наличие широко- и узкополосной люминесценции	[35]: определены параметры элементарной ячейки и атомные позиции в ней
$(C_5)DAPbX_4$	-	-	[36]: определены параметры элементарной ячейки и атомные позиции в ней
$(C_6)DAPbX_4$	[34]: определены параметры элементарной ячейки, а также оптическая ширина запрещенной зоны	[34]: определены параметры элементарной ячейки и атомные позиции в ней, а также оптическая ширина запрещенной зоны	[34]: определены параметры элементарной ячейки и атомные позиции в ней, а также оптическая ширина запрещенной зоны
$(C_7)DAPbX_4$	-	-	[35]: определены параметры элементарной ячейки и атомные позиции в ней
$(C_8)DAPbX_4$	-	[42]: определены параметры элементарной ячейки и атомные позиции в ней, показано наличие широко- и узкополосной люминесценции	[35]: определены параметры элементарной ячейки и атомные позиции в ней

Из приведенной таблицы видно, что очерченный круг гибридных кристаллов исследован крайне фрагментарно. Для большинства исследованных составов определены лишь параметры элементарной ячейки, только для трех из них есть данные о ширине запрещенной зоны. Лишь для одного установлено наличие фазового перехода.

Выводы по первой главе

- 1) В открытых источниках отсутствуют систематические данные об исследовании свойств гибридных соединений на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{PbX}_4$ ($n=4-8$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Для некоторых соединений из этой линейки отсутствуют данные кристаллической структуры.
- 2) Так как отсутствуют систематические данные, то нельзя провести анализ влияния органического катиона и галогенид-аниона на структурные, электронные и оптические свойства гибридных соединений.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Используемые материалы

Бромид свинца (PbBr_2 , чистота 99%, Macklin), иодид свинца (PbI_2 , чистота 98%, Macklin), хлорид свинца (PbCl_2 , чистота 98%, Macklin), иодоводородная кислота (HI , 57% водный раствор, Macklin), бромоводородная кислота (HBr , 48% водный раствор, Aladdin), соляная кислота (HCl , 36% водный раствор, химически чистая, ЭКОС-1), гипофосфористая кислота (H_3PO_2 , 50% водный раствор, Macklin), бутандиамин-1,4 ($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$, чистота 99%, Macklin), пентандиамин-1,5 ($\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2$, чистота 98%, Macklin), гександиамин-1,6 ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$, чистота 99%, Macklin), гептандиамин-1,7 ($\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2$, чистота 98%, Macklin), октандиамин-1,8 ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2$, чистота 98%, Macklin), ацетон ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, чистота 99,8 %, химически чистый, ЭКОС-1). Все реагенты были использованы без дополнительной очистки.

Структура органических молекул, выступающих в роли катионов в исследуемых гибридных кристаллах, представлена на **Рисунок 3**.

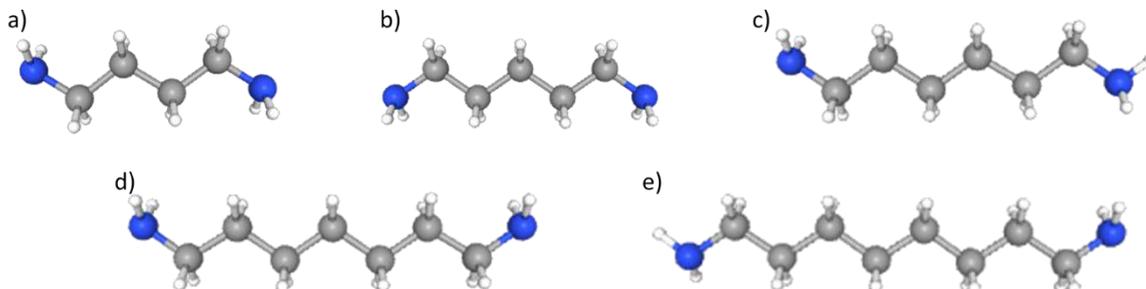


Рисунок 3. Структура органических молекул, выступающих в роли катионов в исследуемых гибридных кристаллах: а) бутандиамин-1,4 (C_4DA), б) пентандиамин-1,5 (C_5DA), в) гександиамин-1,6 (C_6DA), г) гептандиамин-1,7 (C_7DA), д) октандиамин-1,8 (C_8DA).

2.2 Получение объектов исследования

Синтез 1 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]\text{PbI}_4$ (далее в тексте - **(C₄)DAPbI₄**): иодид свинца PbI_2 (2,00 г; 4,34 ммоль) растворили в 9 мл иодоводородной кислоты, отдельно бутандиамин-1,4 (0,38 г; 4,34 ммоль) растворили в 9 мл иодоводородной кислоты. Затем полученные растворы смешали, после чего в течение нескольких минут выпал жёлто-оранжевый осадок. Далее в реакционную смесь добавили 2 капли гипофосфористой кислоты (для восстановления примесей иода в иодид-ион и предотвращения дальнейшего окисления иодид-иона) и нагрели до полного растворения осадка, после чего оставляли охлаждаться до комнатной температуры с последующим образованием кристаллического осадка в течение нескольких часов. Полученный кристаллический осадок был отфильтрован на пористом стеклянном фильтре, промыт один раз 2 мл охлажденной (2-4°C) иодоводородной кислотой, затем промыт три раза ацетоном (5 мл на один раз) и в конце высушен в вакуумном сушильном шкафу при 50°C/10 мбар.

Синтез 2 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]\text{PbBr}_4$ (далее в тексте - **(C₄)DAPbBr₄**): бромид свинца PbBr_2 (2,00 г; 5,45 ммоль) растворили в 9 мл бромоводородной кислоты, отдельно бутандиамин-1,4 (0,48 г; 5,45 ммоль) растворили в 9 мл бромоводородной кислоты. Затем полученные растворы смешали, после чего в течение нескольких минут выпал белый осадок. Далее реакционную смесь нагрели до полного растворения осадка, после чего оставляли охлаждаться до комнатной температуры с последующим образованием кристаллического осадка в течение нескольких часов. Полученный кристаллический осадок был отфильтрован на пористом стеклянном фильтре, промыт один раз 2 мл охлажденной (2-4°C) бромоводородной кислотой, затем промыт три раза ацетоном (5 мл на один раз) и в конце высушен в вакуумном сушильном шкафу при 50°C/10 мбар.

Синтез 3 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]\text{PbCl}_4$ (далее в тексте - $(\text{C}_4)\text{DAPbCl}_4$): в толстостенный стеклянный сосуд объемом 75 мл с завинчивающейся тefлоновой пробкой и тefлоновым магнитным якорем поместили хлорид свинца PbCl_2 (2,00 г; 7,19 ммоль), добавили 47 мл соляной кислоты, затем добавили отдельно полученный раствор бутандиамина-1,4 (0,63 г; 7,19 ммоль) в 9 мл соляной кислоты. Сосуд с реакционной смесью закрыли завинчивающейся тefлоновой пробкой, снабженной уплотнительным кольцом, поместили на водяную баню с магнитной мешалкой и при температуре около 95°C перемешивали до полного растворения хлорида свинца. Полученный прозрачный раствор, охлажденный до комнатной температуры, перелили в стакан объемом 100 мл и оставили стоять в вытяжном шкафу с целью медленного испарения растворителя, после чего в течение нескольких дней формировались прозрачные кристаллы. Полученные кристаллы были отфильтрованы на пористом стеклянном фильтре, промыты один раз 2 мл охлажденной ($2-4^\circ\text{C}$) соляной кислотой, затем промыты три раза ацетоном (5 мл на один раз) и в конце высушены в вакуумном сушильном шкафу при $50^\circ\text{C}/10$ мбар.

Синтез 4 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]\text{PbI}_4$ (далее в тексте - $(\text{C}_5)\text{DAPbI}_4$): иодид свинца PbI_2 (2,00 г; 4,34 ммоль) растворили в 9 мл иодоводородной кислоты, отдельно пентандиамин-1,5 (0,44 г; 4,34 ммоль) растворили в 9 мл иодоводородной кислоты. Затем полученные растворы смешали, после чего в течение нескольких минут выпал жёлто-оранжевый осадок. Дальнейшие действия аналогичны описанным в синтезе 1.

Синтез 5 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]\text{PbBr}_4$ (далее в тексте - $(\text{C}_5)\text{DAPbBr}_4$): бромид свинца PbBr_2 (2,00 г; 5,45 ммоль) растворили в 9 мл бромоводородной кислоты, отдельно пентандиамин-1,5 (0,56 г; 5,45 ммоль) растворили в 9 мл бромоводородной кислоты. Затем полученные растворы смешали, после чего в течение нескольких минут выпал белый осадок. Дальнейшие действия аналогичны описанным в синтезе 2.

Синтез 6 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]\text{PbCl}_4$ (далее в тексте - $(\text{C}_5)\text{DAPbCl}_4$): методика проведения синтеза аналогична описанной в синтезе 3, при этом вместо бутандиамина-1,4 использовали пентандиамин-1,5 (0,73 г; 7,19 ммоль).

Синтез 7 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]\text{PbI}_4$ (далее в тексте - $(\text{C}_6)\text{DAPbI}_4$): иодид свинца PbI_2 (2,00 г; 4,34 ммоль) растворили в 9 мл иодоводородной кислоты, отдельно гександиамин-1,6 (0,50 г; 4,34 ммоль) растворили в 9 мл иодоводородной кислоты. Затем полученные растворы смешали, после чего в течение нескольких минут выпал жёлто-оранжевый осадок. Дальнейшие действия аналогичны описанным в синтезе 1.

Синтез 8 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]\text{PbBr}_4$ (далее в тексте - $(\text{C}_6)\text{DAPbBr}_4$): бромид свинца PbBr_2 (2,00 г; 5,45 ммоль) растворили в 9 мл бромоводородной кислоты, отдельно гександиамин-1,6 (0,63 г; 5,45 ммоль) растворили в 9 мл бромоводородной кислоты. Затем полученные растворы смешали, после чего в течение нескольких минут выпал белый осадок. Дальнейшие действия аналогичны описанным в синтезе 2.

Синтез 9 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]\text{PbCl}_4$ (далее в тексте - $(\text{C}_4)\text{DAPbCl}_4$): методика проведения синтеза аналогична описанной в синтезе 3, при этом вместо бутандиамина-1,4 использовали гександиамин-1,6 (0,83 г; 7,19 ммоль).

Синтез 10 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_3]\text{PbI}_4$ (далее в тексте - $(\text{C}_7)\text{DAPbI}_4$): иодид свинца PbI_2 (2,00 г; 4,34 ммоль) растворили в 9 мл иодоводородной кислоты, отдельно гептандиамин-1,7 (0,56 г; 4,34 ммоль) растворили в 9 мл иодоводородной кислоты. Затем полученные растворы смешали, после чего в течение нескольких минут выпал жёлто-оранжевый осадок. Дальнейшие действия аналогичны описанным в синтезе 1.

Синтез 11 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_3]\text{PbBr}_4$ (далее в тексте - $(\text{C}_7)\text{DAPbBr}_4$): бромид свинца PbBr_2 (2,00 г; 5,45 ммоль) растворили в 9 мл бромоводородной кислоты, отдельно гептандиамин-1,7 (0,71 г; 5,45 ммоль) растворили в 9 мл бромоводородной кислоты. Затем полученные растворы смешали, после чего в течение нескольких минут выпал белый осадок. Дальнейшие действия аналогичны описанным в синтезе 2.

Синтез 12 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_3]\text{PbCl}_4$ (далее в тексте - $(\text{C}_7)\text{DAPbCl}_4$): методика проведения синтеза аналогична описанной в синтезе 3, при этом вместо бутандиамина-1,4 использовали гептандиамин-1,7 (0,94 г; 7,19 ммоль).

Синтез 13 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_3]\text{PbI}_4$ (далее в тексте - $(\text{C}_8)\text{DAPbI}_4$): иодид свинца PbI_2 (2,00 г; 4,34 ммоль) растворили в 9 мл иодоводородной кислоты, отдельно октандиамин-1,8 (0,62 г; 4,34 ммоль) растворили в 9 мл иодоводородной кислоты. Затем полученные растворы смешали, после чего в течение нескольких минут выпал жёлто-оранжевый осадок. Дальнейшие действия аналогичны описанным в синтезе 1.

Синтез 14 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_3]\text{PbBr}_4$ (далее в тексте - $(\text{C}_8)\text{DAPbBr}_4$): бромид свинца PbBr_2 (2,00 г; 5,45 ммоль) растворили в 9 мл бромоводородной кислоты, отдельно октандиамин-1,8 (0,78 г; 5,45 ммоль) растворили в 9 мл бромоводородной кислоты. Затем полученные растворы смешали, после чего в течение нескольких минут выпал белый осадок. Дальнейшие действия аналогичны описанным в синтезе 2.

Синтез 15 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_3]\text{PbCl}_4$ (далее в тексте - $(\text{C}_8)\text{DAPbCl}_4$): в толстостенный стеклянный сосуд объемом 75 мл с завинчивающейся тefлоновой пробкой и тefлоновым магнитным якорем поместили хлорид свинца PbCl_2 (2,00 г; 7,19 ммоль), добавили 47 мл соляной кислоты, затем добавили отдельно полученный раствор октандиамина-1,8 (1,04 г; 7,19 ммоль) в 9 мл соляной кислоты. Сосуд с реакционной смесью закрыли завинчивающейся тefлоновой пробкой, снабженной уплотнительным кольцом, поместили на водяную баню с магнитной мешалкой и при температуре около 95°C перемешивали до полного растворения хлорида свинца. Полученный прозрачный раствор охладили до комнатной температуры. В процессе охлаждения образовался «воздушный» мелкокристаллический осадок. Полученный осадок был отфильтрован на пористом стеклянном фильтре, промыт один раз 2 мл охлажденной ($2-4^\circ\text{C}$) соляной кислотой, затем промыт три раза ацетоном (5 мл на один раз) и в конце высушен в вакуумном сушильном шкафу при $50^\circ\text{C}/10$ мбар.

2.3 Методы характеристики объектов исследования

Для части объектов исследования (см. Таблица 1) данные о кристаллической решетке были получены ранее другими исследовательскими группами. Поэтому для подтверждения фазового состава этих гибридных перовскитов применялся метод порошковой рентгеновской дифракции. Порошковые дифрактограммы регистрировались на дифрактометре Colibri (Буревестник, Россия). Исследование проводилось с использованием медной рентгеновской трубки при силе тока 10 мА и напряжении 40 кВ (CuK_α излучение 1,5406 Å), спаренной с детектором в геометрии Брэгга-Брентано (2θ) в оптической схеме без монохроматора с радиусом гониометра 150 мм. Для исключения профилей K_β -линии использован Ni-фильтр. Детектировалось отраженное излучение линейным детектором Mythen2. Съемка производилась в интервале углов 2θ от 5° до 80° . Шаг съемки составлял $0,01875^\circ$, время накопления - 78 с на шаг. Уточнение фаз было проведено методом Ритвельда с использованием программного пакета TOPAS 4.2 [43].

Структуры элементарных ячеек образцов гибридных кристаллов при различных температурах (100 и 323 К) устанавливалась методом монокристаллической рентгеновской дифракции (MXRD) на дифрактометре Bruker Карра Арех II с графит-монохроматизированным MoK_α излучением. Обработку данных и коррекцию поглощения проводили с использованием оригинального программного обеспечения.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на приборе Thermal Analysis System DSC 3 METTLER TOLEDO. Образцы в форме поликристаллического порошка массой 30-50 мг помещали в алюминиевые тигли объемом 40 мкл, которые исследовали в диапазоне температур от -90°C до 150°C в атмосфере аргона при скорости нагрева/охлаждения 7°C мин $^{-1}$.

Оптические свойства исследуемых образцов исследовались методом спектроскопии диффузного отражения. Спектры диффузного отражения в форме $A(\lambda)=1-R(\lambda)$, где A – коэффициент поглощения, R – коэффициент отражения, λ – длина волны излучения, регистрировались в спектральном диапазоне от 250 до 800 нм при комнатной температуре с помощью УФ-Вид-БИК спектрофотометра PerkinElmer Lambda 950 (Великобритания), укомплектованного интегрирующей сферой 150 мм. В качестве эталона сравнения использовался спектралон.

Спектры низкотемпературной фотолюминесценции и спектры возбуждения люминесценции регистрировались в спектральном диапазоне 250-800 нм с помощью спектрофлуориметра FL 8500 PerkinElmer при температуре 77 К с использованием низкотемпературного держателя ячеек PerkinElmer.

Зарядовые состояния, в которых присутствуют элементы в гибридных перовскитах различного состава, а также потолок валентной зоны и работа выхода исследовались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) с использованием спектрометра SPECS (Германия) с использованием излучения MgK_{α} ($h\nu = 1253.6$ эВ, 150 Вт). Шкала энергий связи была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней золота и меди: $Au4f_{7/2}$ - 84.0 эВ и $Cu2p_{3/2}$ - 932.67 эВ. Давление остаточных газов в ходе измерений не превышало 8×10^{-9} мбар. Образцы наносились на стандартный держатель, используя двухсторонний проводящий медный скотч (Scotch 3M©). В качестве внутреннего стандарта для калибровки фотоэлектронных пиков использовалась линия $Pb4f$ (138.8 эВ) от свинца в составе галогенидов [44]. Обработка полученной спектральной информации проводилась с использованием программы XPSPeak 4.1.

2.4 Методы численных расчетов и компьютерного моделирования

Моделирование материалов проводится с помощью программного пакета ABINIT 8.6.3 в котором реализован вычислительный подход метода Теории Функционала Плотности (ТФП) с периодическими граничными условиями. В качестве атомного базиса в этом программном пакете используются соответствующие псевдопотенциалы. Исходными кристаллическими структурами для такого моделирования служили экспериментальные данные, полученные методом рентгеновской дифракции. В результате моделирования могут быть получены такие характеристики исследуемой структуры как равновесные геометрии кристаллических структур, их энергии, зонные структуры и плотности электронных состояний, а также спектры оптического поглощения и комбинационного рассеяния и др.

Выводы по второй главе

Проведенные работы позволяют сформулировать следующий основной вывод по главе: оптимизирован способ получения гибридных кристаллов на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{PbX}_4$ ($n=4-8$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В данной главе приведены данные экспериментальной характеристики исследуемых гибридных перовскитов, у которых органический катион представлен углеводородной цепочкой различной протяженности с двумя аминогруппами на концах, а анион – галогенами, хлором, бромом или иодом (далее – объекты исследования), а также результаты их квантовохимического моделирования.

3.1 Кристаллическая структура гибридных соединений на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{PbX}_4$ ($n=4-8$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

3.1.1 Рентгенофазовый анализ

Выше было показано (см. Таблица 1), что для части исследуемых гибридных перовскитов кристаллические структуры были исследованы ранее. Поэтому для подтверждения сформированности целевой фазы данных гибридных перовскитов и их фазовой однородности использовался метод порошковой рентгеновской дифракции. На **Рисунок 4-Рисунок 18** приведены экспериментальные дифрактограммы этих гибридных перовскитов в сравнении

рассчитанными дифрактограммами, полученными из известных структур [59]. Данные элементарных ячеек для этого брались из открытой кристаллографической базы данных [45].

Видно отличное соответствие рассчитанных дифрактограмм с экспериментальными для всех рассмотренных образцов. То есть можно констатировать, что во всех случаях произошло формирование кристаллов гибридных перовскитов, элементарные ячейки которых идентичны описанным ранее.

Для кристаллов $(C_7)DAPbBr_4$, для которых структура не была установлена ни ранее, ни в настоящем исследовании из-за невозможности вырастить их в форме монокристалла порошковая дифрактограмма все равно является достаточно характерной и позволяет утверждать о том, что данные кристаллы формируются двумерными.

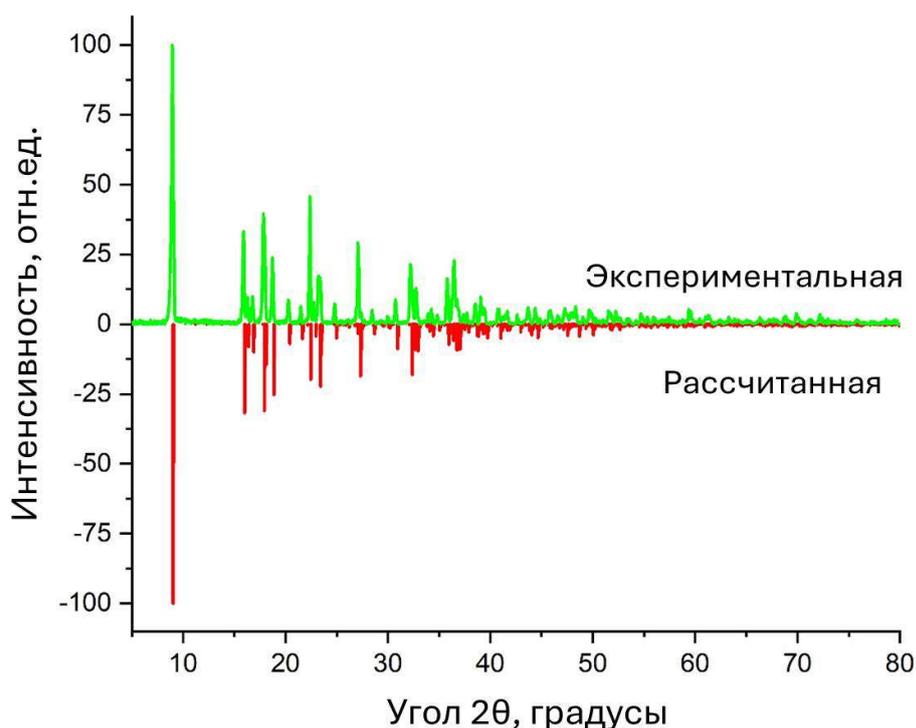


Рисунок 4. Порошковая дифрактограмма гибридного кристалла $(C_4)DAPbCl_4$ (зеленая линия сверху) в сравнении с рассчитанной на основе известной структуры (CCDC # 1501643, красная линия внизу).

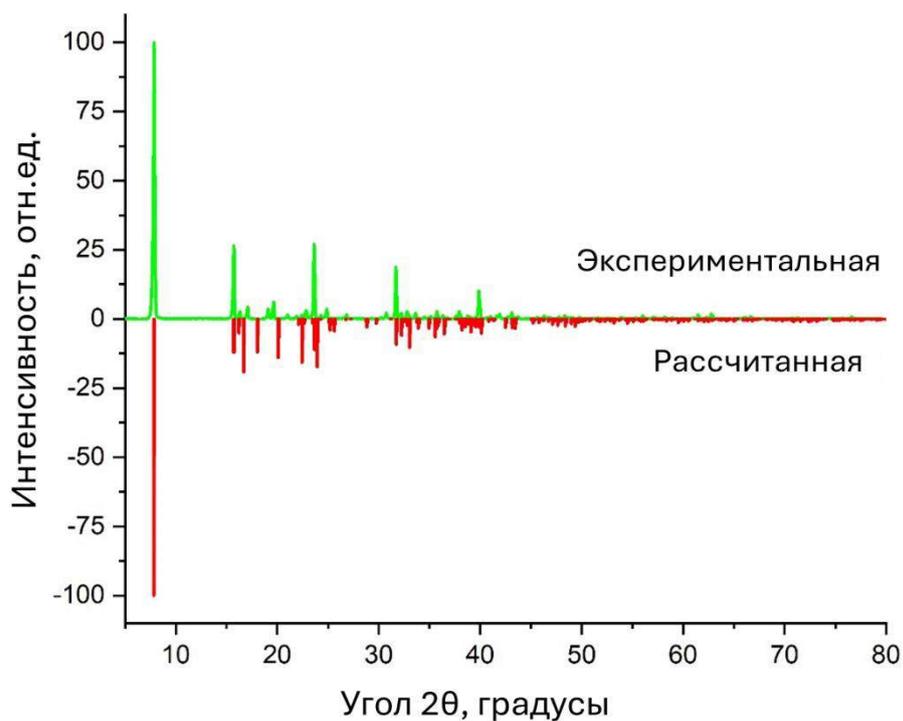


Рисунок 5. Порошковая дифрактограмма гибридного кристалла $(C_5)DAPbCl_4$ (зеленая линия сверху) в сравнении с рассчитанной на основе установленной в настоящем исследовании структуры (см. раздел 3.1.2, красная линия внизу).

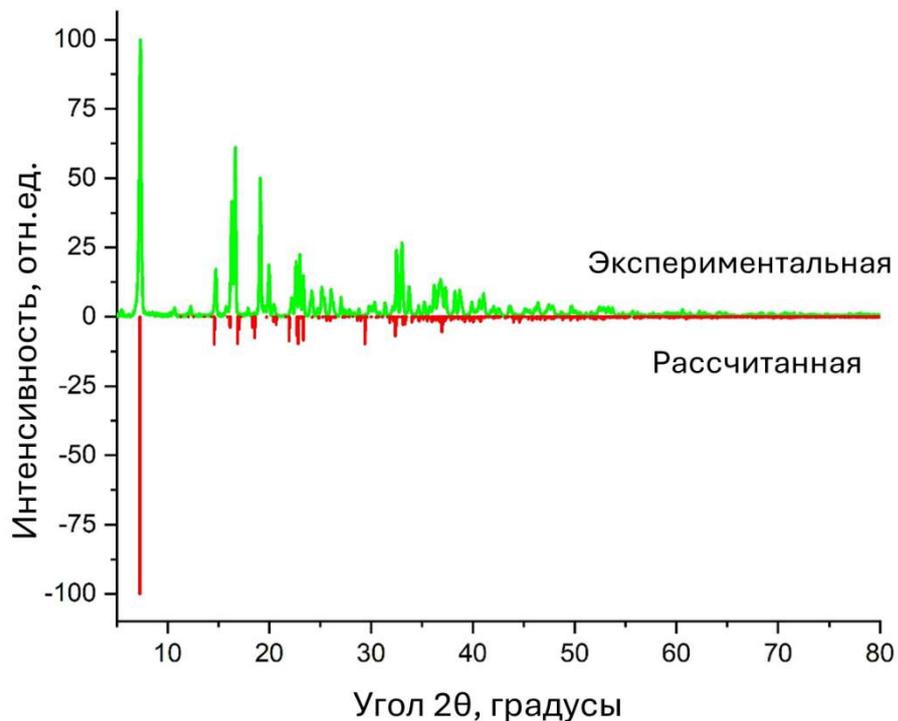


Рисунок 6. Порошковая дифрактограмма гибридного кристалла $(C_6)DAPbCl_4$ (зеленая линия сверху) в сравнении с рассчитанной на основе установленной в настоящем исследовании структуры (см. раздел 3.1.2, красная линия внизу).

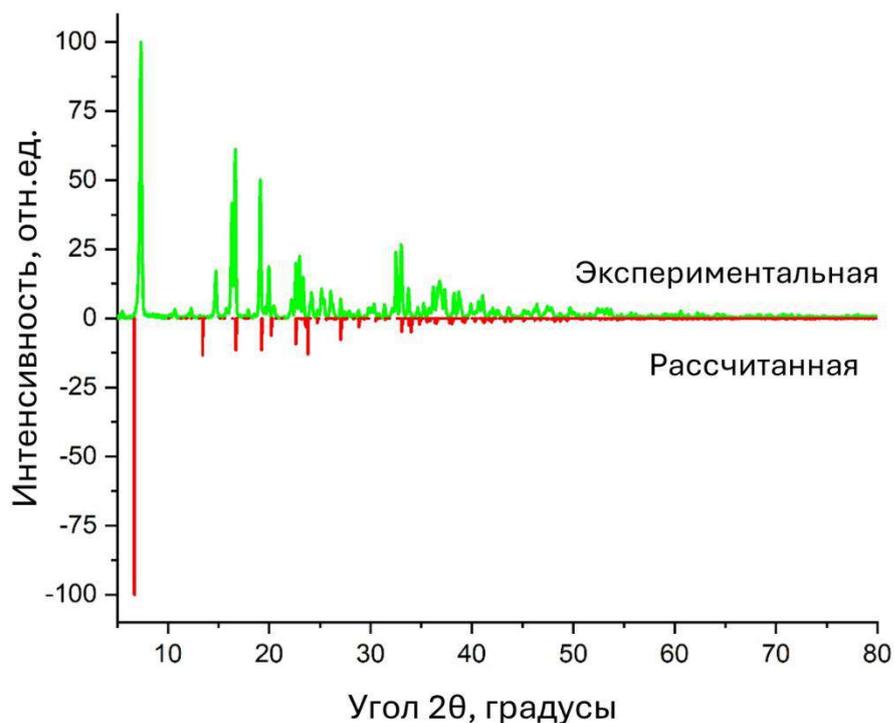


Рисунок 7. Порошковая дифрактограмма гибридного кристалла $(C_7)DAPbCl_4$ (зеленая линия сверху) в сравнении с рассчитанной на основе установленной в настоящем исследовании структуры (см. раздел 3.1.2, красная линия внизу).

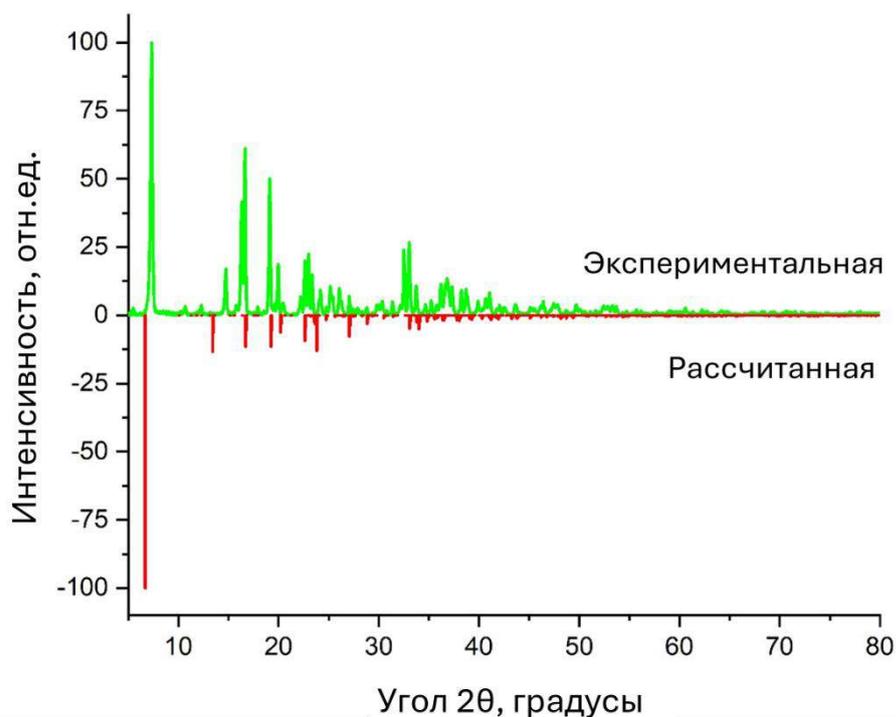


Рисунок 8. Порошковая дифрактограмма гибридного кристалла $(C_8)DAPbCl_4$ (зеленая линия сверху) в сравнении с рассчитанной на основе установленной в настоящем исследовании структуры (см. раздел 3.1.2, красная линия внизу).

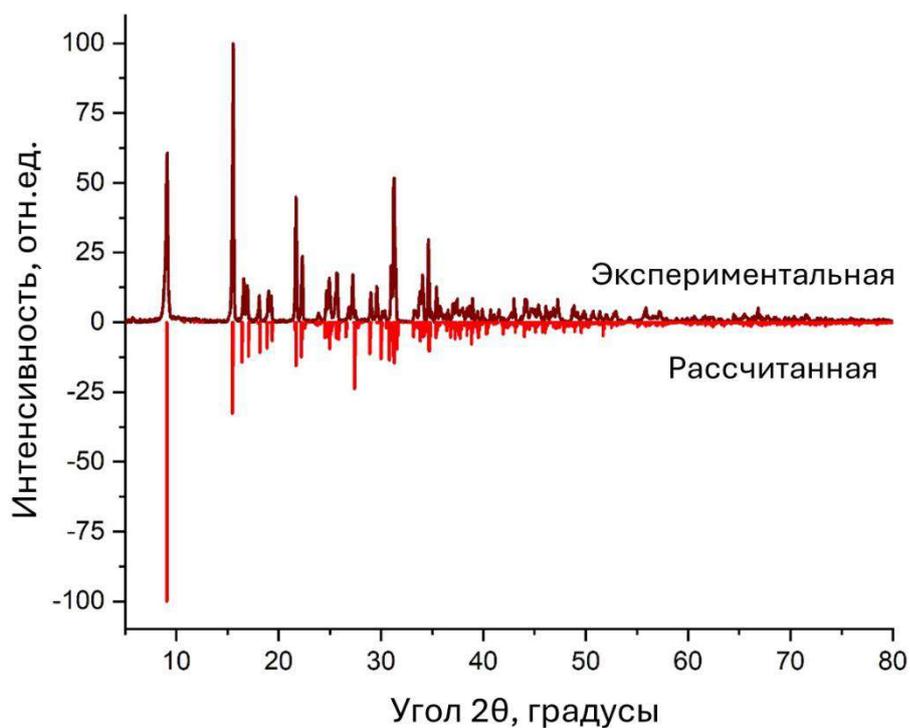


Рисунок 9. Порошковая дифрактограмма гибридного кристалла $(C_4)DAPbBr_4$ (темно-красная линия сверху) в сравнении с рассчитанной на основе известной структуры (CCDC # 1545802, красная линия внизу).

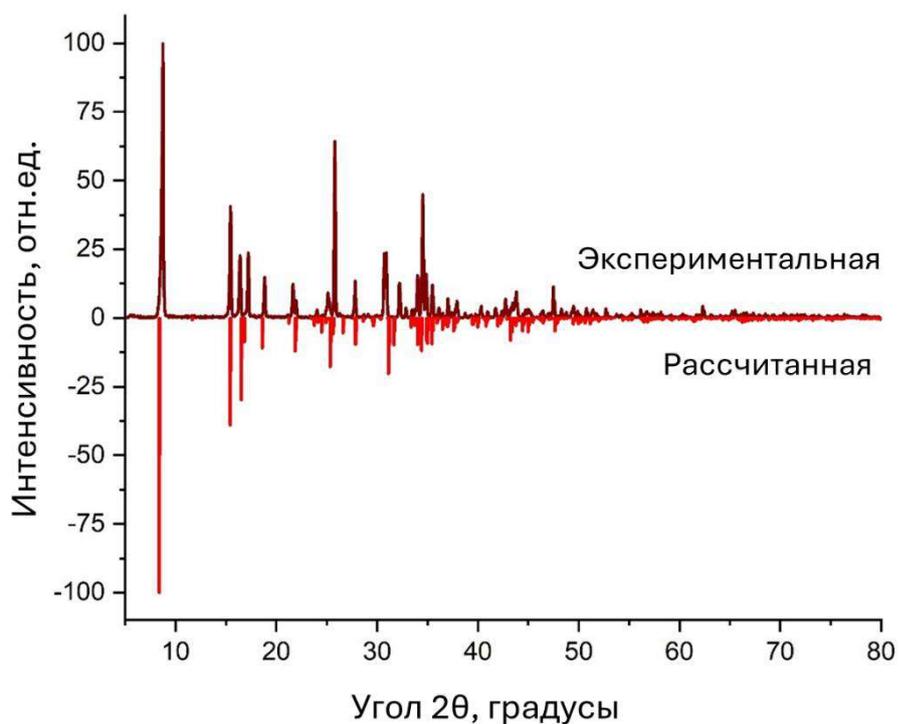


Рисунок 10. Порошковая дифрактограмма гибридного кристалла $(C_5)DAPbBr_4$ (темно-красная линия сверху) в сравнении с рассчитанной на основе установленной в настоящем исследовании структуры (см. раздел 3.1.2, красная линия внизу).

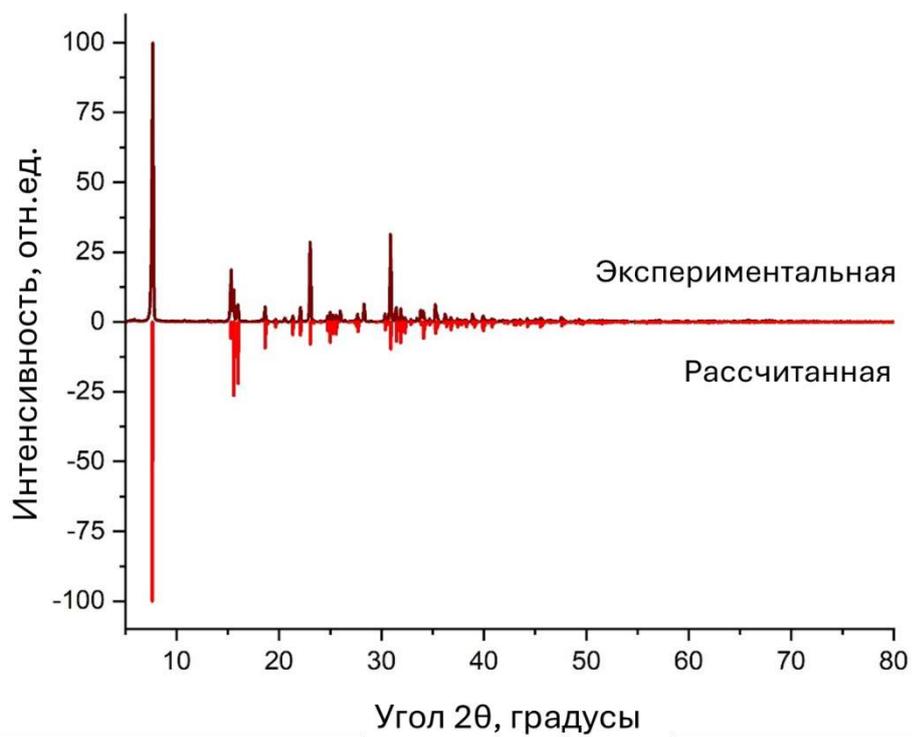


Рисунок 11. Порошковая дифрактограмма гибридного кристалла $(C_6)DAPbBr_4$ (темно-красная линия сверху) в сравнении с рассчитанной на основе известной структуры (CCDC # 7203880, красная линия внизу).

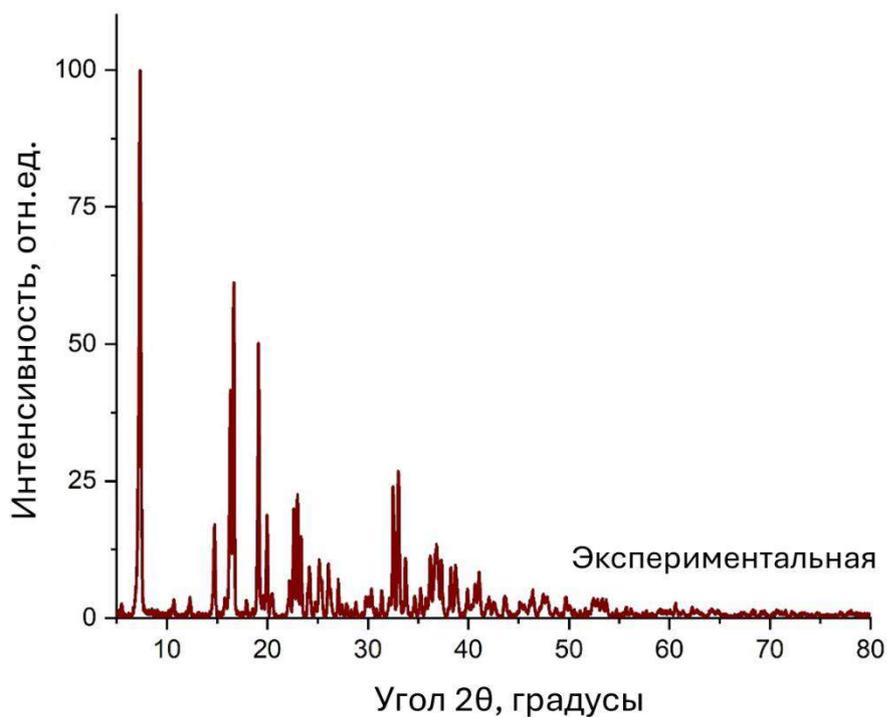


Рисунок 12. Порошковая дифрактограмма гибридного кристалла $(C_7)DAPbBr_4$.

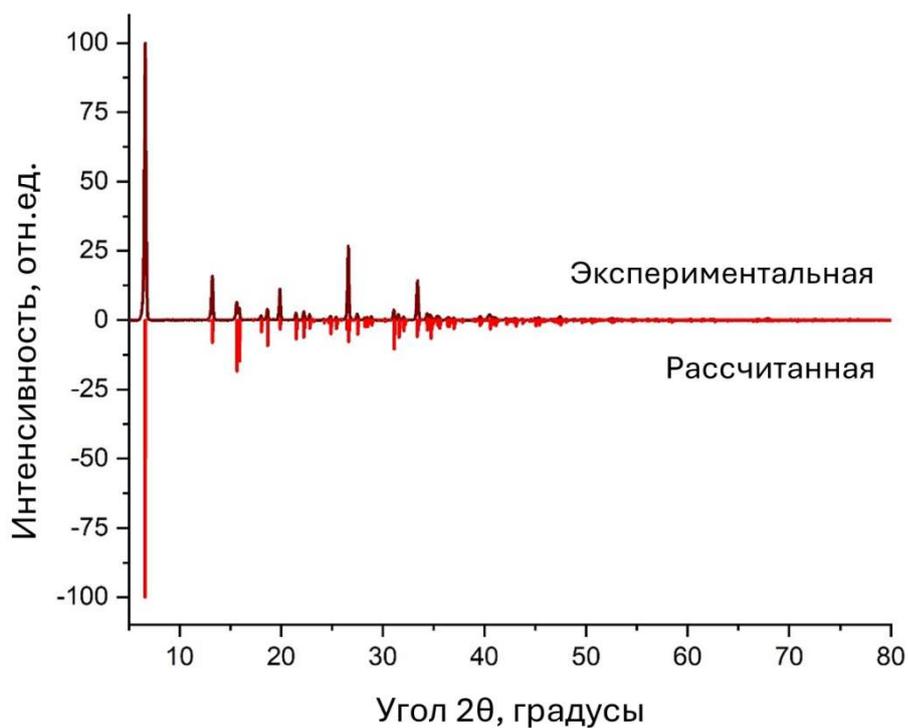


Рисунок 13. Порошковая дифрактограмма гибридного кристалла $(C_8)DAPbI_4$ (темно-красная линия сверху) в сравнении с рассчитанной на основе известной структуры (CCDC # 1545806, красная линия внизу).

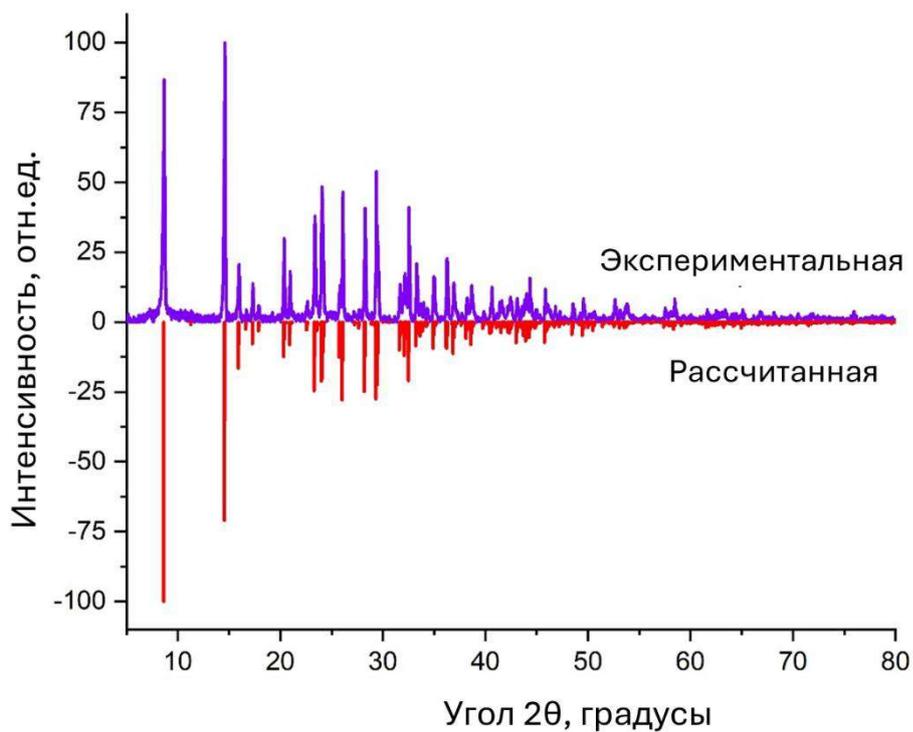


Рисунок 14. Порошковая дифрактограмма гибридного кристалла $(C_4)DAPbI_4$ (фиолетовая линия сверху) в сравнении с рассчитанной на основе известной структуры (CCDC # 7207475, красная линия внизу).

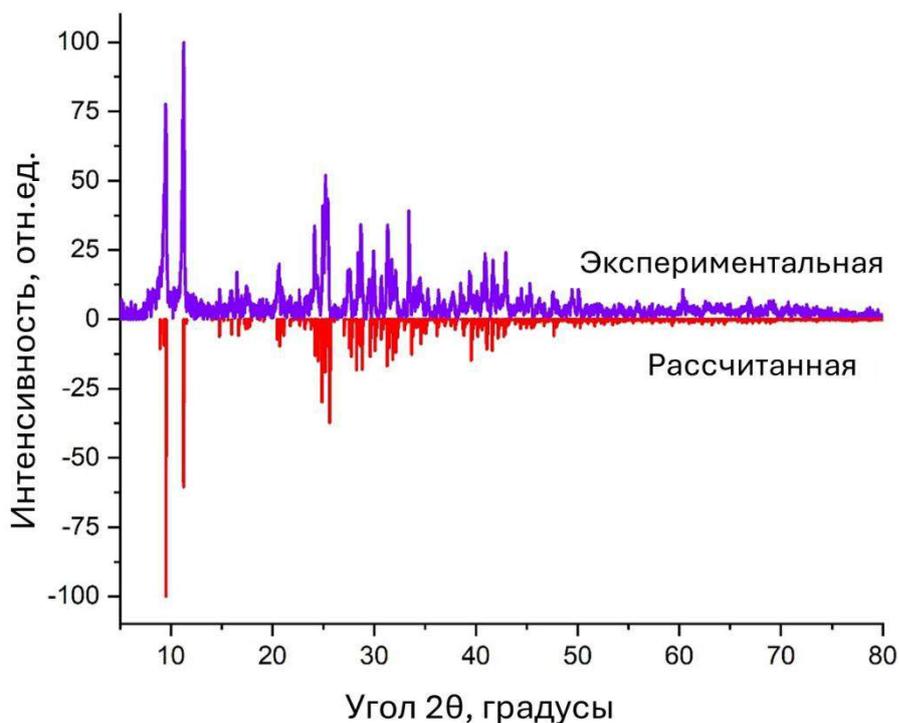


Рисунок 15. Порошковая дифрактограмма гибридного кристалла $(C_5)DAPbI_4$ (фиолетовая линия сверху) в сравнении с рассчитанной на основе известной структуры ([36], красная линия внизу).

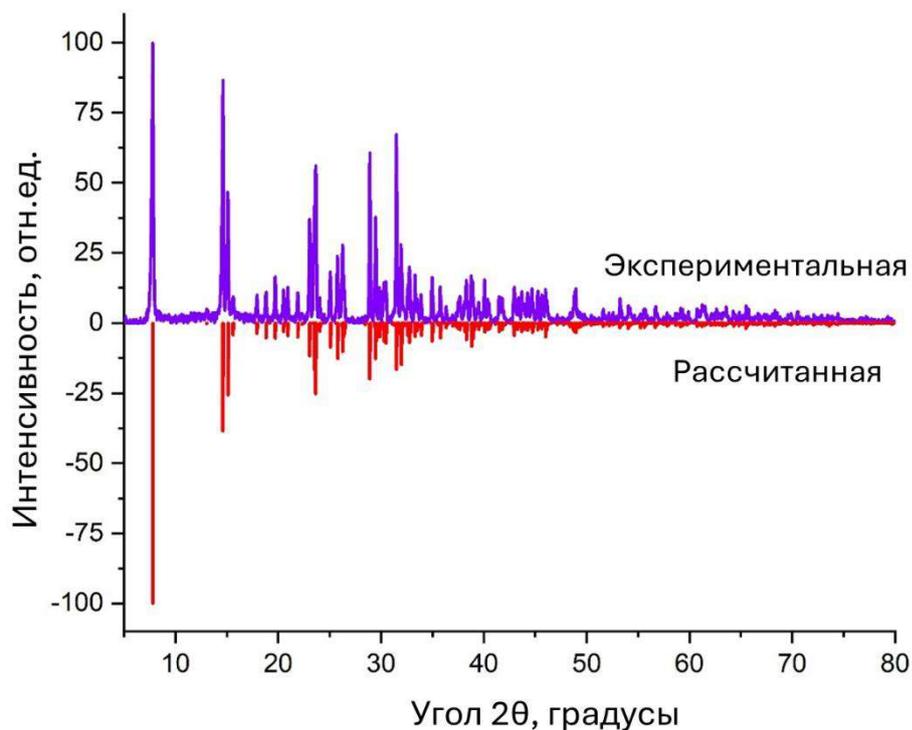


Рисунок 16. Порошковая дифрактограмма гибридного кристалла $(C_6)DAPbI_4$ (фиолетовая линия сверху) в сравнении с рассчитанной на основе известной структуры (CCDC # 7203879, красная линия внизу).

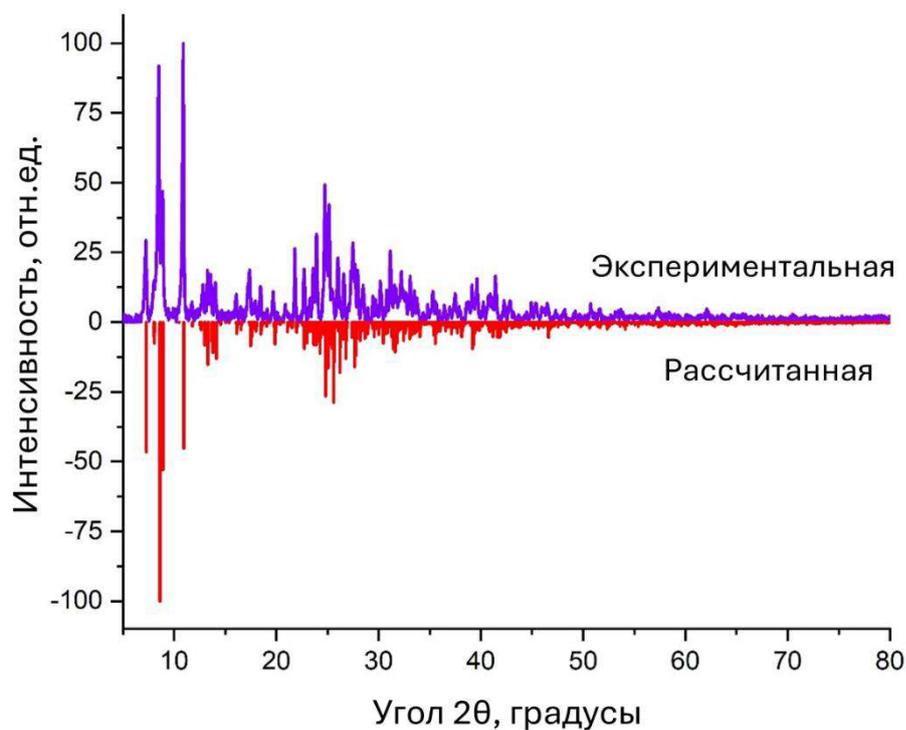


Рисунок 17. Порошковая дифрактограмма гибридного кристалла $(C_7)DAPbI_4$ (фиолетовая линия сверху) в сравнении с рассчитанной на основе известной структуры (CCDC # 7207476, красная линия внизу).

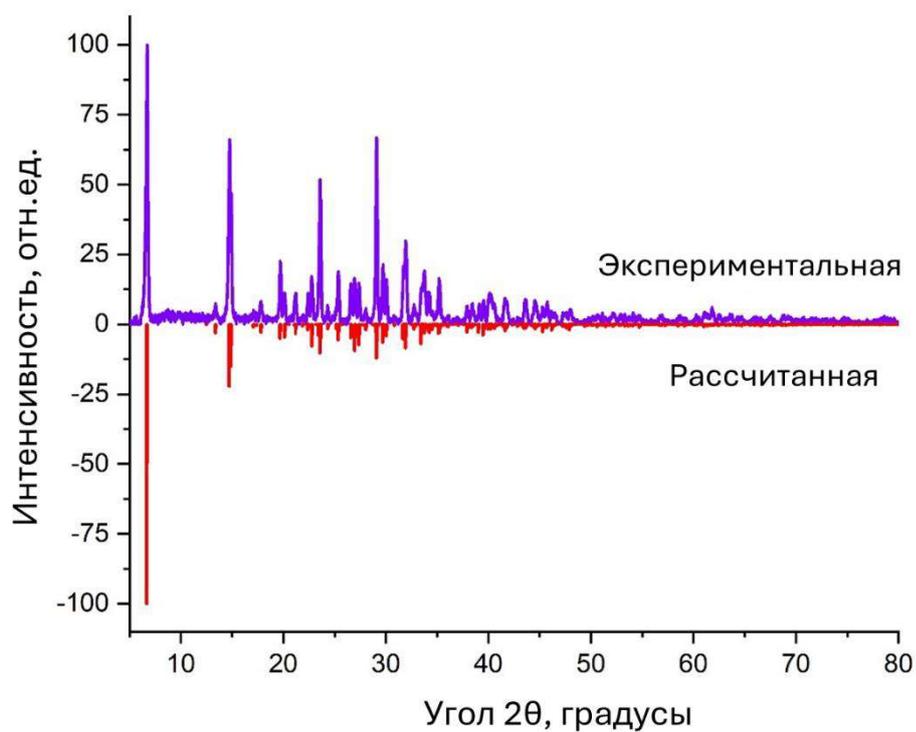


Рисунок 18. Порошковая дифрактограмма гибридного кристалла $(C_8)DAPbI_4$ (фиолетовая линия сверху) в сравнении с рассчитанной на основе известной структуры (CCDC # 7207477, красная линия внизу).

3.1.2 Рентгеноструктурный анализ

Для тех образцов гибридных кристаллических структур, для которых структуры не были ранее описаны, был применен метод рентгеноструктурного анализа. На **Рисунок 19-Рисунок 23** представлены элементарные ячейки новых структур, впервые описанных в настоящем исследовании [50], [56], [59].

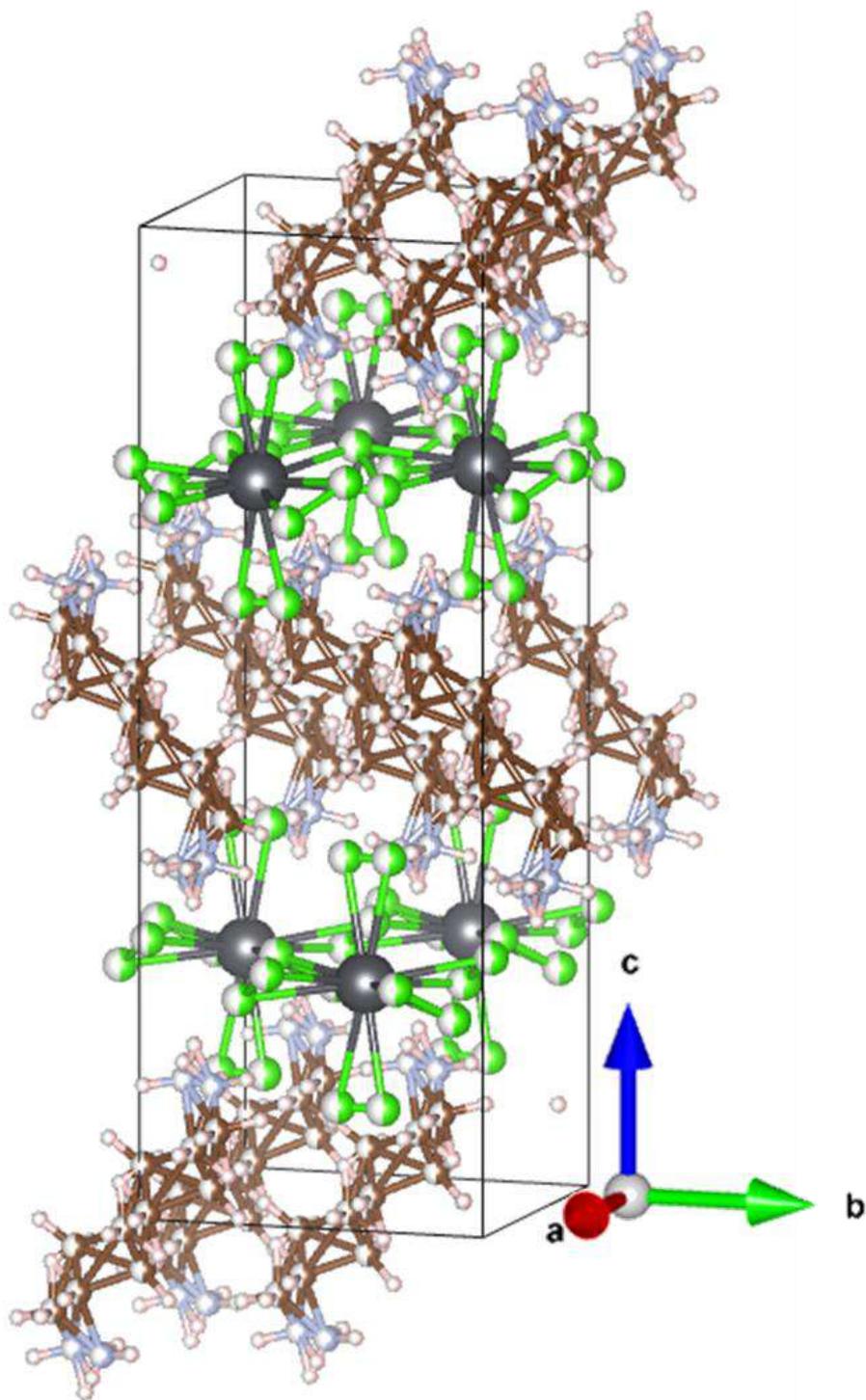


Рисунок 19. Шаростержневая модель элементарной ячейки гибридного кристалла (C₅)DAPbCl₄: серые шары – атомы свинца, зеленые – атомы хлора, коричневые – углерода, светло-серые – азота, светло-коричневые – водорода.

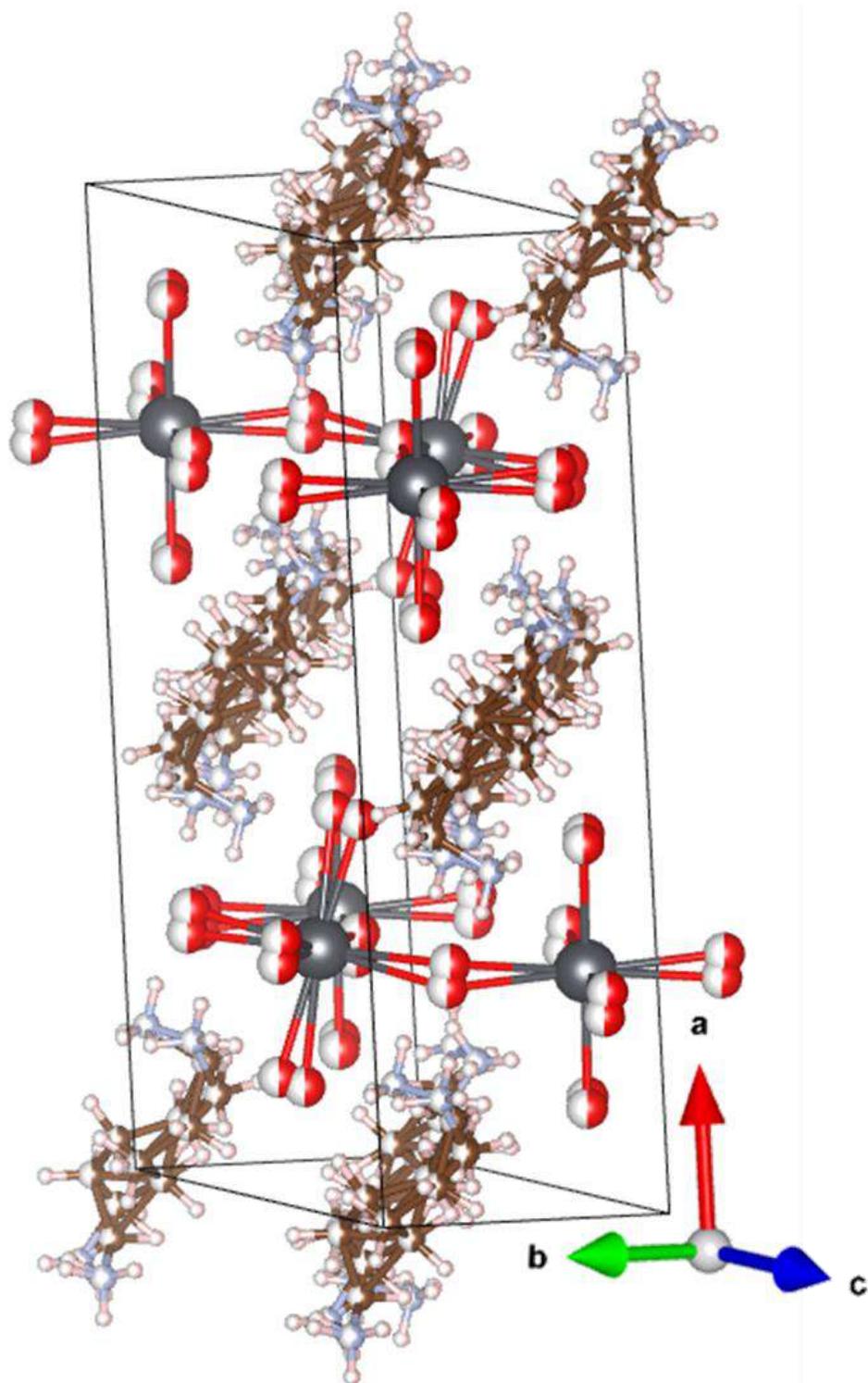


Рисунок 20. Шаростержневая модель элементарной ячейки гибридного кристалла $(C_5)DAPbBr_4$: серые шары – атомы свинца, красные – атомы брома, коричневые – углерода, светло-серые – азота, светло-коричневые – водорода.

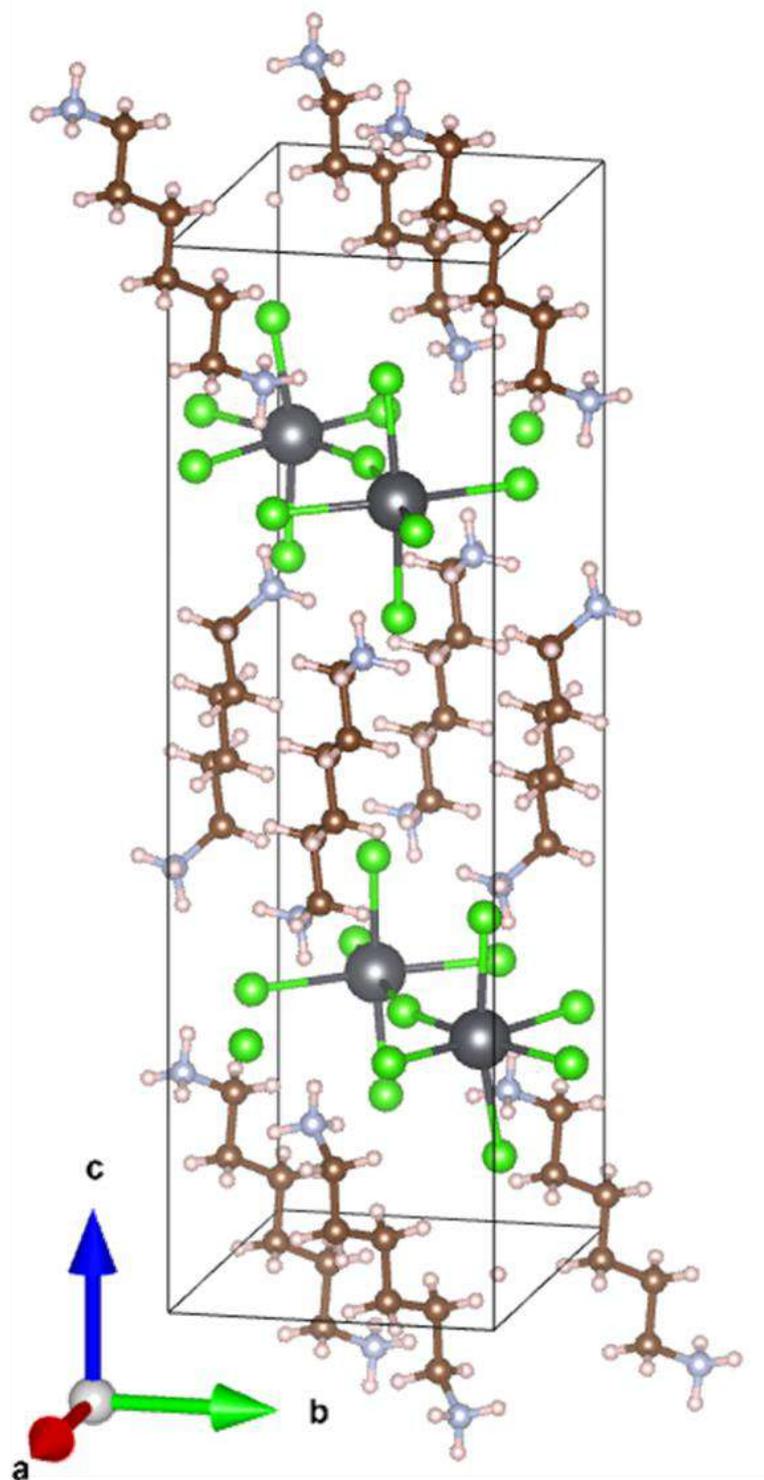


Рисунок 21. Шаростержневая модель элементарной ячейки гибридного кристалла $(C_6)DAPbCl_4$: серые шары – атомы свинца, зеленые – атомы хлора, коричневые – углерода, светло-серые – азота, светло-коричневые – водорода.

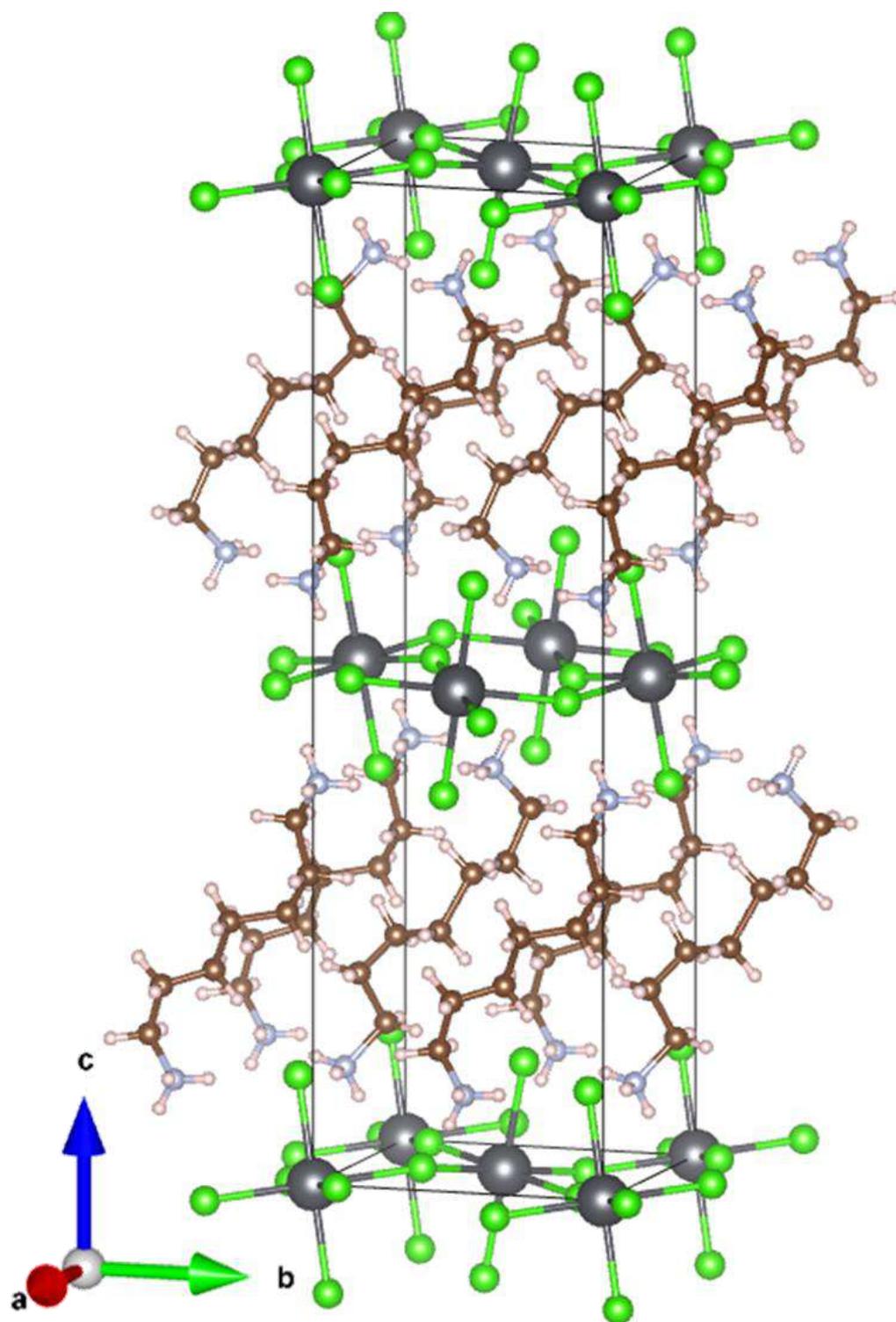


Рисунок 22. Шаростержневая модель элементарной ячейки гибридного кристалла (C₇)DAPbCl₄: серые шары – атомы свинца, зеленые – атомы хлора, коричневые – углерода, светло-серые – азота, светло-коричневые – водорода.

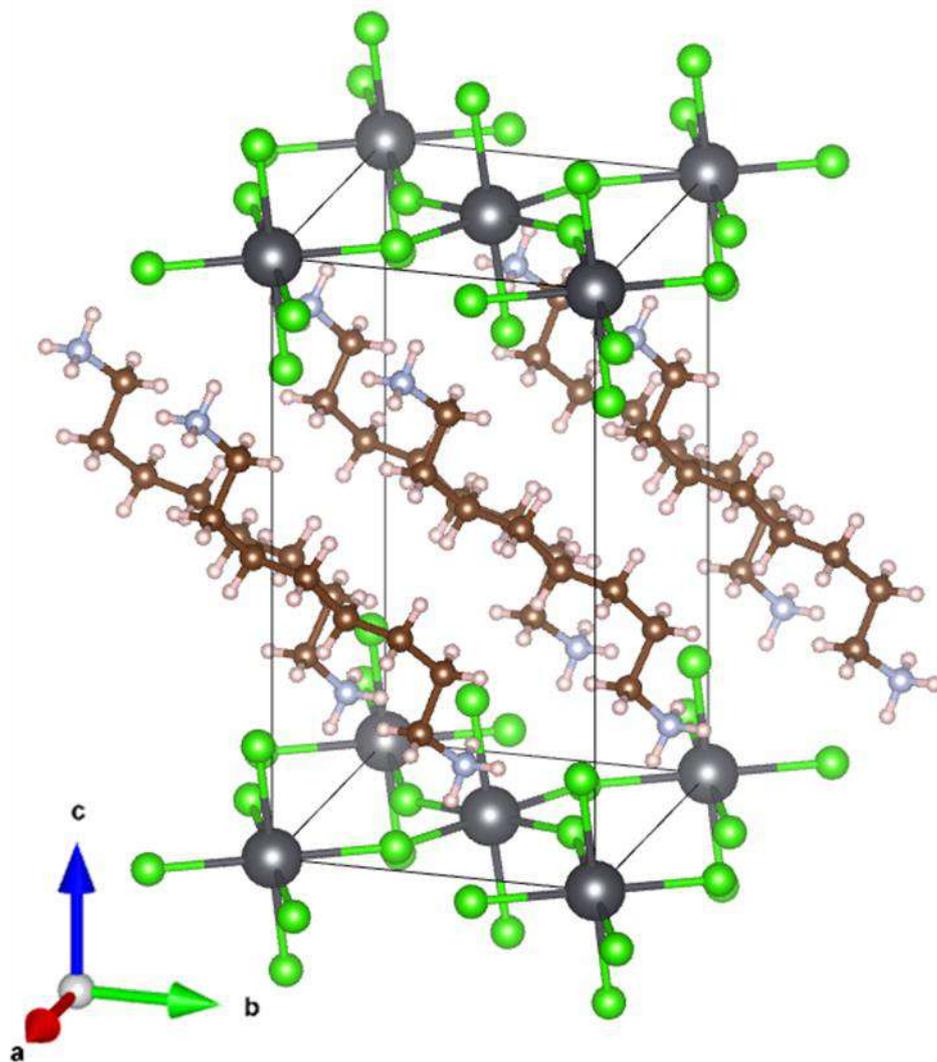


Рисунок 23. Шаростержневая модель элементарной ячейки гибридного кристалла $(C_8)DAPbCl_4$: серые шары – атомы свинца, зеленые – атомы хлора, коричневые – углерода, светло-серые – азота, светло-коричневые – водорода.

Полученные данные свидетельствуют, что все гибридные кристаллы являются двумерными с плоскостями из октаэдров $PbHal_6$, между которыми располагаются молекулы диаминов, ориентированные NH_3 -группами в сторону неорганических плоскостей.

3.1.3 Анализ зависимости структуры гибридных соединений на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{PbX}_4$ от длины органической цепи и галогена

Известные из литературы и полученные в ходе настоящего исследования данные о структуре элементарных ячеек гибридных кристаллов различного состава позволяют провести анализ, как галоген и длина органического катиона влияют на различные структурные параметры. На Рисунок 24-Рисунок 28 приведены изображения всех исследуемых кристаллических структур, для которых были получены данные о структуре элементарных ячеек.

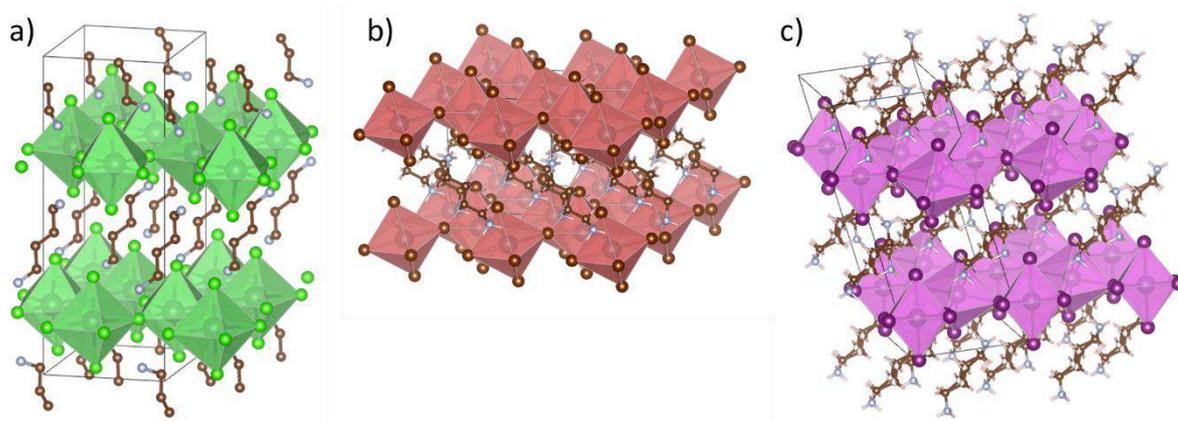


Рисунок 24. Шаростержневые модели гибридных кристаллов $(\text{C}_4)\text{DAPbX}_4$: X=Cl (a), X=Br (b), X=I (c).

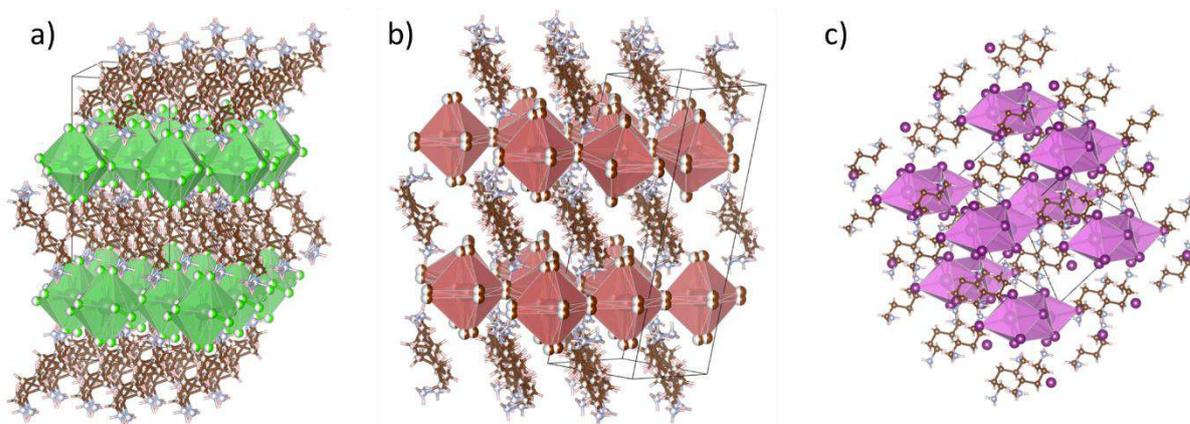


Рисунок 25. Шаростержневые модели гибридных кристаллов $(\text{C}_5)\text{DAPbX}_4$: X=Cl (a), X=Br (b), X=I (c).

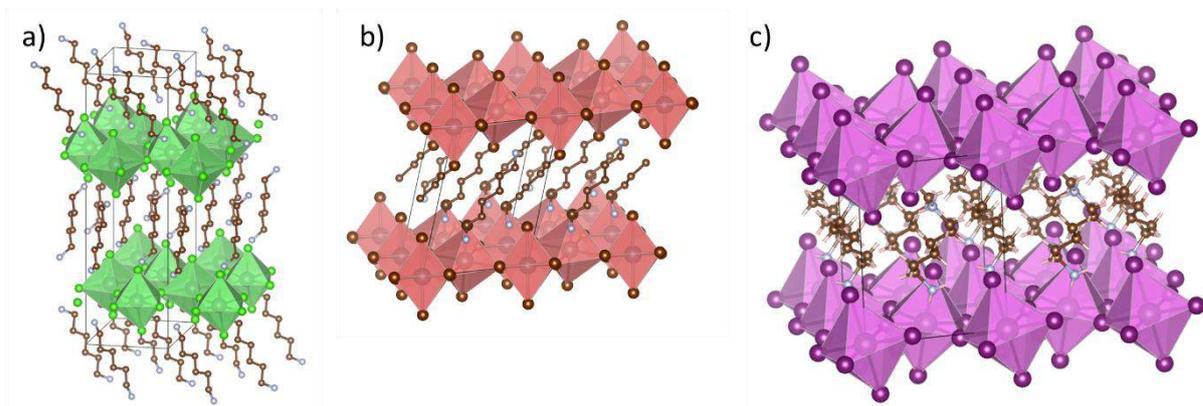


Рисунок 26. Шаростержневые модели гибридных кристаллов $(C_6)DAPbX_4$: X=Cl (a), X=Br (b), X=I (c).

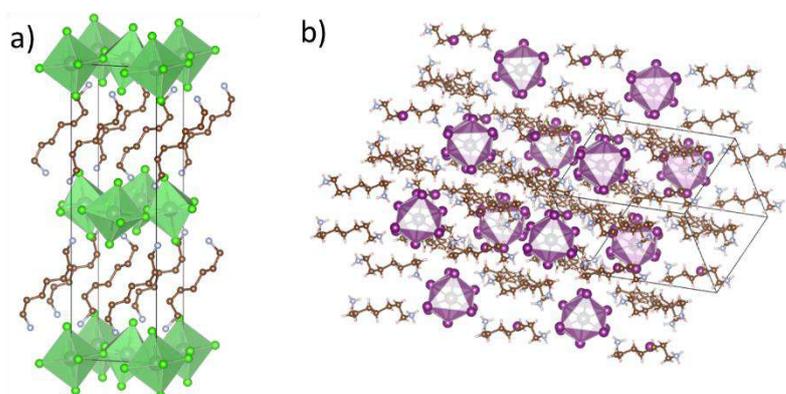


Рисунок 27. Шаростержневые модели гибридных кристаллов $(C_7)DAPbX_4$: X=Cl (a), X=I (b).

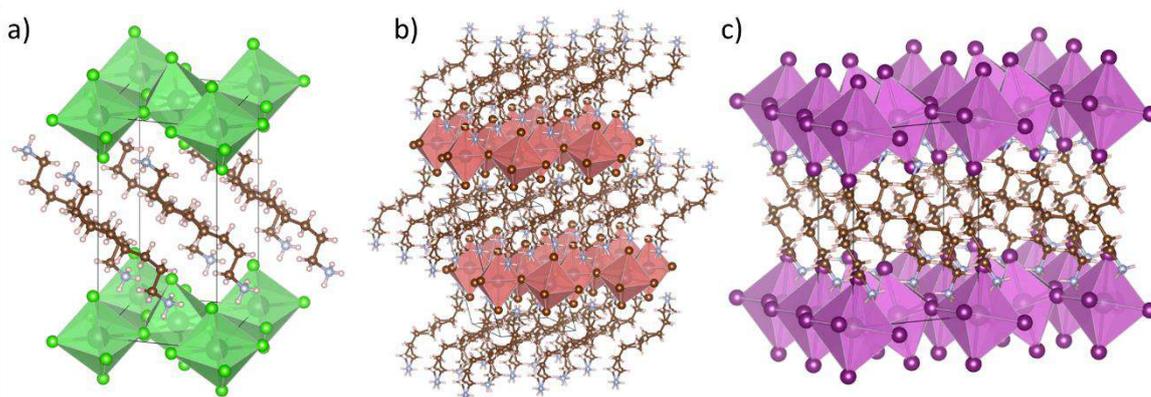


Рисунок 28. Шаростержневые модели гибридных кристаллов $(C_8)DAPbX_4$: X=Cl (a), X=Br (b), X=I (c).

Видно, что во всех случаях происходит формирование двумерных кристаллов за исключением $(C_5)DAPbI_4$ (формируется одномерная структура) и $(C_7)DAPbI_4$ (формируется нульмерная структура). Таким образом галоген и

четность углеродного скелета алкандиамина в структуре гибридных кристаллов определяют его размерность [59].

Расстояние между плоскостями, образованными атомами свинца неорганических октаэдров может быть измерено по положению главного рефлекса порошковых дифрактограмм. На **Рисунок 29** показано, как изменяется расстояние между неорганическими слоями в зависимости от количества CH_2 -групп в органическом катионе для гибридных кристаллов на основе различных галогенов.

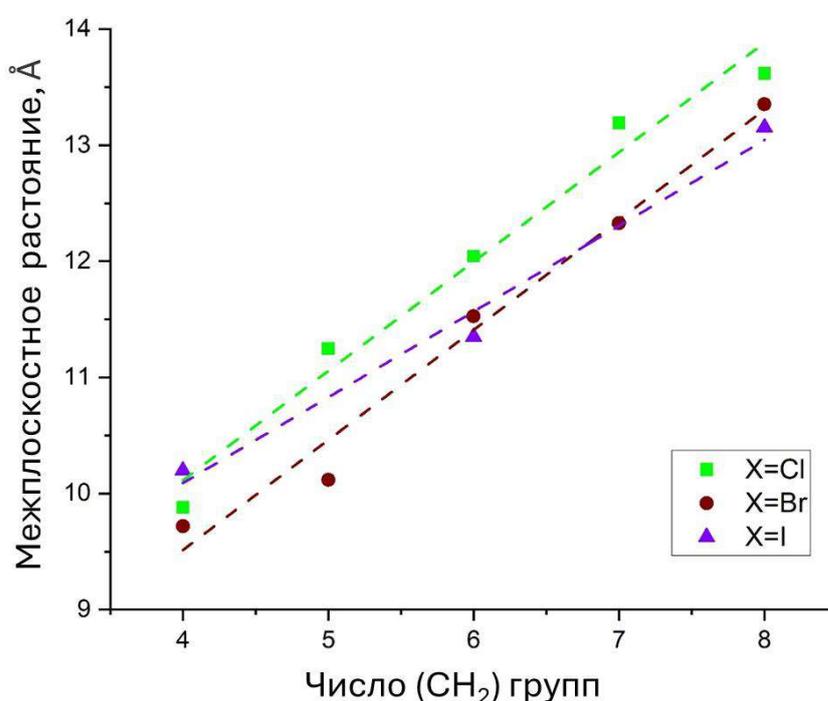


Рисунок 29. Зависимость расстояния между неорганическими слоями от количества мономеров в органическом катионе.

Видно, что по мере увеличения длины углеродного скелета органического катиона наблюдается пропорциональное увеличение расстояния между неорганическими слоями, причем в случае иодидных кристаллов такое увеличение происходит медленнее, чем в случае бромидных или хлоридных структур.

Вообще, структура гибридных кристаллов в значительной степени определяет их оптические и электронные свойства. Поэтому для целей

настоящего исследования важно проанализировать, как тип аниона и длина органического катиона влияет на различные структурные свойства гибридных кристаллов.

В неорганических слоях отдельные октаэдр PbHal_6 могут быть соединены друг с другом общими узлами, общими ребрами или общими гранями. Также слои неорганических октаэдров могут располагаться параллельно друг над другом без смещения, формируя структуры Диона-Якобсона (DJ), как показано на **Рисунок 30а**, а могут быть сдвинуты на $\frac{1}{2}$ ширины октаэдра, формируя структуры Руддельсдена-Поппера (RP), как показано на **Рисунок 30б**.

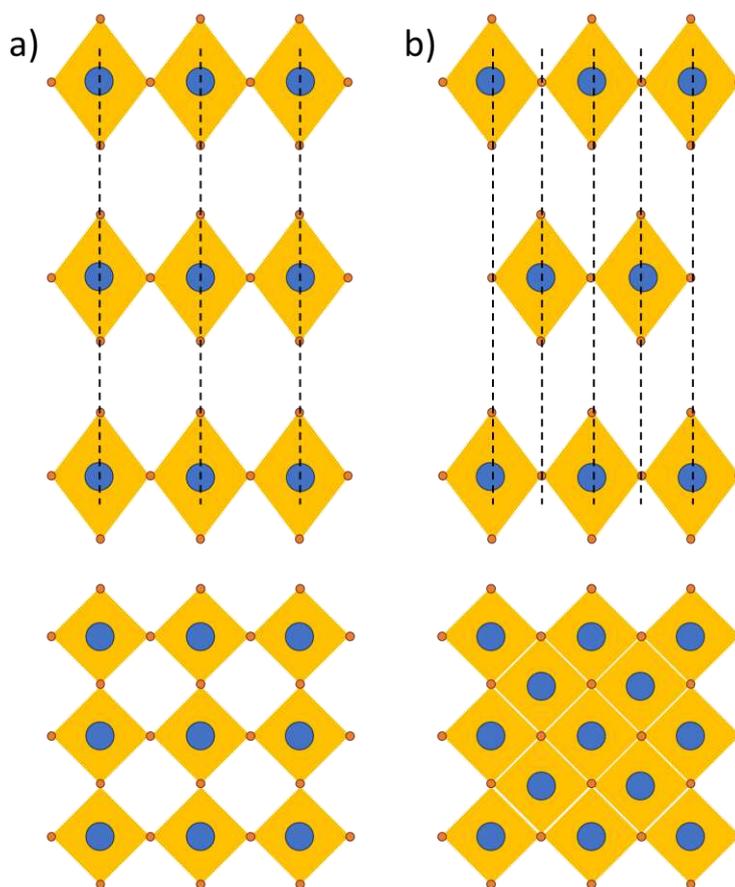


Рисунок 30. Варианты расположения слоев неорганических октаэдров друг относительно друга.

Если проанализировать структуры гибридных соединений на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3]\text{PbX}_4$ в зависимости от длины органической цепи и галогена можно сделать вывод, что всех двумерных кристаллах октаэдры соединены общими

узлами. В нульмерном кристалле $(C_7)DAPbI_4$ три октаэдра соединены общими гранями, образуя при этом изолированный тример. В одномерном кристалле $(C_5)DAPbI_4$ присутствуют два типа соединения октаэдров: три октаэдра соединены общими гранями, образуя при этом тримеры, которые соединены между собой общими ребрами в бесконечную ленту.

В Таблица 2 показано, как галоген и длина органического катиона влияет на смещение слоев неорганических октаэдров друг относительно друга. Видно, что четность углеродного скелета алкандиаминов в хлоридных, бромидных и иодидных кристаллах проявляется по-разному. Если для иодидных это проявляется в изменении размерности (как было описано выше), то в хлоридных и бромидных это проявляется в смещении неорганических слоев друг относительно друга: для четных органических катионов слои расположены друг над другом без смещения, формируя структур DJ (как на Рисунок 30а), а для нечетных – сдвинуты на половину латерального размера октаэдра, формируя структуру RP (как на Рисунок 30b) [59].

Таблица 2. Смещение неорганических слоев друг относительно друга в структуре гибридных соединений на основе галогенидов свинца типа $(C_n)DAPbX_4$ ($X=Cl, Br, I$).

Состав	Смещение октаэдров соседнего слоя		
	X=Cl	X=Br	X=I
$(C_4)DAPbX_4$	DJ (0;0)	DJ (0;0)	RP ($1/2;1/2$)
$(C_5)DAPbX_4$	RP ($1/2;1/2$)	RP ($1/2;1/2$)	-
$(C_6)DAPbX_4$	DJ (0;0)	DJ (0;0)	DJ (0;0)
$(C_7)DAPbX_4$	RP ($1/2;1/2$)	???	-
$(C_8)DAPbX_4$	DJ (0;0)	DJ (0;0)	DJ (0;0)

Условные обозначения к таблице: «???» - структура для анализа отсутствует; «-» - неприменимо.

Таким образом четность углеродного скелета органического катиона совместно с типом аниона влияют на структуру формирующегося гибридного кристалла.

В принципе эффект зигзагообразного изменения свойств алканов в зависимости от четности их углеродного скелета известен давно и получил название «odd-even effect» [46]. В недавней работе [47] показано, что четность

алканов напрямую связана с плотностью их упаковки в кристалл при кристаллизации и четные алканы имеют более плотную упаковку, чем нечетные.

В нашем случае на концах углеродного скелета находятся аминогруппы, которые играют важную структурообразующую роль в формировании гибридного кристалла за счет образования связей N-H...Hal. Таким образом в случаях четного углеродного скелета диаминоалканов неорганические слои октаэдров расположены друг над другом без смещения как показано на **Рисунок 30а**, а в случае нечетного – со смещением на $\frac{1}{2}$ октаэдра, как показано на **Рисунок 30б**.

То есть можно говорить, что на примере гибридных кристаллов на основе хлоридов и бромидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $\text{NH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-NH}_3$ впервые продемонстрировано проявление эффекта четности-нечетности углеродного скелета органического катиона в гибридных двумерных кристаллах.

Для иодидных кристаллов эффект четности-нечетности углеродного скелета органического катиона проявляется по-другому – в понижении размерности. По всей видимости причина этого в том, что иод имеет гораздо больший атомный радиус по сравнению другими галогенами. Еще одна особенность йодных структур на основе четных органических катионов заключается в том, что если при достаточно коротких органических катионах (см., $(\text{C}_4)\text{DAPbI}_4$ в Таблица 2) слои неорганических октаэдров смещены друг относительно друга, то при увеличении (см., $(\text{C}_6)\text{DAPbI}_4$ и $(\text{C}_8)\text{DAPbI}_4$ в Таблица 2) слои размещаются друг над другом без смещения. По всей видимости это связано с тем, что более длинные органические катионы имеют большую степень свободы, чем короткие.

На **Рисунок 30** представлены случаи идеальных октаэдров, формирующих идеальные слои: центральные атомы расположены точно по центру октаэдров, сами октаэдры симметричны и не деформированы, а друг с другом они соединены под углом 180° .

В реальных кристаллах зачастую наблюдается разупорядоченность неорганической подрешетки, варианты которой представлены на **Рисунок 31**. Так, октаэдры между собой могут соединяться под углом, отличным от 180° (см. **Рисунок 31а**). Для характеристики такого типа разупорядоченности можно ввести угол φ между неорганическими катионами соседних октаэдров через соединяющий их анион. Чем больше данный угол будет отличаться от 180° , тем большую степень разупорядоченности демонстрирует кристаллическая решетка.

Другие типы разупорядоченности будут характеризовать сами октаэдры, а не их соединение.

В идеальном октаэдре центральный атом должен располагаться по центру, соответственно, углы между всеми анионами, расположенными в вершинах октаэдров, измеренные через центральный атом должны составлять 90° . В реальных кристаллах возможно смещение центрального атома (см. **Рисунок 31б**), что приведет к тому, что углы будут отличны от 90° . Такой тип разупорядочения кристаллической решетки обычно [48] характеризуют величиной σ_{oct}^2 , определяемой по формуле:

$$\sigma_{oct}^2 = \frac{1}{12} \sum_{i=1}^{i=12} (\alpha_i - 90)^2, \quad (1)$$

где α_i – i -й угол X-Pb-X в каждом октаэдре.

При наличии в элементарной ячейке нескольких уникальных октаэдров величина σ_{oct}^2 считается для каждого из них, после чего усредняется.

Другой вид разупорядоченности связан с деформацией самих октаэдров (см. **Рисунок 31с**). Как нетрудно заметить, в этом случае углы X-Pb-X будут прямыми, но расстояние между центральным атомом и вершинами октаэдров будут различными. Такой тип разупорядочения кристаллической решетки обычно [48] характеризуют величиной Δd , определяемой по формуле:

$$\Delta d = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^{i=6} \frac{(d_i - d_{av})^2}{d_i}, \quad (2)$$

где d_i – длина i -й связи Pb-X, а d_{av} – средняя длина связи в октаэдре.

При наличии в элементарной ячейке нескольких уникальных октаэдров величины d_i и d_{av} считаются для каждого из них, после чего усредняется.

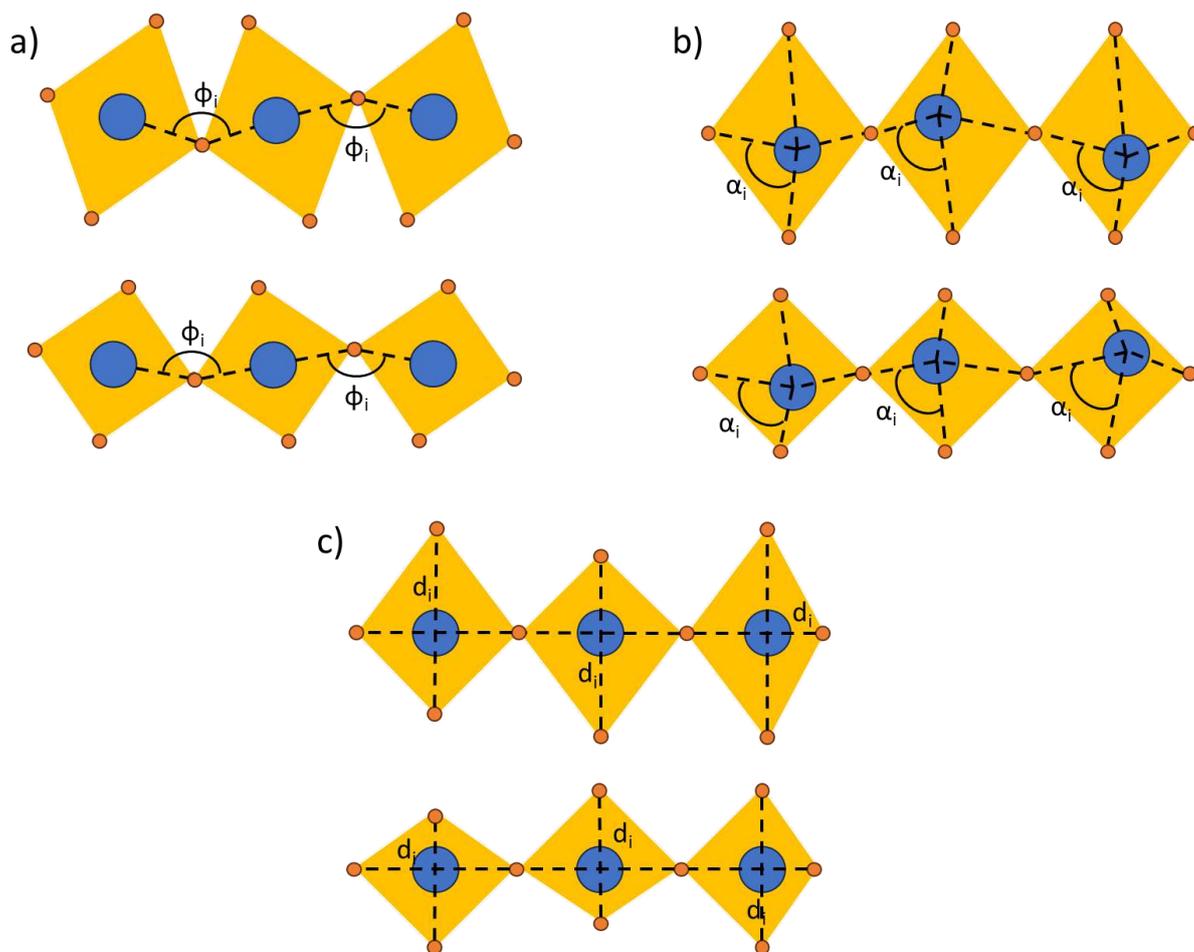


Рисунок 31. Варианты разупорядоченности неорганических октаэдров в реальных кристаллах.

Анализ подобных разупорядоченностей реальных гибридных кристаллов очень важен, так как они влияют, в том числе, на оптические свойства материалов. Так, в [49] показано, что наклон октаэдров относительно друг друга (угол ϕ) влияет на ширину запрещенной зоны перовскитов, тогда как деформация самих октаэдров (величины σ_{oct}^2 и Δd) – на наличие у кристалла широкополосной люминесценции [48].

В Таблица 3 приведены параметры разупорядоченности неорганической подрешетки различных исследуемых гибридных соединений на основе галогенидов свинца типа $(C_n)DAPbX_4$.

Таблица 3. Параметры разупорядоченности неорганической подрешетки гибридных соединений типа $(C_n)DAPbX_4$.

Состав	$d_{av}, \text{Å}$	$\Delta d \cdot 10^{-3}, \text{Å}^2$	$\sigma_{oct}^2, \text{Å}^2$	$\varphi_{av}, \text{°}$
$(C_4)DAPbCl_4$	2,88	12,42	28,85	150,9
$(C_5)DAPbCl_4$	2,86	2,685	231,62	145,83
$(C_6)DAPbCl_4$	2,87	10,18	33,19	149,41
$(C_7)DAPbCl_4$	2,85	5,07	5,58	145,24
$(C_8)DAPbCl_4$	2,87	3,83	15,35	146,62
$(C_4)DAPbBr_4$	3,0	5,225	8,01	148,36
$(C_5)DAPbBr_4$	2,99	9,53	31,52	150,53
$(C_6)DAPbBr_4$	3,05	6,56	40,27	149,29
$(C_7)DAPbBr_4$	-	-	-	-
$(C_8)DAPbBr_4$	2,99	0,73	3,59	148,21
$(C_4)DAPbI_4$	3,2	1,99	3,82	147,18
$(C_5)DAPbI_4$	3,23	17,96	22,22	77,85
$(C_6)DAPbI_4$	3,21	5,29	2,97	148,47
$(C_7)DAPbI_4$	3,24	20,965	34,39	78,16
$(C_8)DAPbI_4$	3,2	1,79	7,18	147,62

Средняя длина связи свинец – галоген внутри октаэдров увеличивается в ряду хлор – бром – иод: если для хлоридных кристаллов средняя длина связи составляет 2,85 – 2,88 Å, то для бромидных – от 2,99 до 3,05 Å, а для иодидных – от 3,2 до 3,24 Å. При этом не просматривается корреляции между средней длиной связи в октаэдре и размером или четностью углеродного скелета органического катиона.

Смещение центрального атома в октаэдрах σ_{oct}^2 , определенное по формуле (1), показывает значительную разупорядоченность соответствующего вида у кристалла $(C_5)DAPbCl_4$.

Ранее было показано, что хлоридные и бромидные гибридные кристаллы, в структуре которых присутствует органический катион с нечетным количеством атомов углерода, формируют неорганические слои, смещенные друг относительно друга на $\frac{1}{2}$ ширины октаэдра в направлении x и y. Если исключить их из рассмотрения, показательной выглядит корреляция между σ_{oct}^2 и наклоном октаэдров друг относительно друга ($180 - \varphi_{av}$), показанная на **Рисунок 32**. На данном рисунке используется именно величина $180 - \varphi_{av}$ для того, чтобы

показать степень несовершенства кристаллической решетки: чем больше угол между октаэдрами отличается от 180° , тем более несовершенные кристаллы формируются.

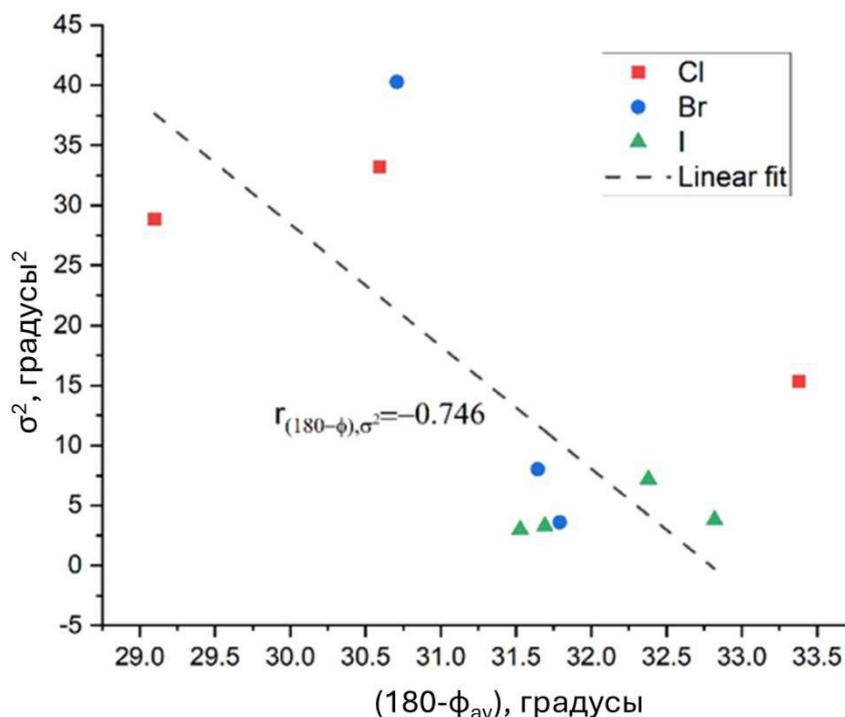


Рисунок 32. Корреляция между разупорядоченностью внутри октаэдров σ_{oct}^2 и наклоном октаэдров друг относительно друга ($180-\phi_{av}$) для гибридных кристаллов различного катионного и анионного состава.

Применение методов корреляционного анализа к данным, приведенным в Таблица 3 и на Рисунок 32 позволяют определить коэффициент Пирсона и по нему – наличие и силу корреляции между двумя видами разупорядоченности октаэдров. Коэффициент Пирсона составляет $-0,746$, что позволяет утверждать, что существует сильная обратная корреляционная связь между двумя типами искажением октаэдров: внутренним, характеризуемым параметром σ_{oct}^2 и внешним, характеризуемым параметром ϕ_{av} .

То есть при формировании исследуемых гибридных кристаллов наблюдается два конкурирующих процесса разупорядочения неорганической подрешетки, между которыми обнаружена сильная корреляция. Это подтверждает предположения, выдвинутые ранее [50] на примере изучения более узкой выборки аналогичных гибридных кристаллов.

3.2 Квантовохимические расчеты гибридных соединений на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{PbX}_4$ ($n=4-8$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Полученные методом монокристаллической рентгеновской дифракции, а также опубликованные ранее, данные об элементарных ячейках исследуемых гибридных кристаллов позволили провести их квантохимическое моделирование с использованием теории функционала электронной плотности (ТФЭП), результаты которого представлены ниже на **Рисунок 33-Рисунок 46** [59].

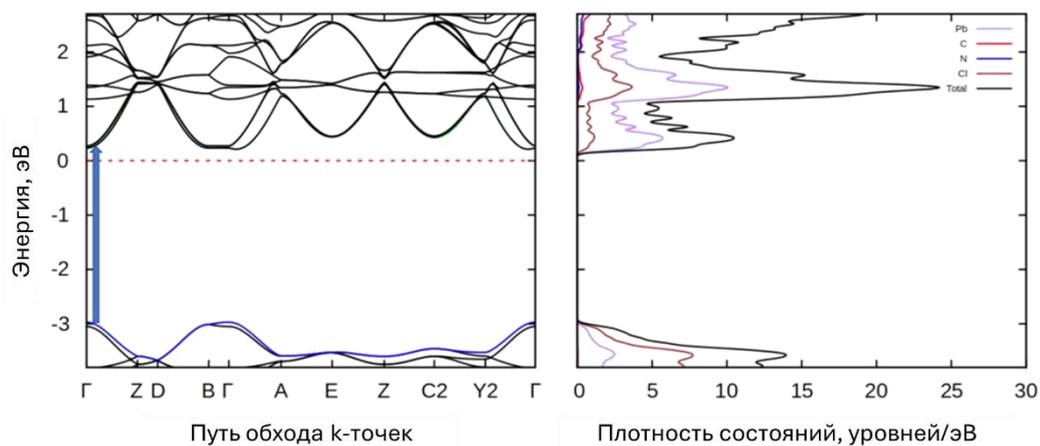


Рисунок 33. Электронная зонная структура (слева) и плотность состояний (справа) для гибридного кристалла $(\text{C}_4)\text{DAPbCl}_4$. Синяя стрелка обозначает переход между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости.

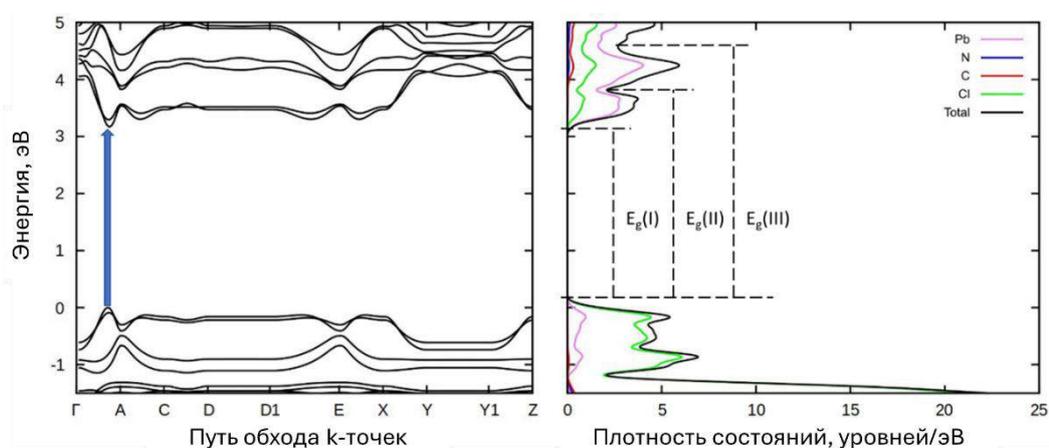


Рисунок 34. Электронная зонная структура (слева) и плотность состояний (справа) для гибридного кристалла $(\text{C}_5)\text{DAPbCl}_4$. Синяя стрелка обозначает переход между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости.

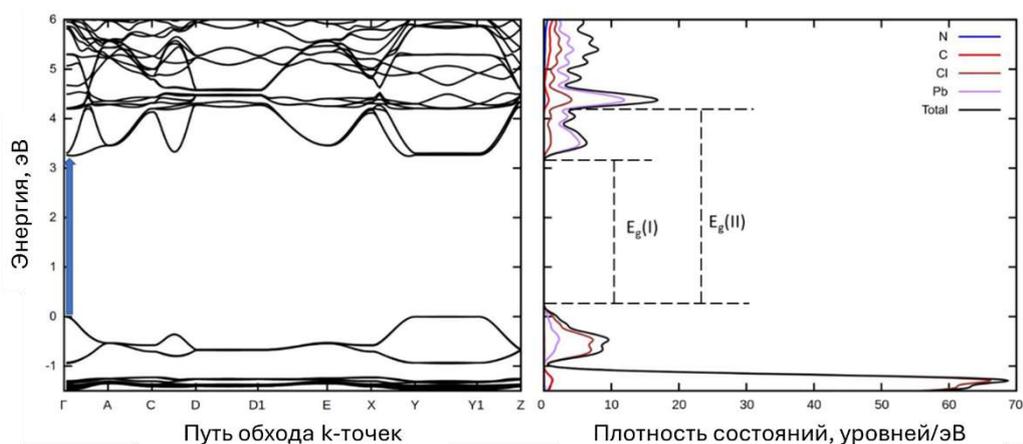


Рисунок 35. Электронная зонная структура (слева) и плотность состояний (справа) для гибридного кристалла $(C_6)DAPbCl_4$. Синяя и оранжевая стрелки обозначают переход между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости.

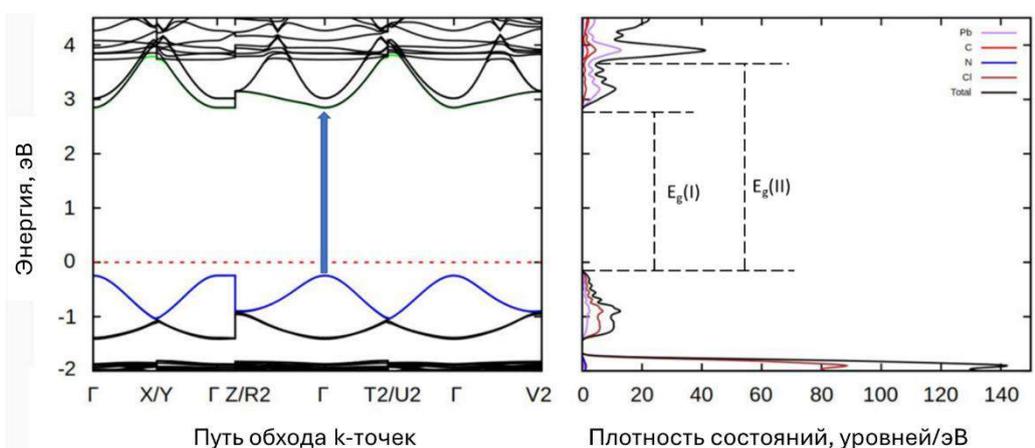


Рисунок 36. Электронная зонная структура (слева) и плотность состояний (справа) для гибридного кристалла $(C_7)DAPbCl_4$. Синяя стрелка обозначает переход между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости.

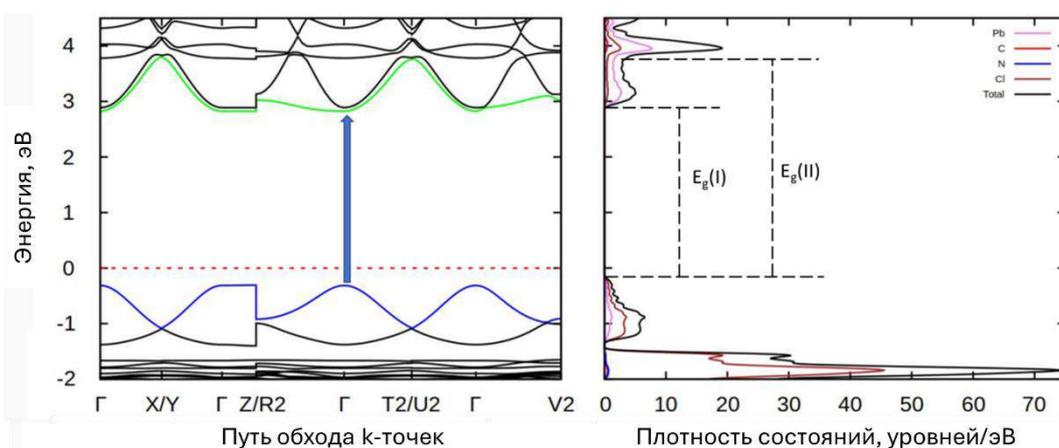


Рисунок 37. Электронная зонная структура (слева) и плотность состояний (справа) для гибридного кристалла $(C_8)DAPbCl_4$. Синяя стрелка обозначает переход между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости.

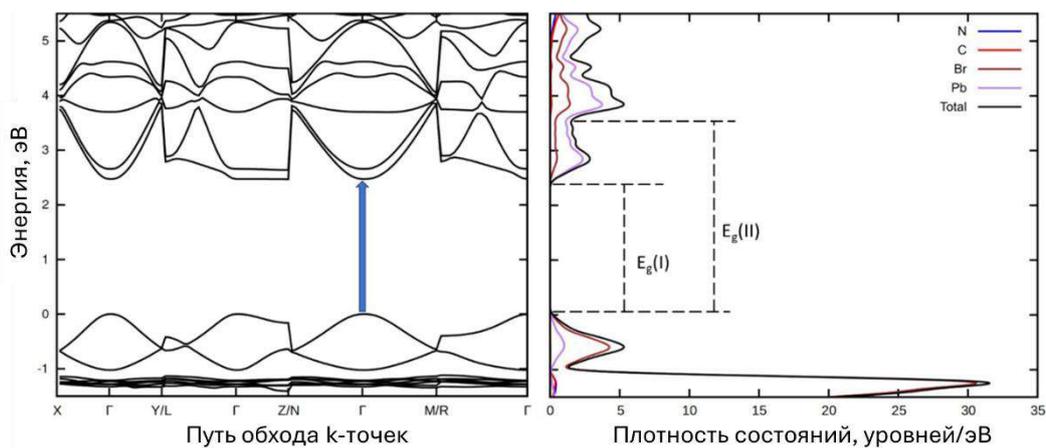


Рисунок 38. Электронная зонная структура (слева) и плотность состояний (справа) для гибридного перовскита $(C_4)DAPbBr_4$. Синяя стрелка обозначает переход между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости.

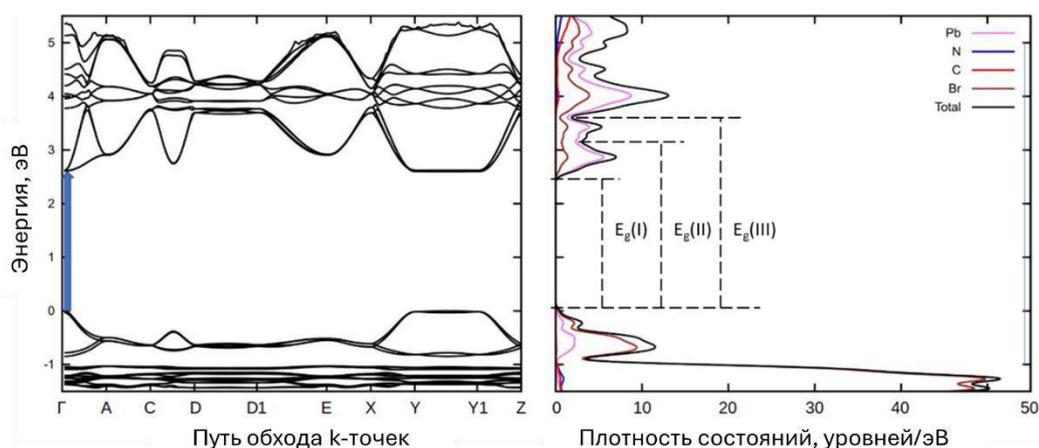


Рисунок 39. Электронная зонная структура (слева) и плотность состояний (справа) для гибридного кристалла $(C_5)DAPbBr_4$. Синяя стрелка обозначает переход между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости.

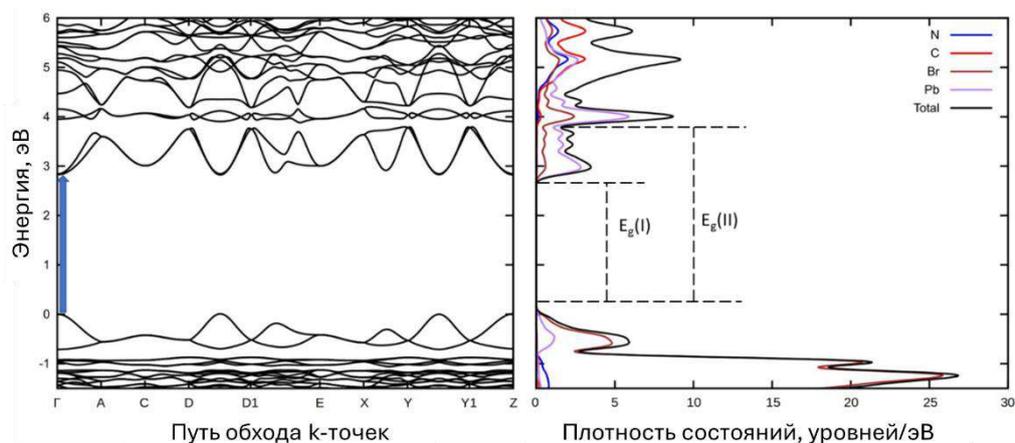


Рисунок 40. Электронная зонная структура (слева) и плотность состояний (справа) для гибридного кристалла $(C_6)DAPbBr_4$. Синяя стрелка обозначает переход между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости.

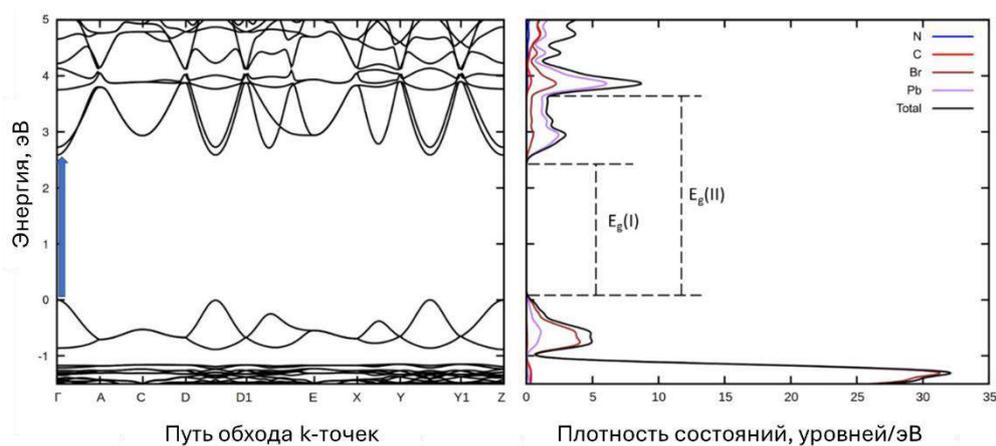


Рисунок 41. Электронная зонная структура (слева) и плотность состояний (справа) для гибридного кристалла $(C_8)DAPbI_4$. Синяя и оранжевая стрелки обозначают переход между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости.

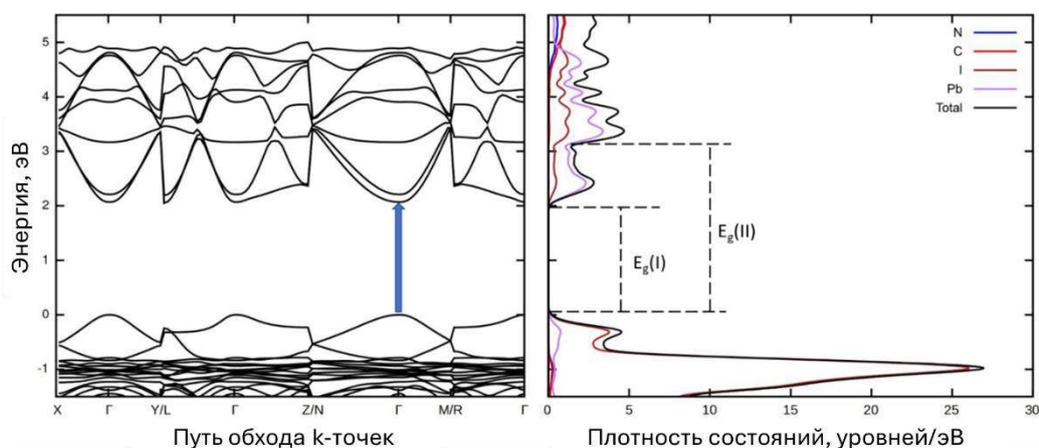


Рисунок 42. Электронная зонная структура (слева) и плотность состояний (справа) для гибридного кристалла $(C_4)DAPbI_4$. Синяя стрелка обозначает переход между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости.

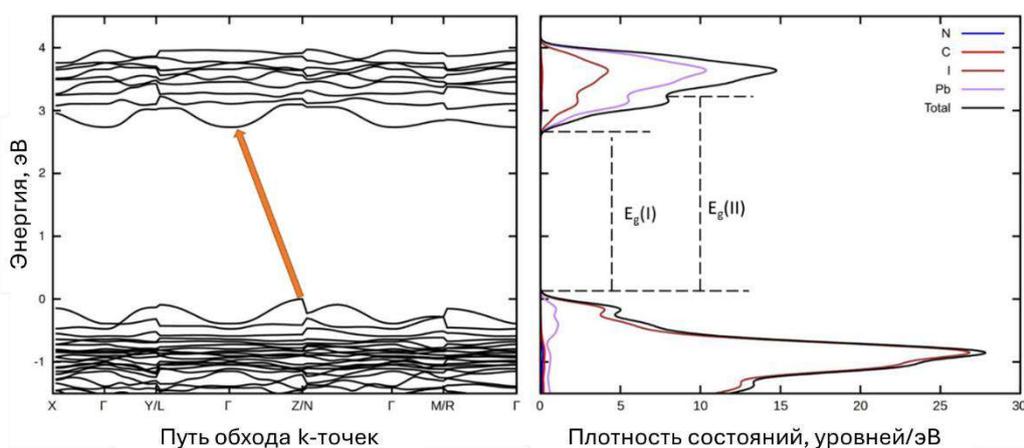


Рисунок 43. Электронная зонная структура (слева) и плотность состояний (справа) для гибридного кристалла $(C_5)DAPbI_4$. Оранжевая стрелка обозначает переход между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости.

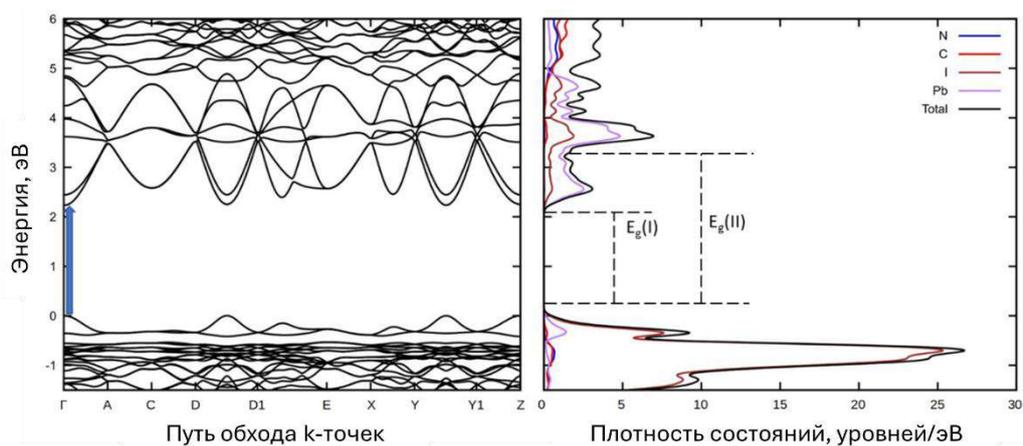


Рисунок 44. Электронная зонная структура (слева) и плотность состояний (справа) для гибридного кристалла $(C_6)DAPbI_4$. Синяя стрелка обозначает переход между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости.

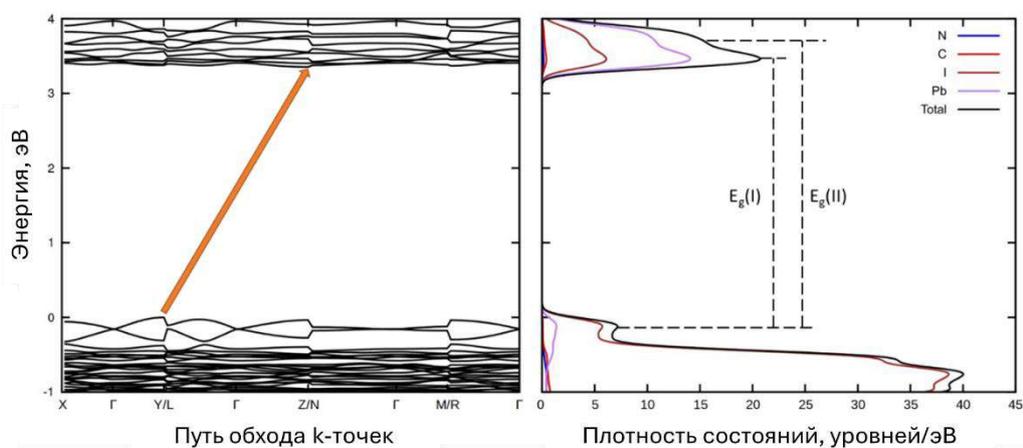


Рисунок 45. Электронная зонная структура (слева) и плотность состояний (справа) для гибридного кристалла $(C_7)DAPbI_4$. Оранжевая стрелка обозначает переход между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости.

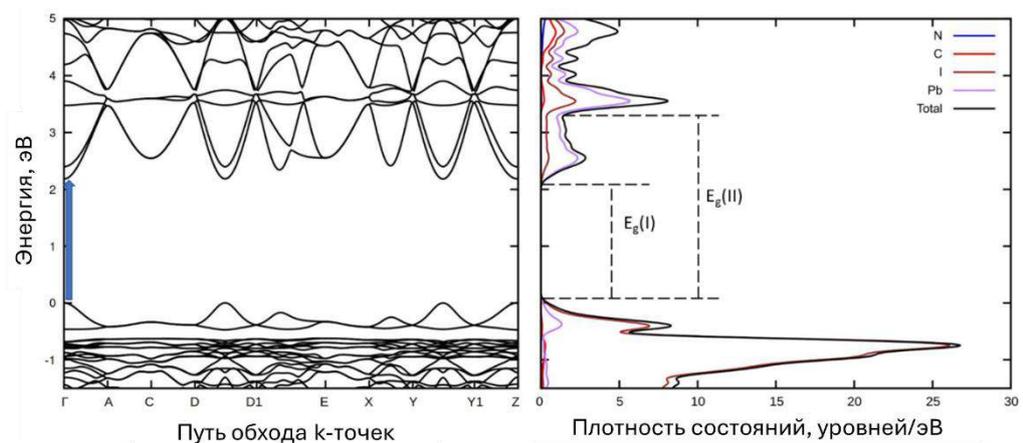


Рисунок 46. Электронная зонная структура (слева) и плотность состояний (справа) для гибридного перовскита $(C_8)DAPbI_4$. Синяя стрелка обозначает переход между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости.

Для удобства анализа основная информация и типе перехода в каждом конкретном полупроводнике и соответствующее ему значение ширины запрещенной зоны сведены в Таблица 4.

Из расчетов видно, что все двумерные кристаллы (все хлоридные и бромидные, а также иодидные с четным количеством атомов углерода в структуре органического катиона) являются прямозонными полупроводниками, переходы из валентной зоны в зону проводимости в которых преимущественно происходят в точке Γ зоны Бриллюэна.

В свою очередь иодидные кристаллы с нечетным количеством атомов углерода в структуре органического катиона, формирующие одномерные и нульмерные структуры являются непрямозонными полупроводниками, при этом для нульмерных кристаллов это условное понятие.

Таблица 4. Типы и характеристики переходов для различных гибридных кристаллов типа $(C_n)DAPbX_4$ ($X=Cl, Br, I$; $n=4-8$).

Состав	Тип перехода	Точки зоны Бриллюэна	Расчетная ширина запрещенной зоны E_g , эВ
$(C_4)DAPbCl_4$	Прямой разрешенный	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	3,20
$(C_5)DAPbCl_4$	Прямой разрешенный	$\Gamma/A \rightarrow \Gamma/A$	3,17
$(C_6)DAPbCl_4$	Прямой разрешенный	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	3,24
$(C_7)DAPbCl_4$	Прямой разрешенный	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	3,08
$(C_8)DAPbCl_4$	Прямой разрешенный	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	3,05
$(C_4)DAPbBr_4$	Прямой разрешенный	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	2,47
$(C_5)DAPbBr_4$	Прямой разрешенный	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	2,60
$(C_6)DAPbBr_4$	Прямой разрешенный	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	2,82
$(C_7)DAPbBr_4$	Нет	Нет	Нет
$(C_8)DAPbBr_4$	Прямой разрешенный	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	2,59
$(C_4)DAPbI_4$	Прямой разрешенный	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	2,05
$(C_5)DAPbI_4$	Непрямой разрешенный	$Z/N \rightarrow \Gamma$	2,73
$(C_6)DAPbI_4$	Прямой разрешенный	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	2,23
$(C_7)DAPbI_4$	Непрямой разрешенный	$Y/L \rightarrow Z/N$	3,35
$(C_8)DAPbI_4$	Прямой разрешенный	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	2,18

Условные обозначения к таблице: «Нет» - отсутствует структура для расчета.

Если обратиться к анализу плотности состояний (правая часть на **Рисунок 33-Рисунок 46**), то видно, что в зоне проводимости наблюдается как минимум две

области, в которых плотность состояний максимальна. Первая область примыкает ко дну зоны проводимости и сложена в основном электронными орбиталями катиона свинца. Переходы электронов в эту область с потолка валентной зоны ($VB_m \rightarrow CB_m$) по всей видимости формируют край фундаментального поглощения и соответствуют оптической ширине запрещенной зоны, обозначенной на рисунках $E_g(I)$. Вторая область начинается примерно на 1 эВ выше первой и обозначена как $E_g(II)$. Ей соответствуют переходы $VB_m \rightarrow CB+1$.

3.3 Оптические свойства гибридных соединений на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида



3.3.1 Спектроскопия диффузного отражения

Спектры диффузного отражения гибридных перовскитов $(C_n)DAPbX_4$ представлены на **Рисунок 47**. Все приведенные спектры имеют несколько общих особенностей, несмотря на существенно различающиеся составы. Во-первых, область собственного поглощения хлоридных перовскитов максимально смещена в синюю, а иодидных – в красную область, при этом бромидные перовскиты занимают промежуточное положение. Во-вторых, для всех исследуемых образцов в области собственного поглощения присутствуют локальные максимумы поглощения. Из отличий, представленных на **Рисунок 47**,

следует указать на существенное поглощение в несобственной области, присущее всем иодидным перовскитам [59].

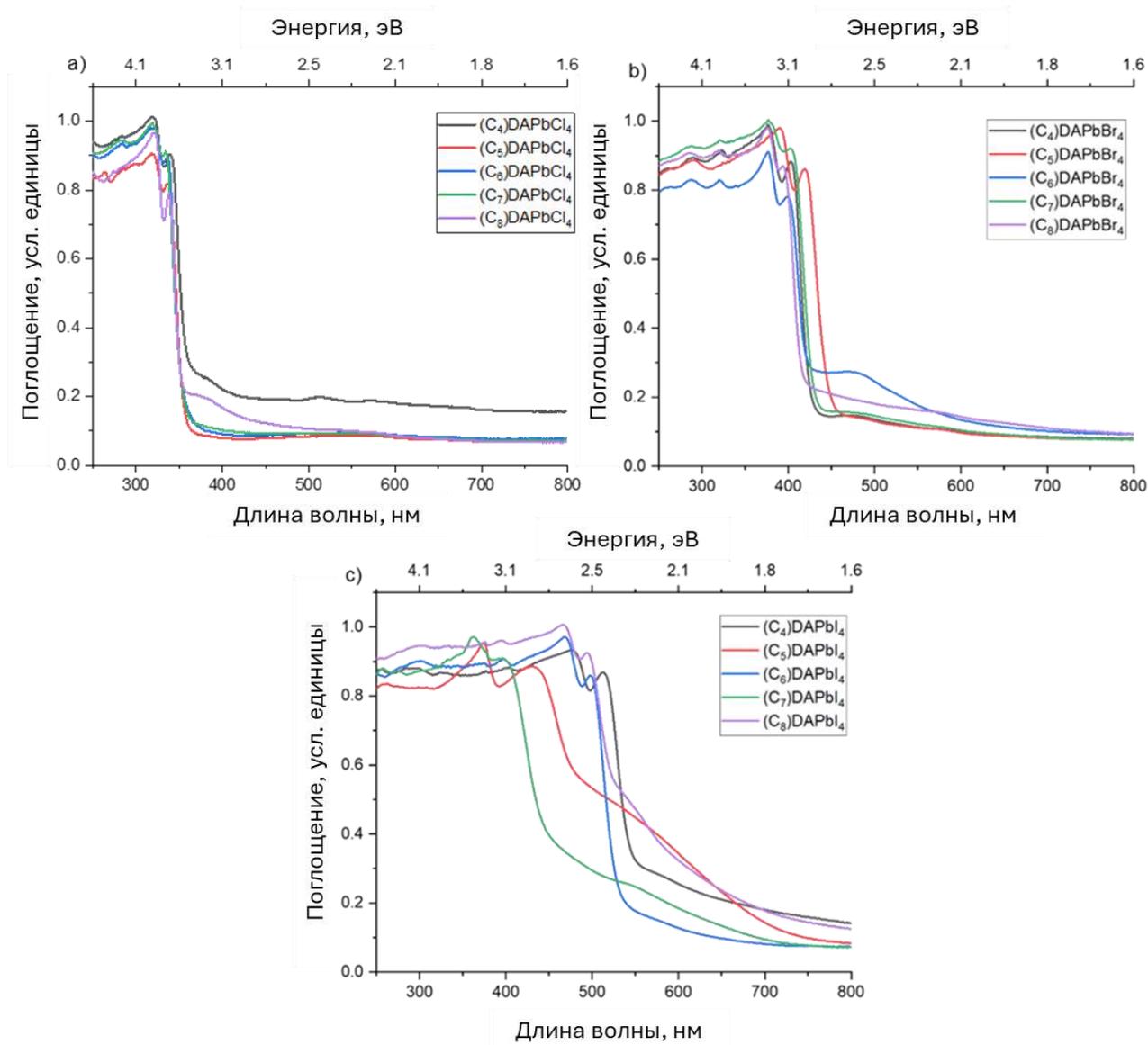


Рисунок 47. Спектры диффузного отражения $(C_n)DAPbCl_4$ (a), $(C_n)DAPbBr_4$ (b) и $(C_n)DAPbI_4$ (c).

Для определения оптических ширин запрещенных зон исследуемых гибридных соединений был применен метод производных [60], результаты которого представлены на **Рисунок 48**.

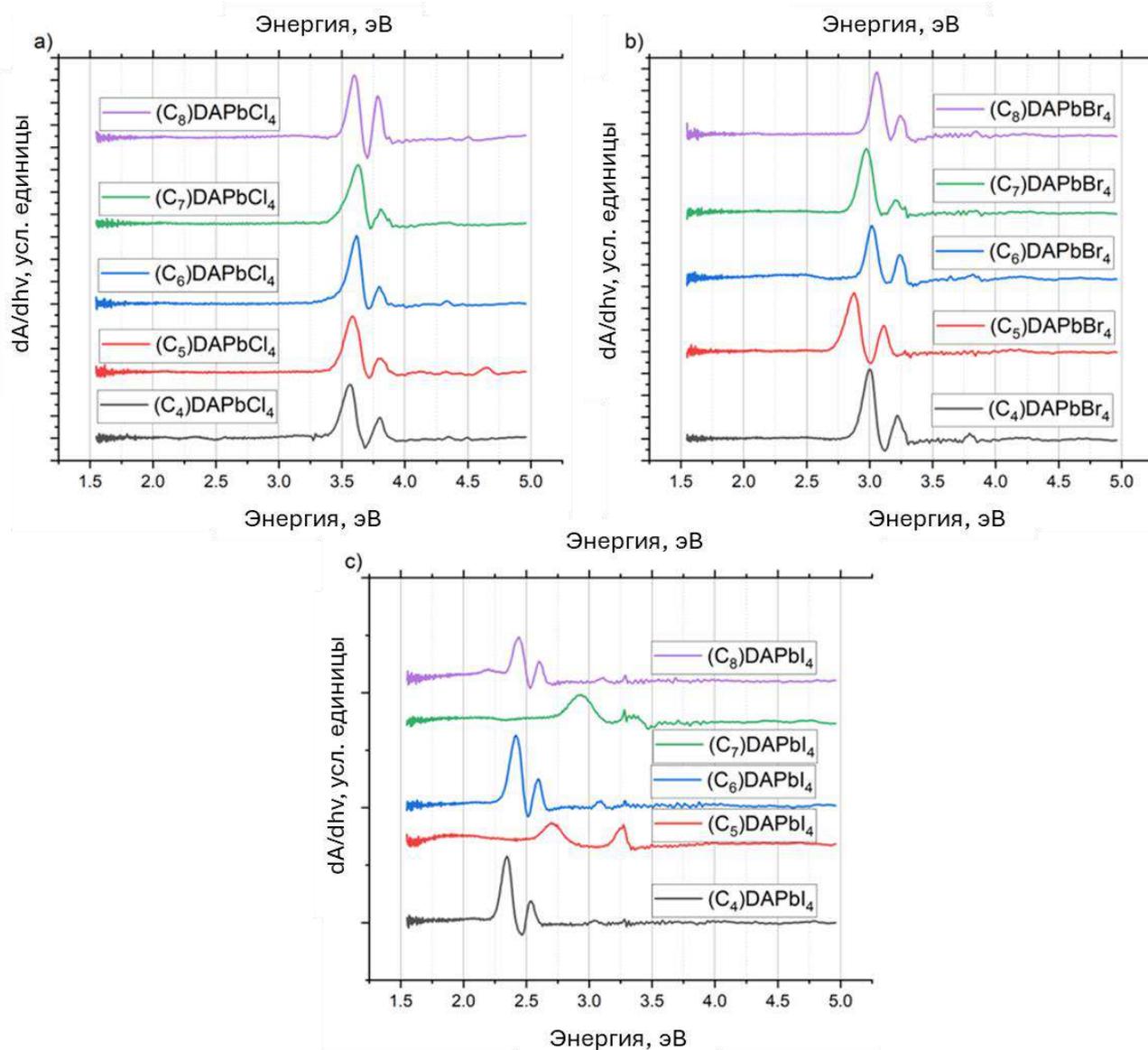


Рисунок 48. Аппроксимация методом производных спектров диффузного отражения гибридных перовскитов $(C_n)DAPbCl_4$ (a), $(C_n)DAPbBr_4$ (b) и $(C_n)DAPbI_4$ (c).

На приведенных кривых для всех исследуемых в настоящей работе гибридных перовскитов характерно наличие двух максимумов. Положение более низкоэнергетического максимума соответствует оптической ширине запрещенной зоны перовскита, а второй максимум, смещенный в область больших энергий, очевидно связан с описанными выше полосами поглощения в области их фундаментального поглощения.

Для удобства анализа полученных результатов они представлены на **Рисунок 49** и в **Таблица 5**. На этом рисунке и в таблице оптическая ширина запрещенной

зоны обозначена как $E_g(I)$, а энергия, соответствующая второму максимуму на **Рисунок 48** – как $E_g(II)$. Причины этого будут подробно объяснены ниже.

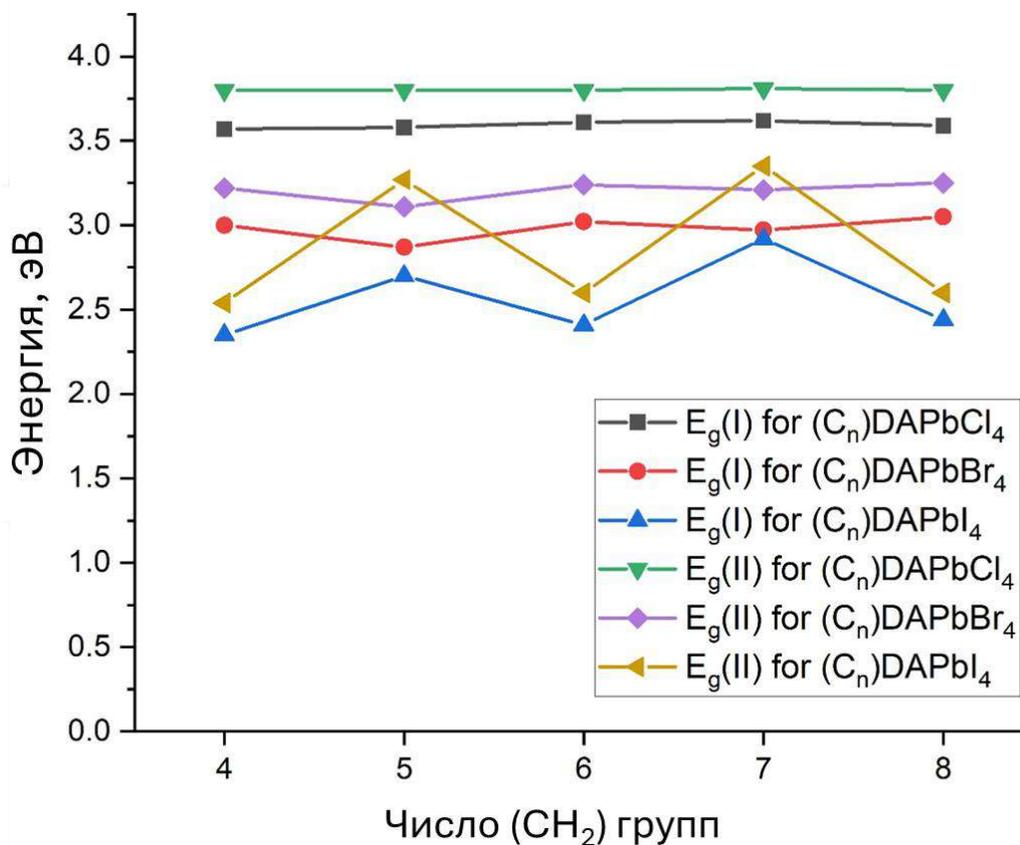


Рисунок 49. Зависимость ширины запрещенной зоны of $(C_n)DAPbX_4$ ($X=Cl, Br, I$) от числа мономеров CH_2 в структуре органического катиона.

Таблица 5. Значения оптических ширин запрещенных зон для различных гибридных перовскитов типа $(C_n)DAPbX_4$ ($X=Cl, Br, I$).

Состав	$E_g(I)$, эВ			$E_g(II)$, эВ		
	X=Cl	X=Br	X=I	X=Cl	X=Br	X=I
$(C_4)DAPbX_4$	3,57	3	2,35	3,8	3,22	2,54
$(C_5)DAPbX_4$	3,58	2,87	2,7	3,8	3,11	3,27
$(C_6)DAPbX_4$	3,61	3,02	2,41	3,8	3,24	2,6
$(C_7)DAPbX_4$	3,62	2,97	2,92	3,81	3,21	3,35
$(C_8)DAPbX_4$	3,59	3,05	2,44	3,8	3,25	2,6

Прослеживаются закономерности зависимости оптической ширины запрещенной зоны ($E_g(I)$) как от аниона, так и от длины углеродной цепи органического катиона.

Для хлоридных перовскитов $E_g(I)$ не зависит от длины углеродной цепи и находится в диапазоне 3,57-3,62 эВ.

Для бромидных перовскитов $E_g(I)$ «четных» кристаллов (то есть таких, у которых в структуре органический катион имеет четное число мономеров CH_2) ($n=4, 6, 8$) находится в диапазоне 3-3,05 эВ, тогда как $E_g(I)$ для «нечетных» ($n=5, 7$) оказывается немного ниже и составляет 2,87-2,97 эВ.

Наиболее же выраженные отличия, обусловленные четностью углеродной цепи органического катиона, проявляются в иодидных кристаллах. Как видно из **Рисунок 49** наблюдается увеличение $E_g(I)$ по мере увеличения длины углеродной цепи (n). И так же, как и в случае бромидных перовскитов наблюдается модуляция колебаний $E_g(I)$, обусловленная четностью углеродной цепочки. Однако в этом случае ситуация обратна бромидным перовскитам: для «четных» перовскитов ($n=4, 6, 8$) мы наблюдаем монотонное увеличение $E_g(I)$ от 2,35 эВ до 2,44 эВ, а для «нечетных» ($n=5, 7$) ширина запрещенной зоны оказывается значительно выше и составляет 2,7 эВ и 2,92 эВ, что обусловлено влиянием квантового размерного эффекта, соответствующего одномерной и нульмерной структуре этих образцов в сравнении с остальными двумерными.

Если сравнить экспериментальные значения ширин запрещенных зон ($E_g(I)$ в Таблица 5) с расчетными (Таблица 4), то налицо хорошая сходимость данных: расчетные оказываются немного занижены, разница составляет до 0,5 эВ, что является обычным при использовании выбранных псевдопотенциалов.

Далее, если сравнивать значения $E_g(II)$ из Таблица 5 можно сделать вывод о том, что соответствующие им особенности спектров диффузного отражения, которые являются достаточно характерными для гибридных перовскитов обусловлены особенностями их электронной структуры и соответствуют переходам $VB_m \rightarrow CB+1$.

3.3.2 Люминесцентные свойства

Низкотемпературная люминесценция гибридных кристаллов на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{NH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-NH}_3]\text{PbX}_4$ исследовалась в зависимости от галогена и длины органического катиона. Соответствующие спектры эмиссии и спектры возбуждения люминесценции представлены на **Рисунок 50-Рисунок 62** [59].

Прежде чем переходить к их анализу необходимо внести терминологическую ясность, какие термины мы будем использовать далее для описания люминесцентных свойств исследуемых материалов. Свободный экситон (FE) — это делокализованное состояние экситона. Его формирование проявляется узкой полосой в спектре возбуждения люминесценции с энергией меньше ширины запрещенной зоны. Автолокализованный экситон (STE) - экситон, который поляризовал решётку, создав локальный минимум энергии, и в результате локализовался в некой области кристалла. Обычно, изменение энергии, вызванное поляризацией решетки небольшое и сдвиг люминесценции такого экситона по энергии относительно FE тоже небольшой. Разнице между этими двумя энергиями (E_{tr}) соответствует энергия автолокализации свободного экситона (см. обозначения на вставках на **Рисунок 50-Рисунок 62**):

$$E_{tr} = E_{ex} - E_{em}. \quad (3)$$

Локализованный на дефекте экситон (DTE) — это экситон, захваченный дефектом, когда один из компонентов экситона, электрон или дырка, захватываются кулоновским полем дефекта. Тогда энергия локализации может быть существенной, что приводит к большому сдвигу люминесценции такого экситона по отношению к FE. Так как в реальном кристалле существует большое многообразие дефектов (как по типу, так и по энергии), их распределение задаёт

широкое распределение люминесценции [51]. Это типично для любой люминесценции, связанной с дефектами.

На **Рисунок 50** представлен спектр низкотемпературной фотолюминесценции для образца $(\text{C}_4)\text{DAPbCl}_4$. Спектр эмиссии демонстрирует интенсивную широкополосную люминесценцию с максимумом в области 553 нм. Широкополосную люминесценцию как правило отождествляют с люминесценцией локализованных на дефекте экситонами (DTE). При этом отсутствует узкополосная люминесценция автолокализованных экситонов (STE), что возможно связано с тем, что энергии решётки при данной температуре достаточно, чтобы вызвать переход свободного экситона в состояние локализованного на дефекте. В спектре возбуждения люминесценции также можно выделить несколько полос. Так наиболее эффективно люминесценция возбуждается излучением с длиной волны 315 нм, однако ближе к краю собственного поглощения присутствуют еще две полосы возбуждения люминесценции с максимумами на 333,2 и 341,6 нм.

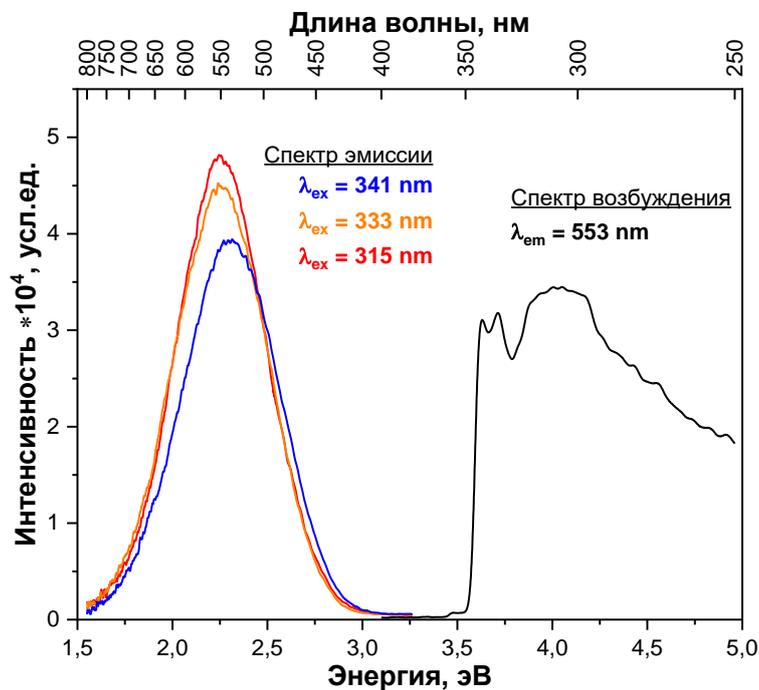


Рисунок 50. Спектр низкотемпературной фотолюминесценции $(\text{C}_4)\text{DAPbCl}_4$

Если проанализировать люминесцентные свойства остальных гибридных кристаллов на базе хлора, представленные на **Рисунок 51-Рисунок 54** можно констатировать, что случай $(C_4)DAPbCl_4$ является типичным для кристаллов данной серии. Так, для всех из них характерным является наличие широкополосной люминесценции в спектрах эмиссии.

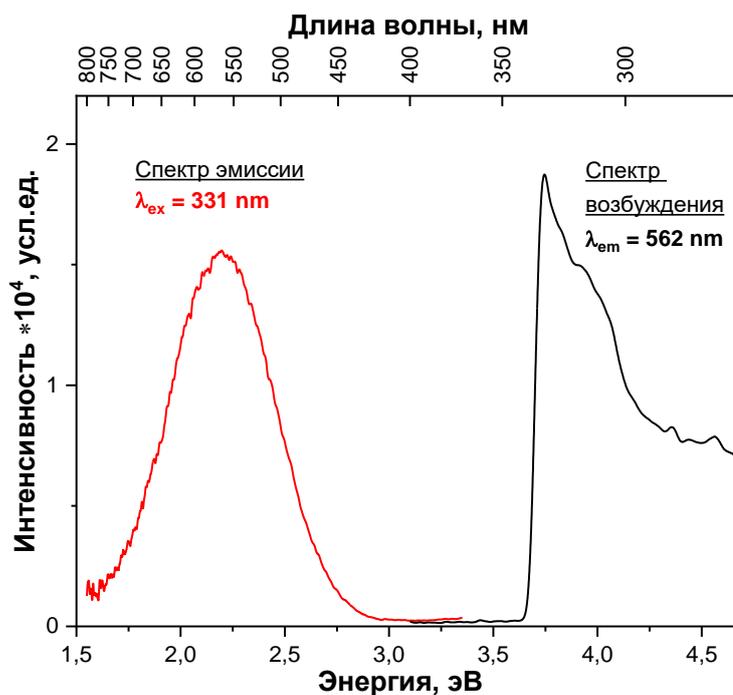


Рисунок 51. Спектр низкотемпературной фотолюминесценции $(C_5)DAPbCl_4$

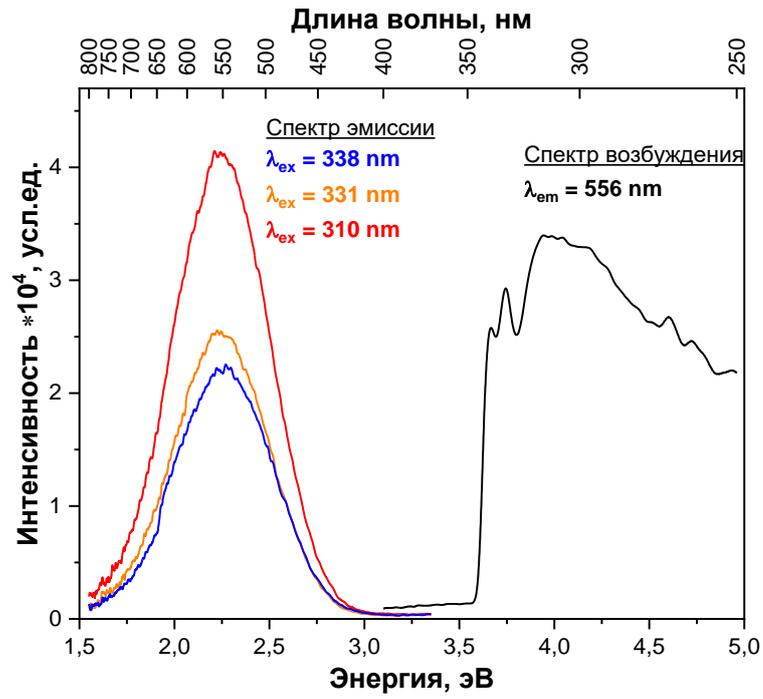


Рисунок 52. Спектр низкотемпературной фотолюминесценции $(C_6)DAPbCl_4$

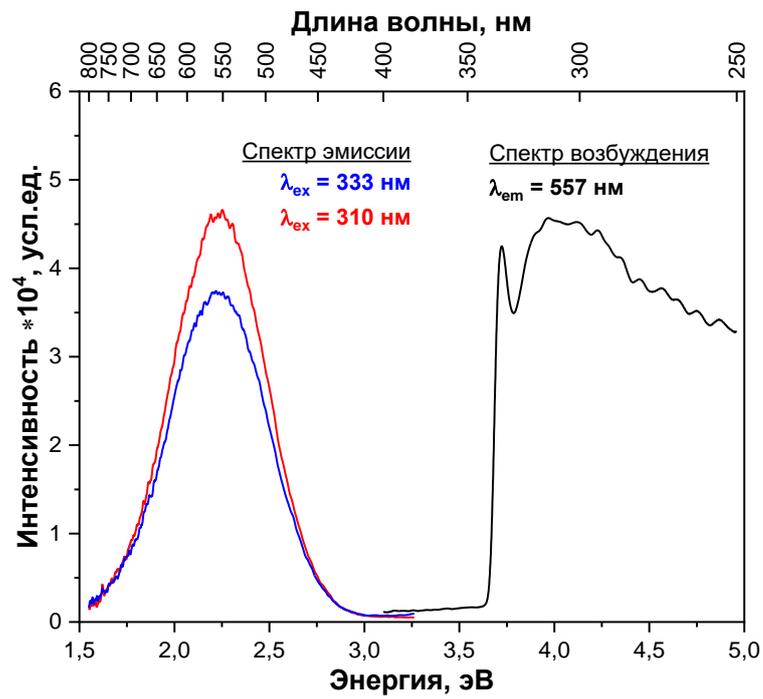


Рисунок 53. Спектр низкотемпературной фотолюминесценции $(C_7)DAPbCl_4$

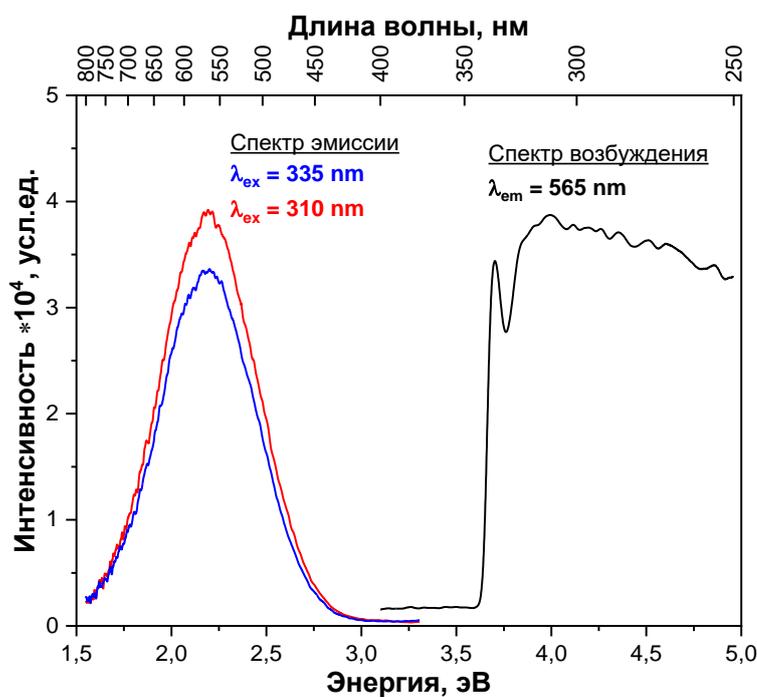


Рисунок 54. Спектр низкотемпературной фотолюминесценции $(C_8)DAPbCl_4$

Спектры фотолюминесценции бромидных гибридных кристаллов, представленные на **Рисунок 55-Рисунок 59** обнаруживают как черты сходства с хлоридными, так и уникальные характерные особенности.

В отличие же от хлоридных, для бромидных образцов характерны следующие особенности:

- наличие двух полос фотолюминесценции: узкополосной и широкополосной;
- бóльшая интенсивность люминесценции автолокализованных STE-экситонов по сравнению с интенсивностью экситонов, локализованных на дефектах (DTE);
- уменьшение соотношения интенсивностей люминесценции I_{STE}/I_{DTE} по мере роста длины органического катиона от 105 для $(C_4)DAPbBr_4$ до 1 для $(C_8)DAPbBr_4$;
- величина энергии автолокализации свободного экситона (E_{tr}) – от 20 до 31 мэВ.

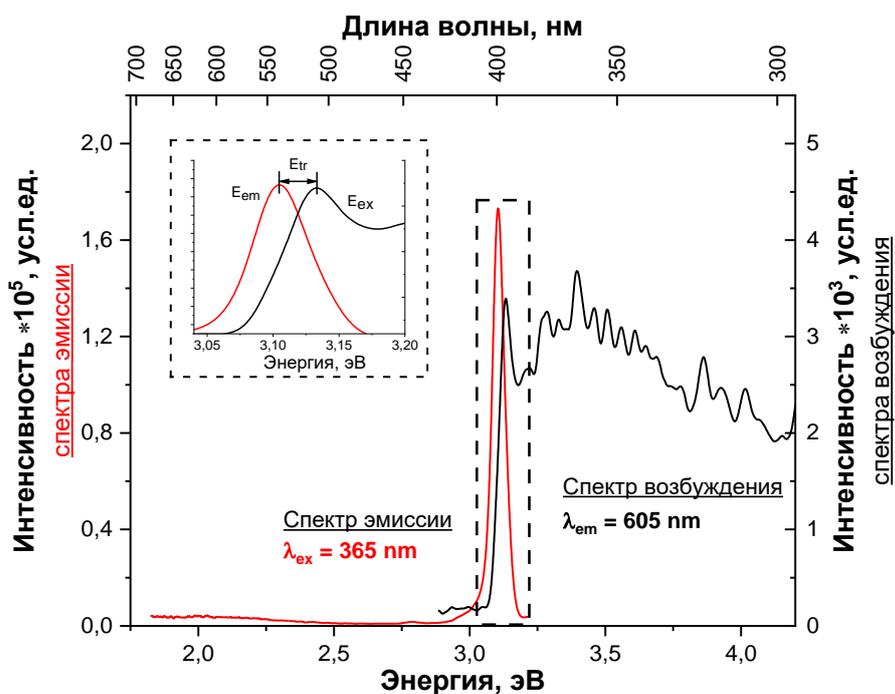


Рисунок 55. Спектр низкотемпературной фотолуминесценции $(C_4)DAPbBr_4$. На вставке область в районе пика эмиссии автолокализованного экситона и спектра возбуждения свободного экситона.

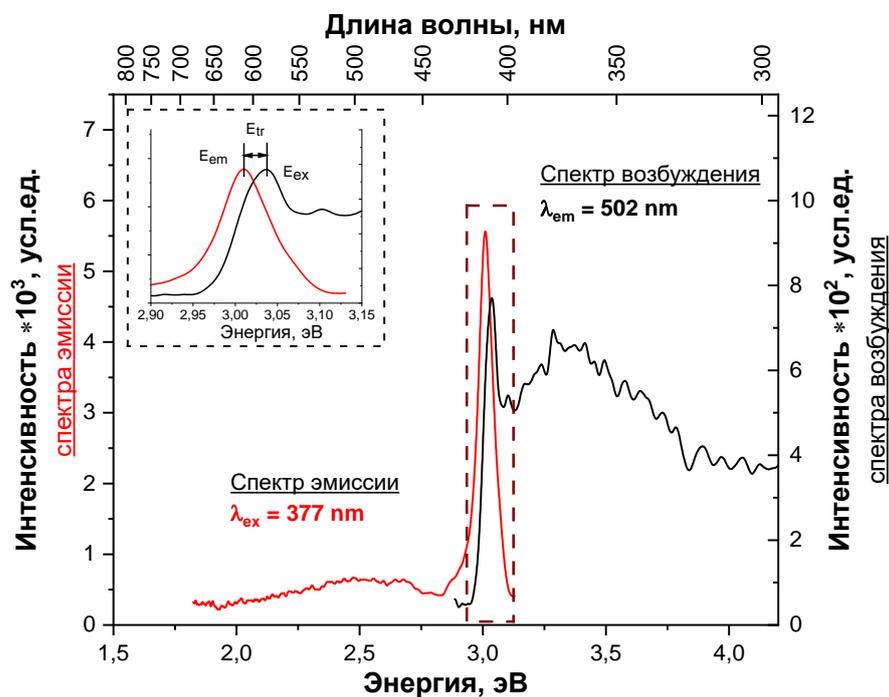


Рисунок 56. Спектр низкотемпературной фотолуминесценции $(C_5)DAPbBr_4$. На вставке область в районе пика эмиссии автолокализованного экситона и спектра возбуждения свободного экситона.

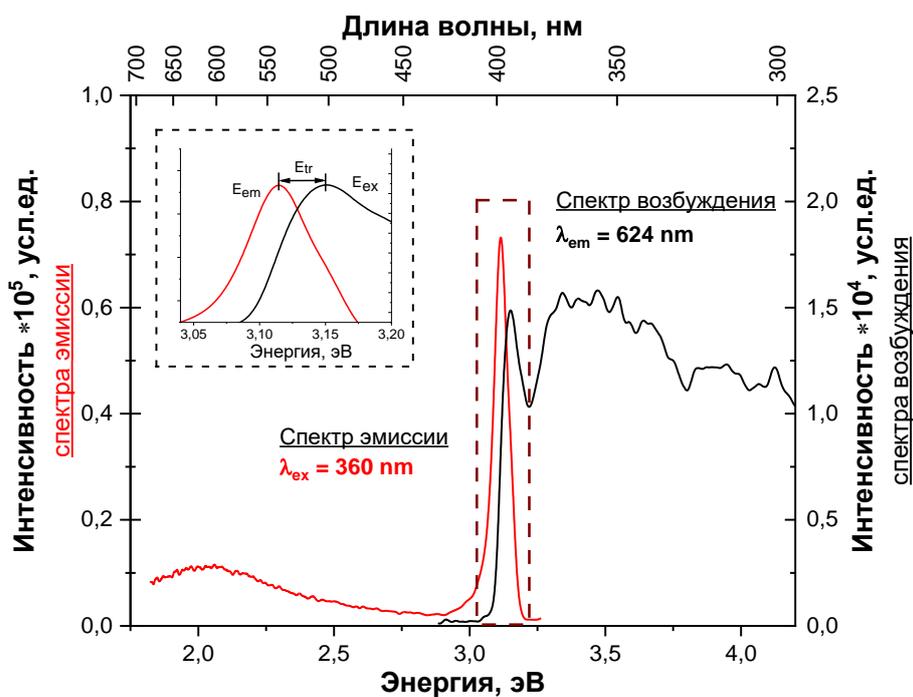


Рисунок 57. Спектр низкотемпературной фотолуминесценции $(C_6)DAPbVt_4$. На вставке область в районе пика эмиссии автолокализованного экситона и спектра возбуждения свободного экситона.

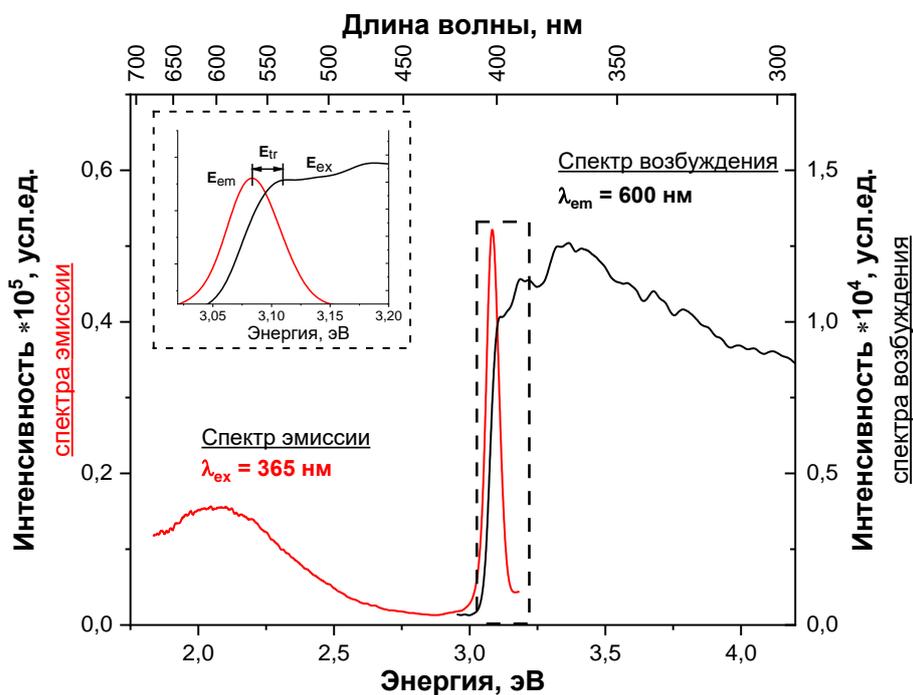


Рисунок 58. Спектр низкотемпературной фотолуминесценции $(C_7)DAPbVt_4$. На вставке область в районе пика эмиссии автолокализованного экситона и спектра возбуждения свободного экситона.

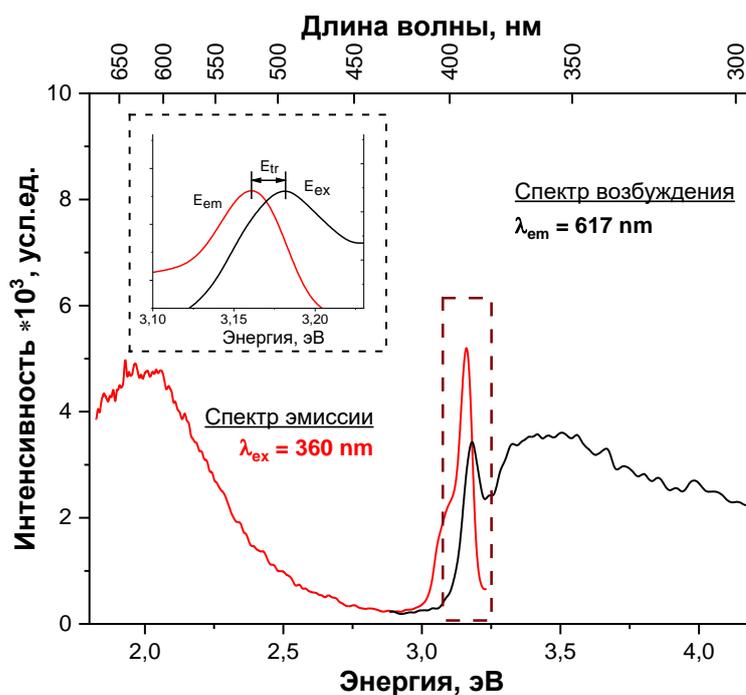


Рисунок 59. Спектр низкотемпературной фотолюминесценции $(C_8)DAPbI_4$. На вставке область в районе пика эмиссии автолокализованного экситона и спектра возбуждения свободного экситона.

Люминесценция иодидных гибридных кристаллов, представленная на **Рисунок 60-Рисунок 62** значительно отличается от рассмотренных ранее хлоридных и бромидных случаев. Первым существенным отличием является то, что образцы с нечетным числом атомов углерода в органическом катионе - $(C_5)DAPbI_4$ и $(C_7)DAPbI_4$ - не проявляют люминесцентные свойства, что возможно связано с их одномерной и нульмерной структурой. Во-вторых, интенсивность фотолюминесценции у иодидных образцов на порядки ниже, чем обычные для хлоридных и бромидных значения.

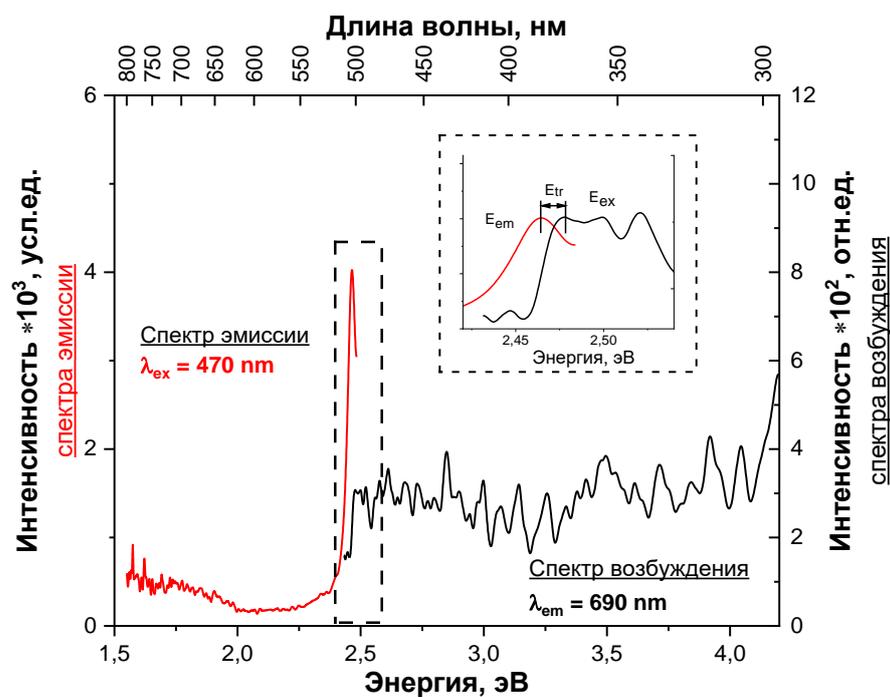


Рисунок 60. Спектр низкотемпературной фотолюминесценции (C₄)DAPbI₄. На вставке область в районе пика эмиссии автолокализованного экситона и спектра возбуждения свободного экситона.

В остальном люминесценция образцов с четным числом атомов углерода в органическом катионе - (C₄)DAPbI₄, (C₆)DAPbI₄ и (C₈)DAPbI₄ – схожа с люминесценцией бромидных образцов: интенсивность узкополосной люминесценции автолокализованных экситонов (STE)кратно больше интенсивности широкополосной люминесценции локализованных на дефектах экситонов (DTE), а энергия автолокализации свободного экситона (E_{tr}) лежит в диапазоне 11-31 мэВ.

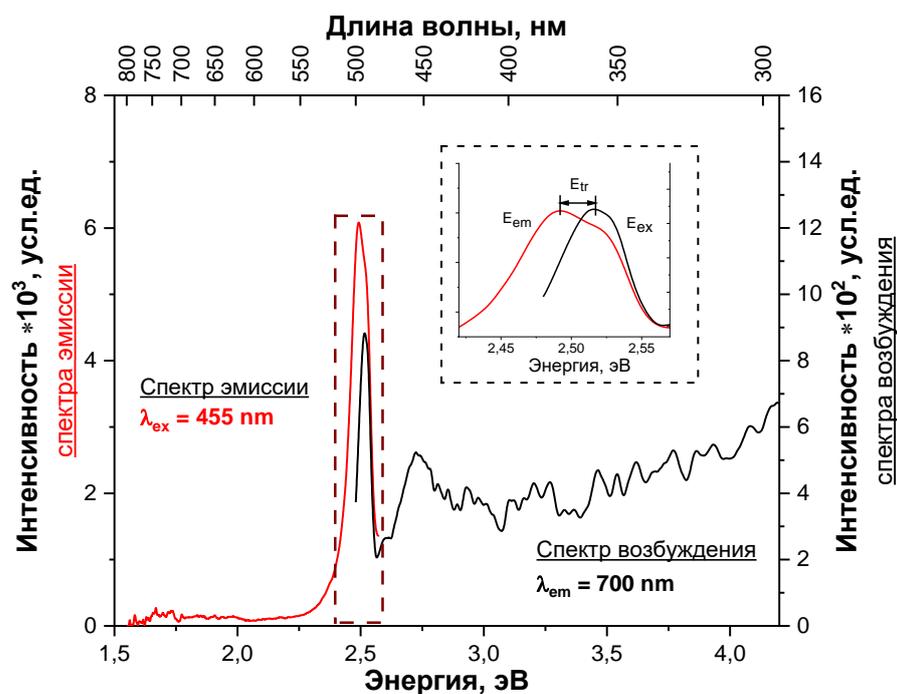


Рисунок 61. Спектр низкотемпературной фотолюминесценции $(C_6)DAPbI_4$. На вставке область в районе пика эмиссии автолокализованного экситона и спектра возбуждения свободного экситона.

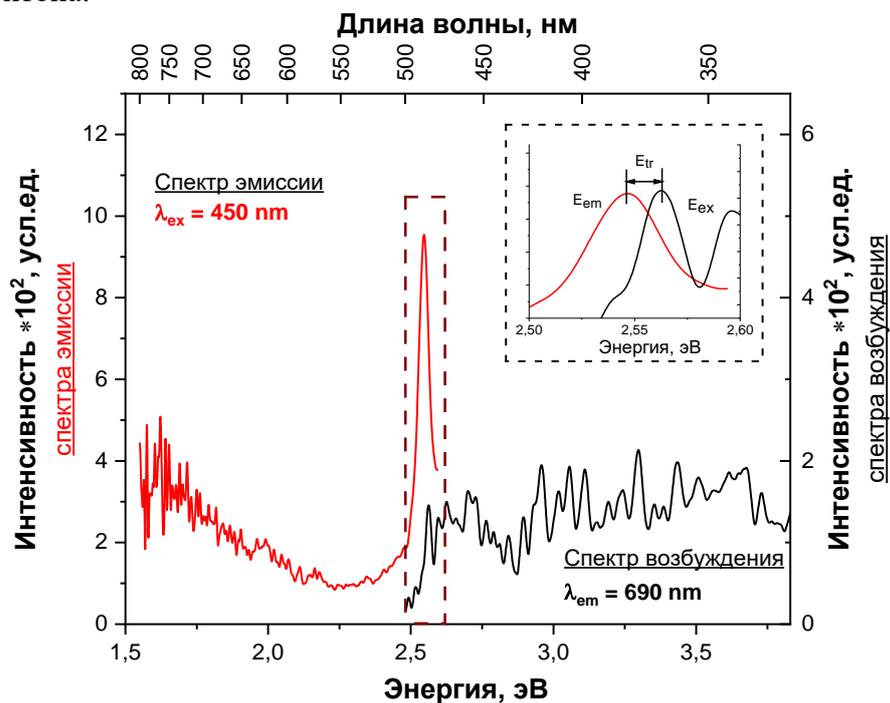


Рисунок 62. Спектр низкотемпературной фотолюминесценции $(C_8)DAPbI_4$. На вставке область в районе пика эмиссии автолокализованного экситона и спектра возбуждения свободного экситона.

В Таблица 6 приведены некоторые параметры низкотемпературной фотолюминесценции для различных гибридных перовскитов типа $(C_n)DAPbX_4$ в зависимости от их анионного ($X=Cl, Br, I$) и катионного ($n=4-8$) состава.

Таблица 6. Основные параметры низкотемпературной фотолюминесценции для различных гибридных перовскитов типа $(C_n)DAPbX_4$ ($X=Cl, Br, I; n=4-8$).

Состав	E_{STE} , нм	E_{STE} , эВ	E_{DTE} , нм	E_{DTE} , эВ	E_{ex} , нм	E_{ex} , эВ	E_{tr} , мэВ	I_{STE}/I_{DTE}
$(C_4)DAPbCl_4$	нет	нет	550,0	2,254	341,6	3,63	-	-
$(C_5)DAPbCl_4$	нет	нет	564,9	2,195	331,7	3,738	-	-
$(C_6)DAPbCl_4$	нет	нет	550,0	2,254	339,5	3,652	-	-
$(C_7)DAPbCl_4$	нет	нет	552,5	2,244	333,1	3,723	-	-
$(C_8)DAPbCl_4$	нет	нет	562,2	2,206	334,2	3,71	-	-
$(C_4)DAPbBr_4$	399,3	3,105	443,9	2,793	395,6	3,134	29,0	105,482
$(C_5)DAPbBr_4$	412,1	3,009	498,6	2,487	408,2	3,038	28,7	11,161
$(C_6)DAPbBr_4$	398,2	3,114	619,3	2,002	394,2	3,146	31,6	7,136
$(C_7)DAPbBr_4$	402,1	3,084	598,2	2,073	398,9	3,108	24,7	3,362
$(C_8)DAPbBr_4$	392,4	3,16	624,6	1,985	389,9	3,18	20,3	1,106
$(C_4)DAPbI_4$	504,1	2,460	736,6	1,683	497,6	2,492	32,2	6,353
$(C_5)DAPbI_4$	нет	нет	нет	нет	нет	нет	-	-
$(C_6)DAPbI_4$	498,5	2,487	709,0	1,749	492,4	2,518	30,9	8,416
$(C_7)DAPbI_4$	нет	нет	нет	нет	нет	нет	-	-
$(C_8)DAPbI_4$	486,7	2,548	676,8	1,832	484,5	2,559	11,6	5,016

Условные обозначения к таблице: «нет» - люминесценция отсутствует.

Видны следующие закономерности:

- все гибридные кристаллы, проявляющие люминесцентные свойства, демонстрируют широкополосную люминесценцию локализованных на дефектах экситонов; при этом среди них только бромидные и иодидные образцы демонстрируют узкополосную люминесценцию автолокализованных экситонов;
- иодидные кристаллы с нечетным количеством атомов углерода в органическом катионе не проявляют люминесцентные свойства;
- для хлоридных кристаллов характерна только широкополосная люминесценция локализованных на дефектах экситонов.
- для бромидных и иодидных кристаллов характерна большая интенсивность люминесценции автолокализованных экситонов по

сравнению с интенсивностью люминесценции локализованных на дефектах экситонов;

- энергия авто-локализации свободных экситонов зависит от анионного состава гибридных кристаллов: для бромидных – в диапазоне от 20 до 31 мэВ, для иодидных – от 11 до 31 мэВ;
- для бромидных кристаллов соотношение интенсивностей люминесценции автолокализованных экситонов и локализованных на дефектах экситонов зависит от размеров органического катиона и уменьшается по мере его роста;
- для иодидных кристаллов положение полосы люминесценции автолокализованных экситонов зависит от длины органического катиона и смещается в область меньших длин волн по мере его роста.

3.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия гибридных соединений на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{PbX}_4$ ($n=4-8$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

3.4.1 Исследование химического окружения основных элементов

На Рисунок 63 и Рисунок 64 представлены РФЭС-спектры гибридных кристаллов $(\text{C}_6)\text{DAPbX}_4$, ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в области характеристичных энергий связи основных элементов, входящих в их структуру (галогены, а также азот, углерод и свинец).

Характеристичные линии свинца $Pb4f7/2$ и $Pb4f5/2$ имеют полуширину 1,8 эВ (**Рисунок 63a**). Каждая из этих линий может быть аппроксимирована только одной гауссианой. Положение максимумов линии $Pb4f5/2$ для $(C_6)DAPbCl_4$, $(C_6)DAPbBr_4$ и $(C_6)DAPbI_4$ составляют 139,0 эВ, 138,4 эВ и 138,2 эВ соответственно. Наблюдаемый дрейф в сторону более низких энергий связи согласуется с литературными данными [44].

Подобно линиям свинца, линии углерода $C1s$ (**Рисунок 63b**), характеризующиеся максимумом при 285 эВ для всех трех составов также могут быть аппроксимированы единственной гауссианой. То есть ни положение, ни форма линии углерода не зависят от атома галогена.

В свою очередь каждая из линий галогенов $Cl2p$, $Br3d$ и $I4d$ имеет две хорошо различимые компоненты (**Рисунок 63c**). Учитывая, что часть галогенов находится в экваториальной плоскости октаэдров на бõльшем расстоянии от аминогрупп, а часть – в вершинах октаэдров, обращенных к аминогруппам, данное расщепление может быть связано именно с этим.

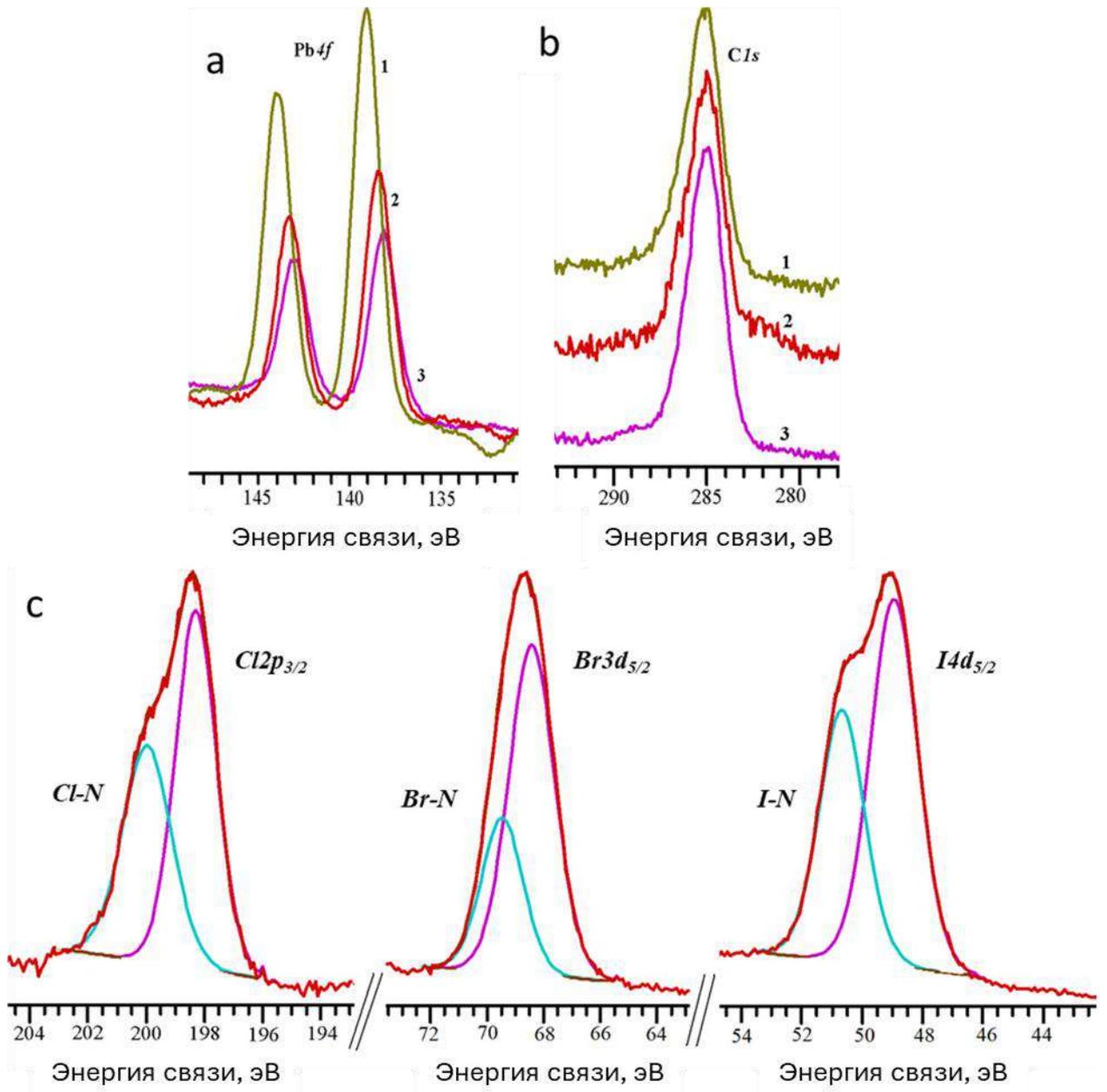


Рисунок 63. РФЭС-спектры $(C_6)DAPbX_4$, ($X=Cl, Br, I$) в области характеристичных энергий связи: а) $Pb\ 4f$; б) $C\ 1s$; в) галогенов. 1, 2 и 3 соответствуют Cl, Br и I .

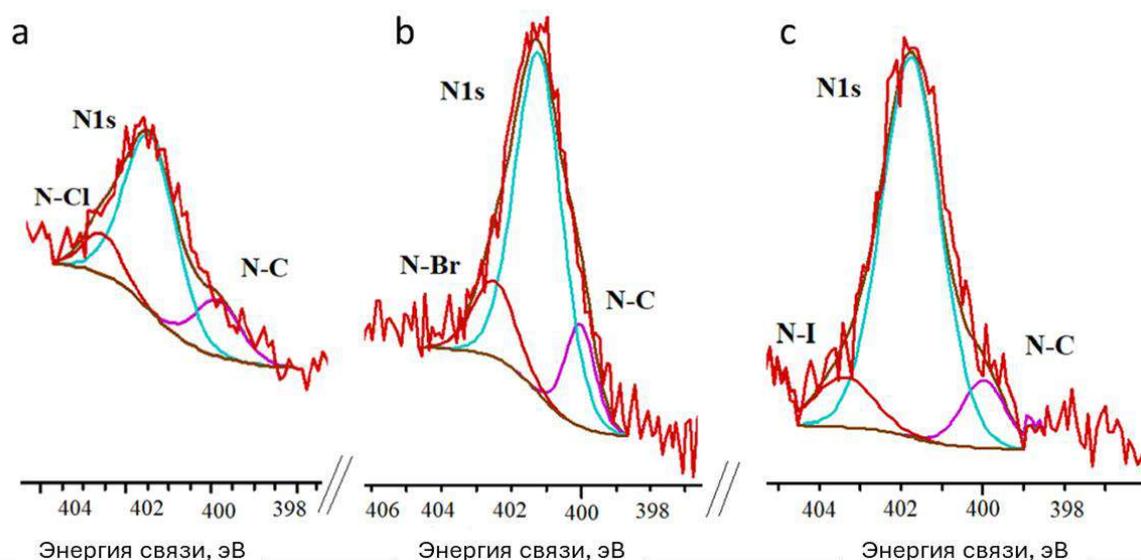


Рисунок 64. РФЭС-спектры $(C_6)DAPbX_4$ в области характеристичных энергий связи N1s для: а) X=Cl; б) X=Br; в) X=I.

Характеристичная линия азота (**Рисунок 64**) имеет сложную форму и может быть аппроксимирован суперпозицией трех гауссиан. Такая сложная форма обусловлена химическими сдвигами, которые возникают в результате взаимодействия атомов азота как с углеродным скелетом органического катиона (N-C), так и с галогенами (N-Cl, N-Br, N-I), что выше проявилось в расщеплении линий галогенов. Последнее связано с тем, что атомы азота участвуют в образовании водородных связей -N-H...X, стабилизирующих низкоразмерную гибридную структуру гибридных кристаллов [33].

Проведенные исследования других образцов дали аналогичные результаты и не приводятся тут, чтобы не перегружать текст работы.

3.4.2 Определение работы выхода и потенциала потолка валентной зоны

Для определения работы выхода (E_{WF}), и потенциала потолка валентной зоны (E_{VB}) для всех объектов исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были измерены спектры валентной зоны (VB) и обрыва вторичных электронов (Secondary Electron Cut-off - SEC). Значения работы выхода рассчитывались по формуле (4), а потолок валентной зоны - по формуле (5) в соответствии с методикой, предложенной в [52]:

$$E_{WF} = h\nu - E_{SEC}, \quad (4)$$

$$E_{VB} = h\nu - (E_{SEC} - E_I), \quad (5)$$

где $h\nu$ – энергия излучения (1253.6 эВ), E_{SEC} – энергия, определяемая линейной интерполяцией высокоэнергетического края линии обрыва вторичных электронов, E_I – энергия, определяемая линейной интерполяцией низкоэнергетического края линии в валентной области.

Типичные результаты, полученные в ходе данных измерений приведены на **Рисунок 65**.

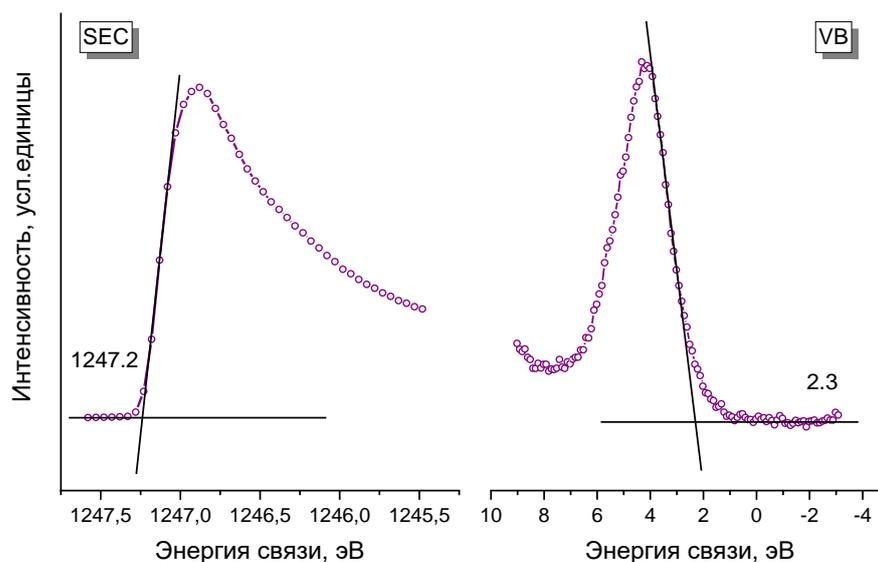


Рисунок 65. Спектры обрыва вторичных электронов (SEC) и спектры валентной зоны (VB), измеренные для образца $(C_4)DAPbBr_4$.

Полученные описанным способом данные для всех исследуемых гибридных кристаллов о максимуме валентной зоны, а также ионизационного потенциала, приведены в Таблица 7.

Таблица 7. Значения работы выхода (WF), потолка валентной зоны (E_{VB}) для гибридных перовскитов $(C_n)DAPbX_4$ ($n=4-8$, $X=Cl, Br, I$).

Состав	X=Cl		X=Br		X=I	
	E_{VB} , эВ	WF, эВ	E_{VB} , эВ	WF, эВ	E_{VB} , эВ	WF, эВ
$(C_4)DAPbX_4$	2.6	6.5	2.3	6.4	1.2	6.8
$(C_5)DAPbX_4$	2.7	7	2.3	7.1	1.2	8.6
$(C_6)DAPbX_4$	2.8	6.5	2.4	6.9	1.2	7.6
$(C_7)DAPbX_4$	2.8	6.4	2.4	6.2	1.3	7
$(C_8)DAPbX_4$	2.8	6.7	2.3	7.1	1.3	7.5

Из таблицы видно, что положение потолка валентной зоны относительно работы выхода практически не зависит от длины углеродной цепи органического катиона и определяется типом аниона в составе перовскита. В работе [56] на примере $(C_6)DAPbX_4$ ($X=Cl, Br, I$) было показано, что положение потолка валентной зоны определяется электроотрицательностью аниона. На Рисунок 66а показано положение потолка валентной зоны в зависимости от электроотрицательности аниона.

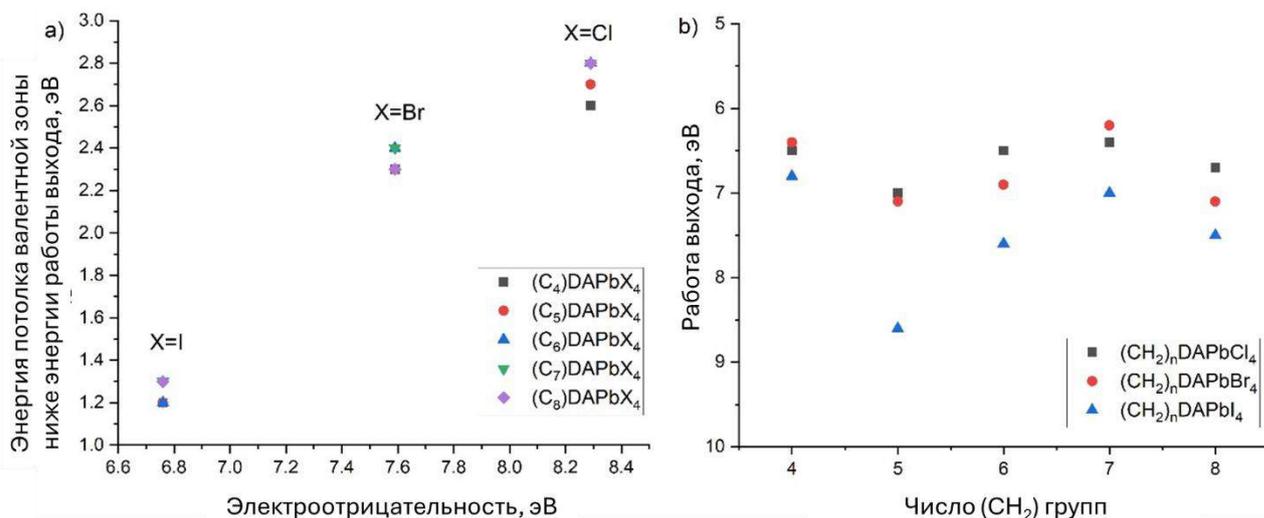


Рисунок 66. Положение потолка валентной зоны ниже работы выхода в зависимости от электроотрицательности аниона (а) и значения работы выхода (б) для различных гибридных перовскитов.

Видно, что, как и в работе [56], наблюдается прямая зависимость между электроотрицательностью аниона и положением потолка валентной зоны относительно работы выхода перовскита. Лишь для хлоридных перовскитов наблюдается также тренд на увеличение потенциала потолка валентной зоны по мере увеличения длины органического катиона.

При этом поведение работы выхода (**Рисунок 66b**) значительно отличается и обнаруживает значительное влияние на себя как со стороны типа аниона, так и длины углеродной цепи органического катиона.

3.5 Зонные структуры гибридных соединений на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида



Значения ширин запрещенных зон, полученных ранее методом СДО (Таблица 5) и данные о положении потенциала потолка валентной зоны и положении работы выхода (Таблица 7) позволяют сконструировать зонные структуры исследуемых гибридных перовскитов (**Рисунок 67**).

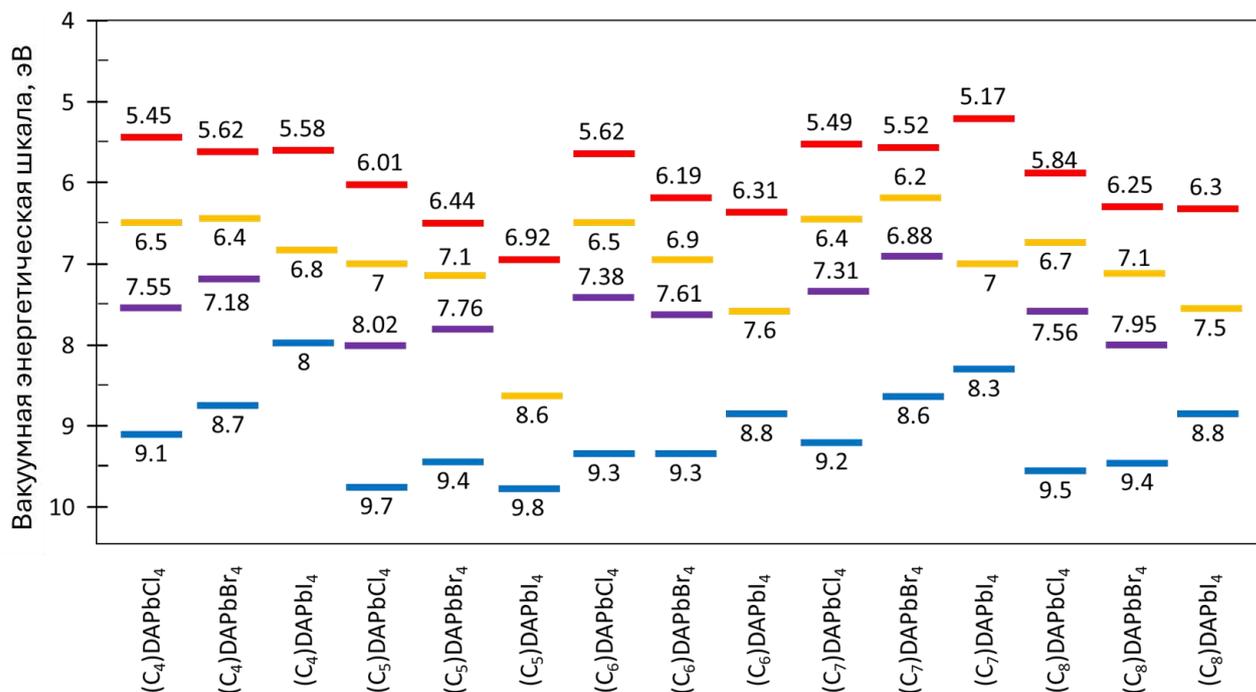


Рисунок 67. Зонные структуры $(C_n)DAPbX_4$ ($n=4-8$, $X=Cl, Br, I$). Синие линии – положение потолка валентной зоны, красные – дно зоны проводимости, желтые – значения работы выхода, фиолетовые – предполагаемые уровни дефектов (пояснения в тексте).

Видно несколько общих закономерностей. Так, для хлоридных и бромидных перовскитов работа выхода смещена в стороны зоны проводимости и располагается под ней примерно на расстоянии $\frac{1}{4}$ от ширины запрещенной зоны соответствующего перовскита. Для иодидных же перовскитов работа выхода занимает положение практически посередине между валентной зоной и зоной проводимости. Такое смещение работы выхода как правило наблюдается в полупроводниках в том случае, если в них присутствует дефект или примесь n -типа, энергетическая локализация которой на **Рисунок 67** показана фиолетовой линией.

3.6 Фазовые переходы в гибридных соединениях на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{PbX}_4$ ($n=4-8$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

3.6.1 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Наличие в исследуемых гибридных кристаллах достаточно протяженных линейных органических катионов, разделяющих неорганические слои, делает возможным их существование в различных кристаллических конфигурациях, переход между которыми может сопровождаться фазовыми переходами. Для исследования фазового многообразия исследуемых гибридных кристаллов они были проанализированы методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

На **Рисунок 68** представлены ДСК кривые в циклах «охлаждение-нагрев» для гибридных кристаллов $(\text{C}_n)\text{DAPbCl}_4$ ($n=4-8$). Видно, что наличие фазового перехода и его характеристики для хлоридных кристаллов сильно зависят от структуры органического катиона.

Для $(\text{C}_4)\text{DAPbCl}_4$ (**Рисунок 68a**) фазовый переход наблюдается при 289 - 326 К. Здесь и далее указываются сначала температура фазового перехода при охлаждении ($T_{\text{охл}}$), а затем – при нагреве ($T_{\text{нагр}}$). Разница температур фазового перехода для гибридного кристалла $(\text{C}_4)\text{DAPbCl}_4$ $\Delta T = T_{\text{нагр}} - T_{\text{охл}}$ составляет 36 К.

Для $(\text{C}_5)\text{DAPbCl}_4$ (**Рисунок 68b**) фазового перехода не наблюдается.

Для $(\text{C}_6)\text{DAPbCl}_4$ (**Рисунок 68c**) наблюдается несколько фазовых переходов. Первый наблюдается при 403 - 401 К ($\Delta T = 2$ К). Вторым фазовым переходом имеет

более сложный характер: при охлаждении соответствующий экзоэффект наблюдается при 269 К, тогда как при нагреве наблюдается два эндоэффекта – при 229 К ($\Delta T = -40$ К) и при 293 К ($\Delta T = 24$ К).

Для $(C_7)DAPbCl_4$ (Рисунок 68d) наблюдается один фазовый переход при 369 - 375 К ($\Delta T = 6$ К).

Для $(C_8)DAPbCl_4$ (Рисунок 68e) также наблюдается один фазовый переход при 311 - 319 К ($\Delta T = 8$ К).

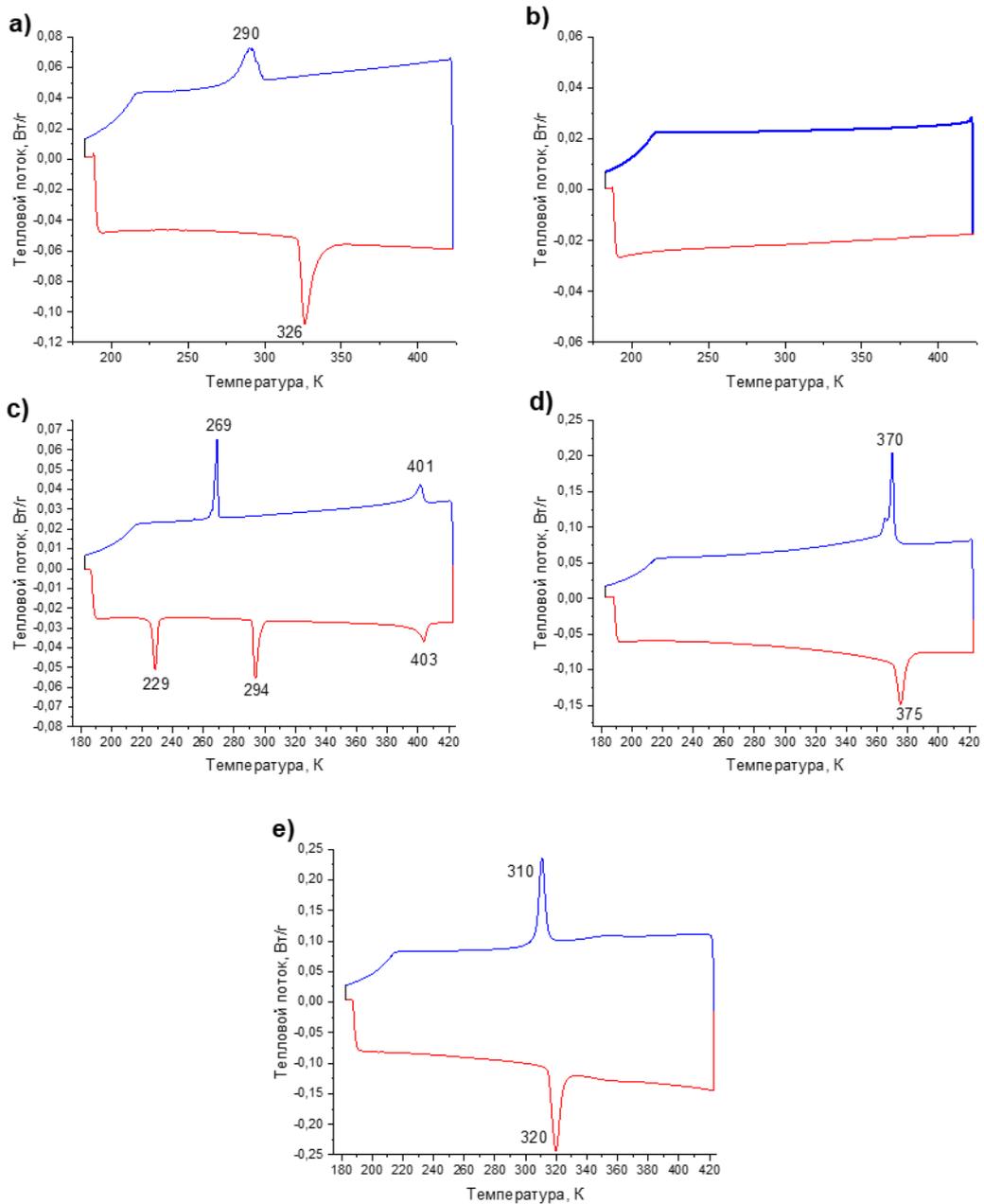


Рисунок 68. ДСК кривые в циклах «охлаждение-нагрев» для $(C_n)DAPbCl_4$: $n=4$ (a), $n=5$ (b), $n=6$ (c), $n=7$ (d), $n=8$ (e).

На **Рисунок 69** представлены ДСК кривые в циклах «охлаждение-нагрев» для гибридных кристаллов $(C_n)DAPbBr_4$ ($n=4-8$). Как и в случае хлоридных кристаллов видно, что наличие фазового перехода и его характеристики для сильно зависят от структуры органического катиона.

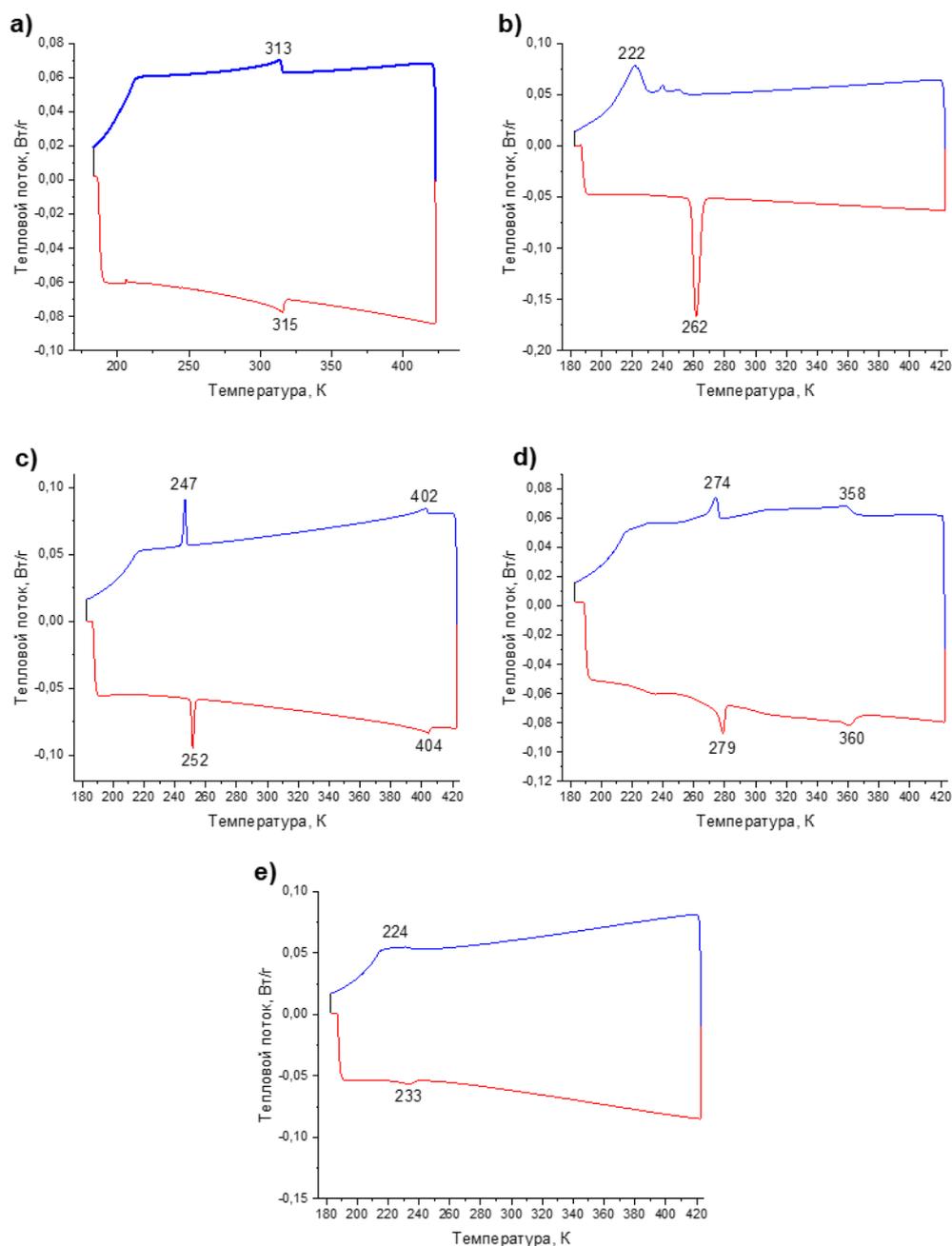


Рисунок 69. ДСК кривые в циклах «охлаждение-нагрев» для $(C_n)DAPbBr_4$: $n=4$ (a), $n=5$ (b), $n=6$ (c), $n=7$ (d), $n=8$ (e).

Для $(C_4)DAPbBr_4$ (**Рисунок 69a**) фазовый переход наблюдается при 313 – 315 К ($\Delta T = 2$ К). Для $(C_5)DAPbBr_4$ (**Рисунок 69b**) фазовый переход наблюдается

при 222 – 262 К ($\Delta T = 40$ К). Для $(C_6)DAPbBr_4$ (Рисунок 69с) характерно два фазовых перехода: один наблюдается при 402 – 404 К ($\Delta T = 2$ К), второй – при 247—252 К ($\Delta T = 5$ К). Для $(C_7)DAPbBr_4$ (Рисунок 69d) также характерно два фазовых перехода: при 358-361 К ($\Delta T = 3$ К) и при 273,5-278 К ($\Delta T = 4,5$ К). Для $(C_8)DAPbBr_4$ (Рисунок 69е) наблюдается один фазовый переход при 232 - 234 К ($\Delta T = 2$ К). Таким образом видно, что в основном для бромидных кристаллов характерны фазовые переходы с малым значением ΔT (до 5 К). Единственным исключением является состав $(C_5)DAPbBr_4$.

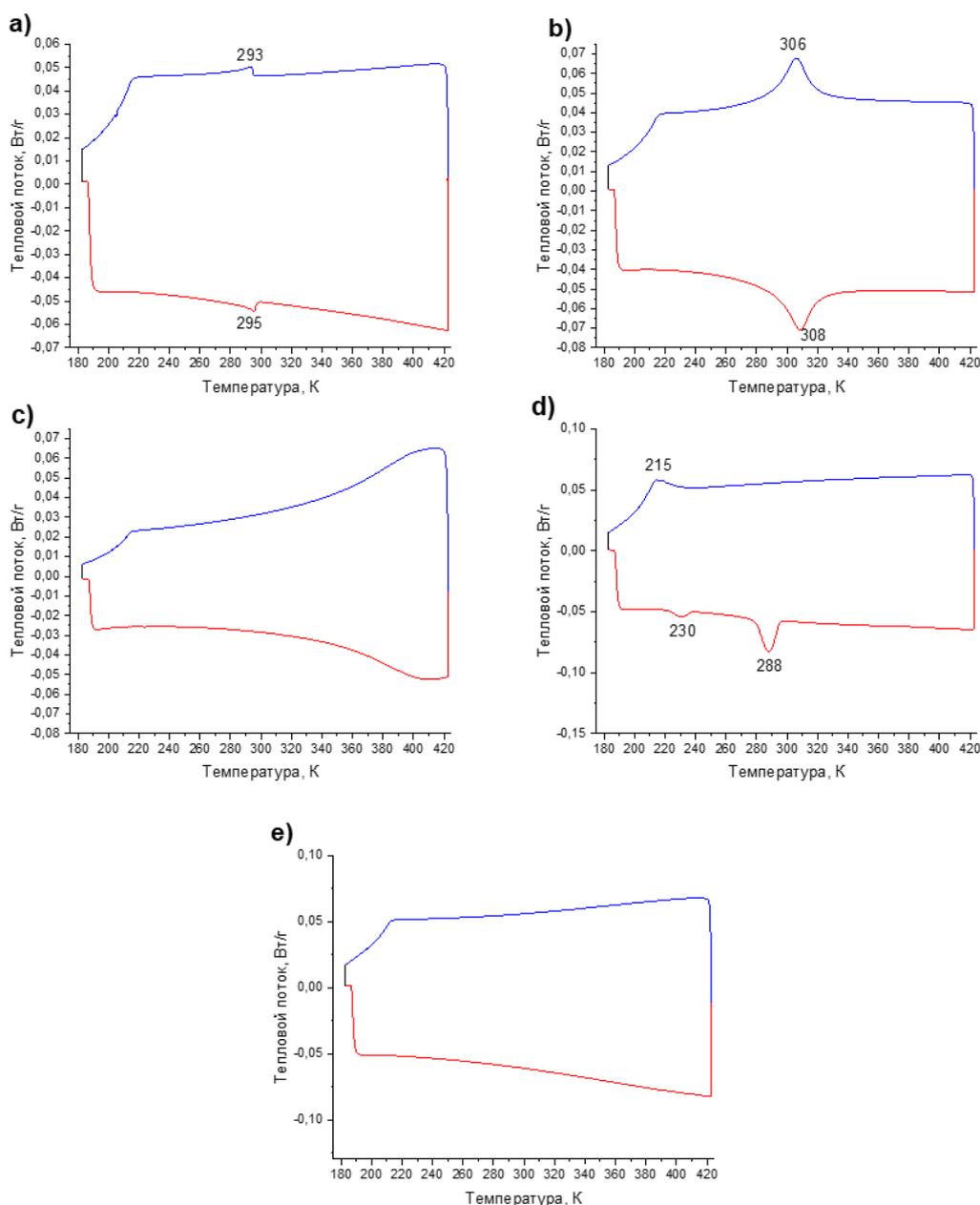


Рисунок 70. ДСК кривые в циклах «охлаждение-нагрев» для $(C_n)DAPbI_4$: n=4 (a), n=5 (b), n=6 (c), n=7 (d), n=8 (e).

На **Рисунок 70** представлены ДСК кривые в циклах «охлаждение-нагрев» для гибридных кристаллов $(C_n)DAPbI_4$ ($n=4-8$). Образцы $(C_6)DAPbI_4$ и $(C_8)DAPbI_4$ не демонстрируют фазовых переходов. Для кристаллов $(C_4)DAPbI_4$ фазовый переход наблюдается при 293 – 295 К ($\Delta T = 2$ К). Для кристаллов $(C_5)DAPbI_4$ фазовый переход наблюдается при 306 – 308 К ($\Delta T = 2$ К). Для кристаллов $(C_7)DAPbI_4$ наблюдается картина схожая с $(C_6)DAPbCl_4$: при охлаждении экзоэффект наблюдается при 217 К, тогда как при нагреве наблюдается два эндоэффекта: при 231 К ($\Delta T = 14$ К) и при 288 К ($\Delta T = 71$ К).

В Таблица 8 объединены данные о температурах фазовых переходах и соответствующих им значениях изменения энтальпии для гибридных кристаллов различного анионного и катионного состава.

Таблица 8. Температура и энтальпии экзо- и эндоэффектов при охлаждении/нагреве гибридных соединений типа $(C_n)DAPbX_4$ ($X=Cl, Br, I$).

Состав	Охлаждение		Нагрев	
	T, К	ΔH , Дж/моль	T, К	ΔH , Дж/моль
$(C_4)DAPbCl_4$	290	1032	326	1422
$(C_5)DAPbCl_4$	нет	нет	нет	нет
$(C_6)DAPbCl_4$	401	201	403	191
	269	383	293	453
			229	336
$(C_7)DAPbCl_4$	369	1659	375	1472
$(C_8)DAPbCl_4$	311	3128	319	3623
$(C_4)DAPbBr_4$	313	271	315	210
$(C_5)DAPbBr_4$	222	1899	262	3016
$(C_6)DAPbBr_4$	402	60	404	84
	247	381	252	400
$(C_7)DAPbBr_4$	358	158	361	198
	273	435	278	527
$(C_8)DAPbBr_4$	232	660	234	128
$(C_4)DAPbI_4$	293	137	295	129
$(C_5)DAPbI_4$	306	2801	308	2924
$(C_6)DAPbI_4$	нет	нет	нет	нет
$(C_7)DAPbI_4$	217	1372	231	246
			288	1906
$(C_8)DAPbI_4$	нет	нет	нет	нет

Условные обозначения к таблице: «нет» - отсутствие экзо- или эндоэффекта.

3.6.2 Исследование фазовых переходов методами рентгеновской дифракции

Из-за большого количества объектов исследования и обилия обнаруженных фазовых переходов в них, особенности изменения структуры гибридных кристаллов при фазовых переходах будет более подробно исследовано на примере $(C_6)DAPbCl_4$, как на наиболее типичном образце.

В работе [56] подробно описана и проанализирована элементарная ячейка исследуемого гибридного кристалла при 100 К (см. **Рисунок 71a**). При повышении температуры до 323 К наблюдается изменение кристаллической решетки (см. **Рисунок 71b**). Здесь и далее образец, характеризующийся кристаллической решеткой, представленной на **Рисунок 71a**, будем называть низкотемпературной (LT) фазой $(C_6)DAPbCl_4$ (LT- $(C_6)DAPbCl_4$), а образец, характеризующийся кристаллической решеткой, представленной на **Рисунок 71b**, – высокотемпературной (HT) фазой $(C_6)DAPbCl_4$ (HT- $(C_6)DAPbCl_4$).

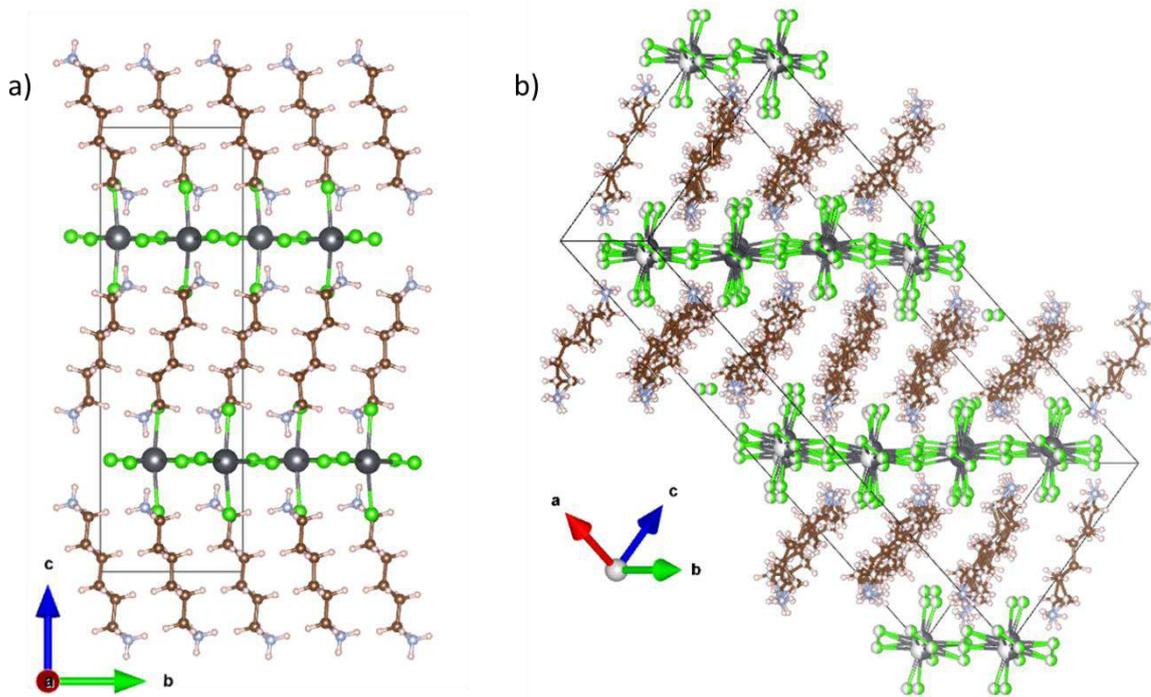


Рисунок 71. Элементарная ячейка гибридного кристалла $(C_6)DAPbCl_4$ при 100 К (a) и при 323 К (b).

Видно, что HT-фаза характеризуется значительной степенью разупорядоченности как сети неорганических октаэдров (Рисунок 72), так и органического катиона (Рисунок 73).

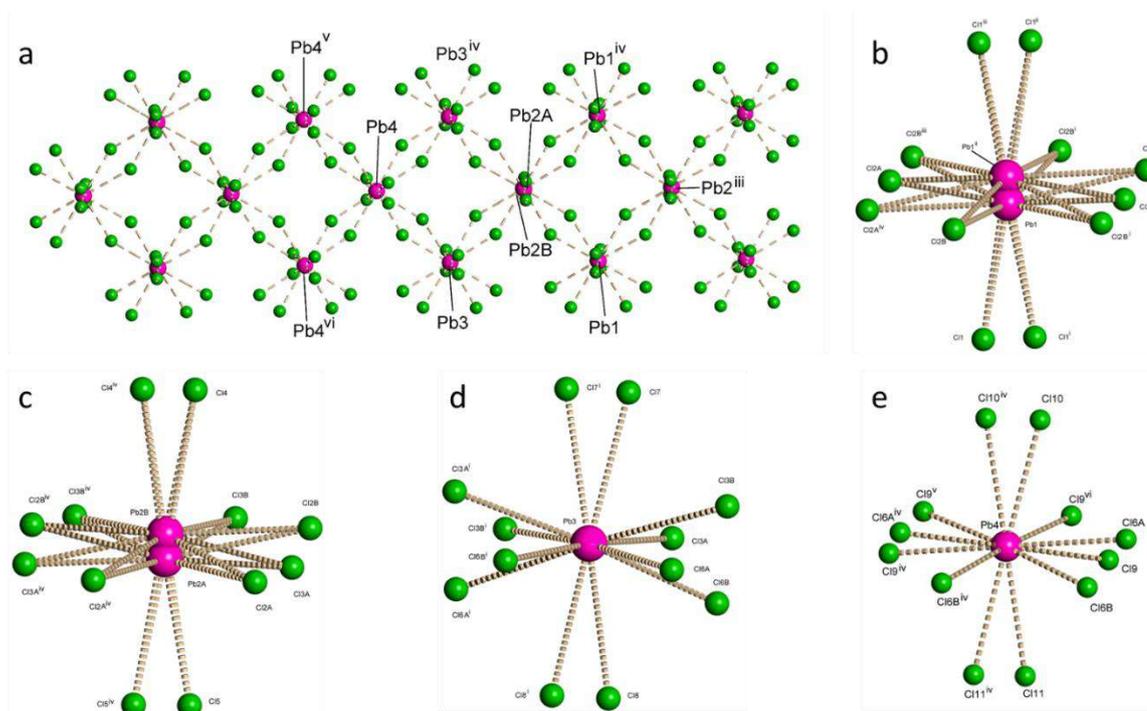


Рисунок 72. Разупорядочение сети неорганических октаэдров (а) и некоторых октаэдров (b-e) в элементарной ячейке LT-(C₆)DAPbCl₄.

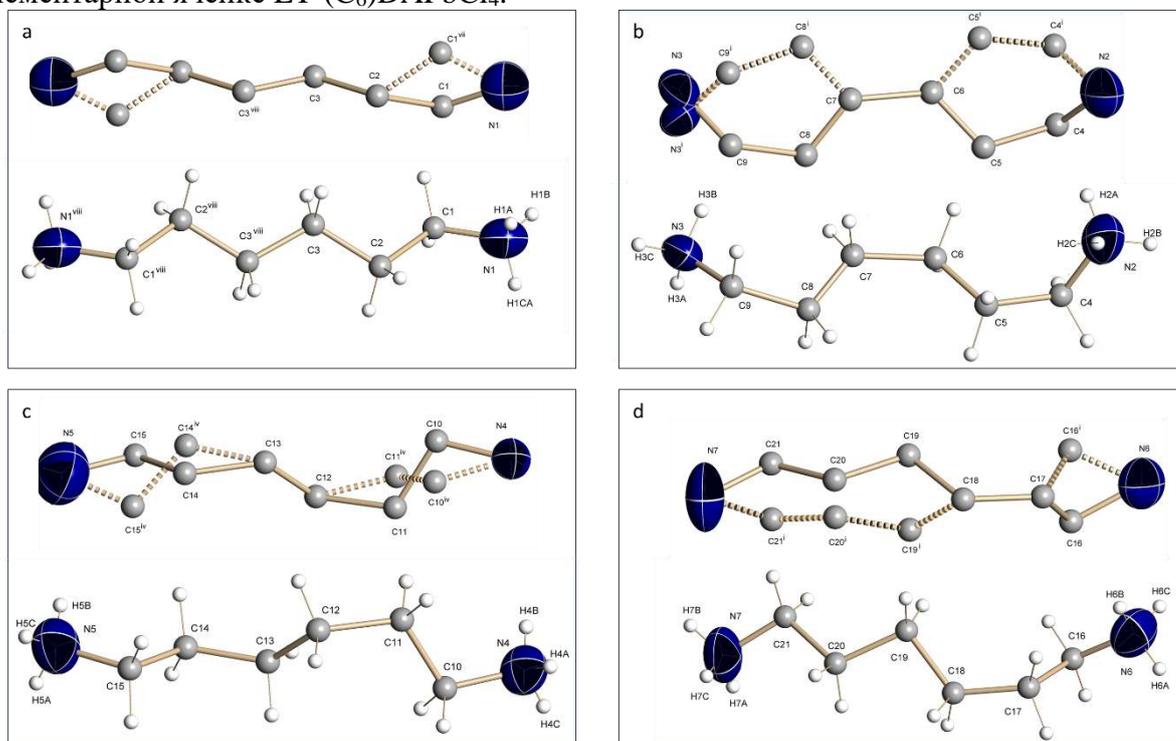


Рисунок 73. Различные конформации органического катиона, присутствующего в элементарной ячейке LT-(C₆)DAPbCl₄. Каждая конформация показана в двух проекциях.

В Таблица 9 приведены данные о длинах связи между различными атомами в элементарной ячейке гибридного перовскита $(\text{C}_6)\text{DAPbCl}_4$.

Таблица 9. Длины связи (в Å) в элементарной ячейке LT- $(\text{C}_6)\text{DAPbCl}_4$.

Pb1—C11 ⁱ	2.631 (6)	Pb2B—C13B	2.888 (5)	C11—Pb1 ⁱⁱ	3.115 (6)
Pb1—C11	2.631 (6)	Pb2B—C13B ^{iv}	2.888 (5)	C12A—Pb1 ⁱⁱ	2.835 (6)
Pb1—C12A ⁱⁱ	2.835 (6)	Pb2B—C13A ^{iv}	2.891 (5)	C12B—Pb1 ⁱⁱ	2.922 (6)
Pb1—C12A ⁱⁱⁱ	2.835 (6)	Pb2B—C13A	2.891 (5)	C19—Pb4 ^{vi}	2.879 (5)
Pb1—C12B ⁱ	2.840 (6)	Pb2B—C15	3.093 (6)	N1—C1	1.37 (3)
Pb1—C12B	2.840 (6)	Pb2B—C15 ^{iv}	3.093 (5)	N1—C1 ^{vii}	1.37 (3)
Pb1—C12A	2.904 (6)	Pb3—C13A	2.822 (5)	C1—C2	1.47 (2)
Pb1—C12A ⁱ	2.904 (6)	Pb3—C13A ⁱ	2.822 (5)	C2—C3	1.49 (3)
Pb1—C12B ⁱⁱ	2.922 (6)	Pb3—C17	2.834 (5)	C3—C3 ^{viii}	1.44 (3)
Pb1—C12B ⁱⁱⁱ	2.922 (6)	Pb3—C17 ⁱ	2.834 (5)	N2—C4	1.437 (16)
Pb1—C11 ⁱⁱ	3.115 (6)	Pb3—C16B ⁱ	2.863 (5)	N3—C9	1.474 (17)
Pb1—C11 ⁱⁱⁱ	3.115 (6)	Pb3—C16B	2.863 (5)	C4—C5	1.46 (3)
Pb2A—C15	2.658 (5)	Pb3—C13B ⁱ	2.867 (5)	C5—C6	1.37 (3)
Pb2A—C15 ^{iv}	2.658 (5)	Pb3—C13B	2.867 (5)	C6—C7	1.54 (3)
Pb2A—C12A ^{iv}	2.811 (6)	Pb3—C18 ⁱ	2.872 (5)	C7—C8	1.31 (3)
Pb2A—C12A	2.811 (6)	Pb3—C18	2.872 (5)	C8—C9	1.51 (3)
Pb2A—C13A ^{iv}	2.817 (5)	Pb3—C16A	2.907 (5)	N4—C10	1.470 (15)
Pb2A—C13A	2.817 (5)	Pb3—C16A ⁱ	2.907 (5)	N5—C15	1.455 (17)
Pb2A—C12B	2.929 (6)	Pb4—C110	2.833 (6)	C10—C11	1.515 (17)
Pb2A—C12B ^{iv}	2.929 (6)	Pb4—C110 ^{iv}	2.833 (6)	C11—C12	1.527 (17)
Pb2A—C13B	2.933 (5)	Pb4—C16B	2.845 (5)	C12—C13	1.431 (18)
Pb2A—C13B ^{iv}	2.933 (5)	Pb4—C16B ^{iv}	2.846 (5)	C13—C14	1.494 (17)
Pb2A—C14	3.082 (6)	Pb4—C111	2.846 (6)	C14—C15	1.503 (19)
Pb2A—C14 ^{iv}	3.082 (6)	Pb4—C111 ^{iv}	2.846 (6)	N6—C16	1.454 (18)
Pb2B—C14	2.647 (6)	Pb4—C19 ^{iv}	2.851 (6)	N7—C21	1.432 (15)
Pb2B—C14 ^{iv}	2.647 (6)	Pb4—C19	2.851 (6)	C16—C17	1.511 (18)
Pb2B—C12B	2.855 (6)	Pb4—C16A ^{iv}	2.865 (5)	C17—C18	1.454 (17)
Pb2B—C12B ^{iv}	2.855 (6)	Pb4—C16A	2.865 (5)	C18—C19	1.520 (18)
Pb2B—C12A ^{iv}	2.873 (6)	Pb4—C19 ^v	2.879 (5)	C19—C20	1.511 (18)
Pb2B—C12A	2.874 (6)	Pb4—C19 ^{vi}	2.879 (5)	C20—C21	1.507 (17)

Для анализа степени разупорядоченности кристаллической структуры как правило применяют ряд формальных параметров, подробно описанных в разделе 3.1.3. Также для анализа изменения степени разупорядоченности кристаллической решетки $(\text{C}_6)\text{DAPbCl}_4$ важными параметром является объем неорганических октаэдров (V). В Таблица 10 приведены все перечисленные выше параметры для высоко- и низкотемпературной фаз $(\text{C}_6)\text{DAPbCl}_4$.

Таблица 10. Параметры разупорядоченности кристаллической решетки (C₆)DAPbCl₄.

Параметр разупорядоченности	Номер октаэдра в элементарной ячейке	HT-(C ₆)DAPbCl ₄	LT-(C ₆)DAPbCl ₄
$d_{av}, \text{Å}$	1	2,8326	2.8757
	2	2,8711	2.8757
	3	2,8613	2.8757
	4	2,8519	2.8757
	5	2,8608	-
$\Delta d \cdot 10^{-3}, \text{Å}$	1	29,35	10.18
	2	36,06	10.18
	3	5,15	10.18
	4	3,14	10.18
	5	11,98	-
$\sigma_{in}^2, \text{Å}^2$	1	180,775	33.1915
	2	394,6057	33.1915
	3	200,4606	33.1915
	4	317,2978	33.1915
	5	309,6877	-
$V, \text{Å}^3$	1	27,9893	31.2682
	2	25,9648	31.2682
	3	28,4878	31.2682
	4	26,4612	31.2682
	5	27,0892	-
$\varphi_{av}, ^\circ$		151.19	141,44

Прежде всего отметим, что низкотемпературная фаза характеризуется полностью одинаковыми неорганическими октаэдрами. Таких октаэдров в элементарной ячейке четыре, и они характеризуются одинаковыми параметрами разупорядоченности. Переход к высокотемпературной фазе сопровождается тем, что октаэдров в элементарной ячейке становится пять и все они имеют собственные параметры разупорядоченности.

Высокотемпературная фаза характеризуется меньшим средним расстоянием между свинцом и хлором в октаэдре (d_{av}). Если для низкотемпературной фазы среднее расстояние составляет 2,8757 Å, то для высокотемпературной фазы d_{av} лежит в диапазоне 2,8326–2,8711 Å. При этом данное сокращение длин связи сопровождается уменьшением объемов

октаэдров с $31,2682 \text{ \AA}^3$ для низкотемпературной фазы до $25,9648\text{-}28,4878 \text{ \AA}^3$ для высокотемпературной.

С параметром Δd ситуация более сложная. Низкотемпературная фаза характеризуется $\Delta d = 10,18 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$. У высокотемпературной фазы часть октаэдров (№ 3 и 4) характеризуются меньшим значением Δd ($5,15 \cdot 10^{-3}$ и $3,14 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ соответственно), часть (№1 и 2) – большим ($29,35 \cdot 10^{-3}$ и $36,06 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ соответственно), а октаэдр № 5 – примерно таким же ($11,98 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$).

В идеальном октаэдре атом свинца находится в центре и все углы Cl-Pb-Cl (α) составляют 90° . Соответственно, параметр σ_{in}^2 характеризует разупорядоченность кристаллической решетки, связанную со смещением атома свинца из центра октаэдра. Из Таблица 10 видно, что такой вид разупорядоченности структуры также значительно больше выражен в высокотемпературной фазе. При этом нет явной корреляции между параметрами Δd и σ_{in}^2 .

В идеальном трехмерном перовските наклон октаэдров друг относительно друга отсутствует, соответственно, угол Pb-Cl-Pb (φ_{av}) равен 180° . Чем этот угол меньше, тем сильнее разупорядоченность сети октаэдров друг относительно друга. Из Таблица 10 видно, что высокотемпературная фаза обладает большим значением угла φ_{av} (151.19°) по сравнению с низкотемпературной (141.44°), что говорит о большей степени структурного совершенства сети неорганических октаэдров.

Таким образом высокотемпературная фаза характеризуется большей степенью искажения октаэдров, однако более совершенной структурой сети октаэдров, менее наклоненных друг относительно друга. То есть можно говорить о том, что переход между фазами сопровождается изменением типа разупорядоченности кристаллической решетки.

Это еще раз подтверждает обнаруженную ранее при анализе структуры всех 15 гибридных кристаллов конкуренцию между двумя типами разупорядоченности их кристаллической решетки: или деформация октаэдров

при сохранении относительного совершенства соединения октаэдров друг с другом; или сохранение относительного совершенства структуры отдельных октаэдров при увеличении степени разупорядоченности сети октаэдров.

Если данные монокристалльной рентгеновской дифракции позволяют установить структуры элементарных ячеек высоко- и низкотемпературной фаз, то методом порошкового рентгенофазового анализа (PXRD) можно пронаблюдать динамику перехода гибридного кристалла между этими фазами. На **Рисунок 74** показаны обзорные порошковые дифрактограммы of $(C_6)DAPbCl_4$, полученные в режимах «на охлаждении» и «на нагрев», а на **Рисунок 75** – наиболее характеристичная для LT- and HT-phases область дифрактограмм.

Видно, что переход из высокотемпературной в низкотемпературную фазы при охлаждении происходит при в области 258 К (ср. кривые 2 и 3 **Рисунок 74**). При нагреве обратный переход наблюдается при больших температурах – в области 293 К (сравни кривые 15 и 16 **Рисунок 74**). Таким образом по данным порошковой дифракции также можно говорить о существовании гистерезиса в переходе между высоко- и низкотемпературными фазами перовскита $(C_6)DAPbCl_4$.

Данные порошковой рентгеновской дифракции прекрасно согласуются с приведенными выше данными ДСК: фазовому переходу из высоко- в низкотемпературную фазу соответствует экзоэффект при 269 К на кривой охлаждения, а переходу из низко- в высокотемпературную фазу - эндоэффект при 293 К на кривой нагрева. При этом эндоэффект при 229 К на кривой нагрева не сопровождается перестройкой кристаллической решетки.

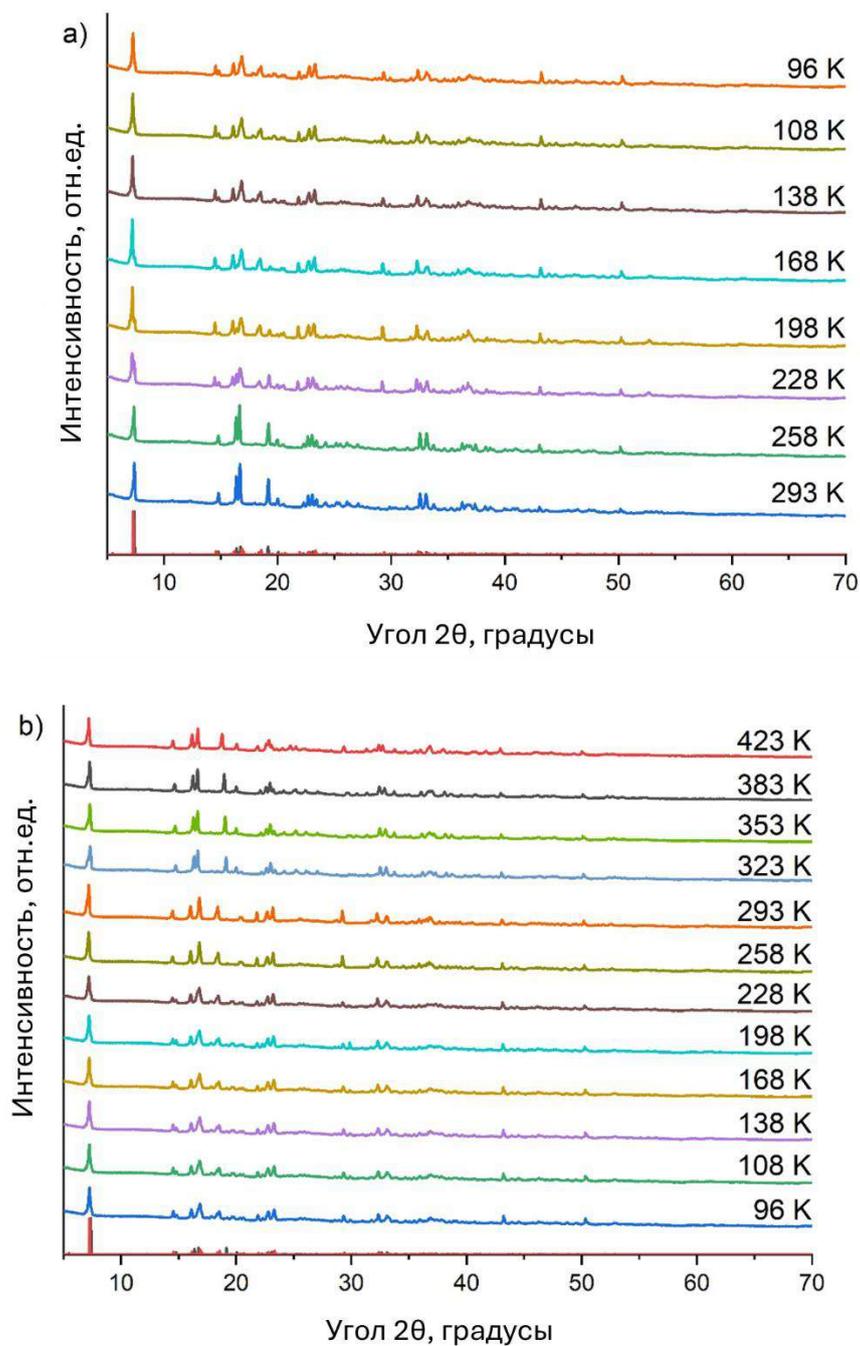


Рисунок 74. Порошковые дифрактограммы $(C_6)DAPbCl_4$, полученные в режимах "на охлаждение" (а) и "на нагрев" (б). Красные и черные столбчатые диаграммы в нижних частях рисунков соответствуют рассчитанным низкотемпературной и высокотемпературной фазам.

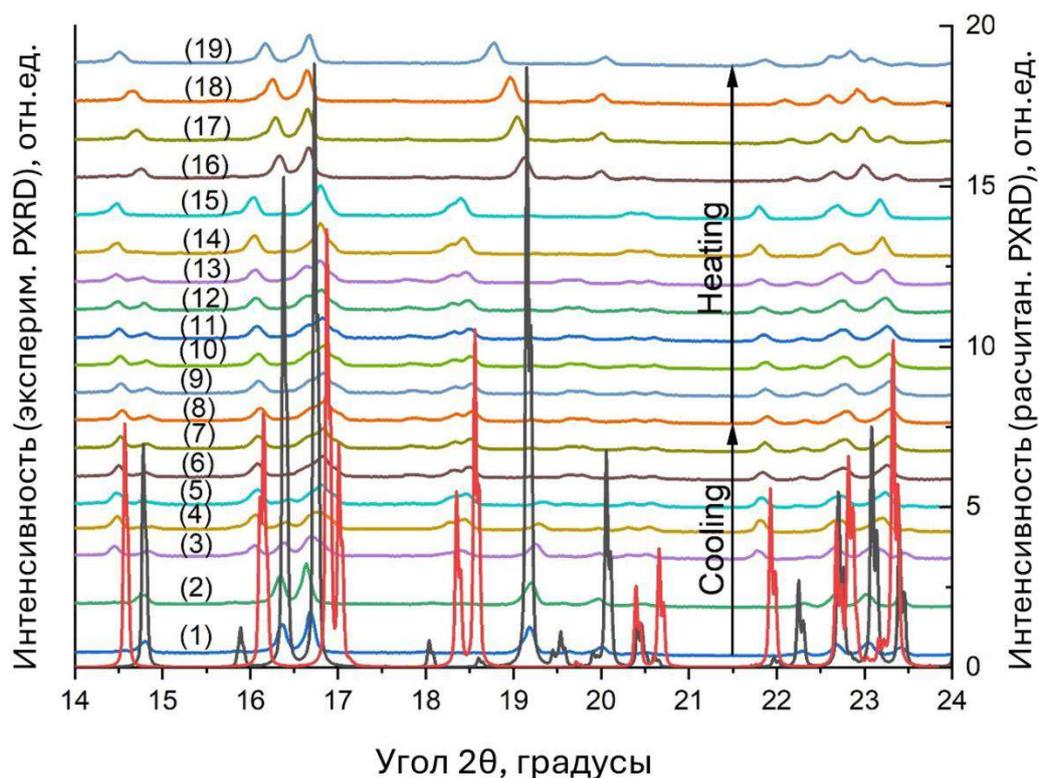


Рисунок 75. Характеристичная область порошковых дифрактограмм of $(C_6)DAPbCl_4$ полученные в режиме «на охлаждении» и «на нагрев». Красные и черные дифрактограммы в нижней части рисунка соответствуют рассчитанным низкотемпературной и высокотемпературной фазам. Цифрами обозначены экспериментальные дифрактограммы, полученные при температурах: (1), (15) – 293 К, (2), (14) – 258 К, (3), (13) – 228 К, (4), (12) – 198 К, (5), (11) – 168 К, (6), (10) – 138 К, (7), (9) – 108 К, (8) – 96 К, (16) – 323 К, (17) – 353 К, (18) – 383 К, (19) – 423 К.

3.6.3 Исследование фазовых переходов люминесцентными методами

Как было показано ранее [56], данный гибридный кристалл при низких температурах демонстрирует широкополосную люминесценцию в диапазоне 400-700 нм с максимумом в области 530 нм (Рисунок 76). Спектр возбуждения имеет 2 полосы: узкую полосу возбуждения с максимумом при 330 нм и более широкую полосу при 250-315 нм с максимумом при 300 нм. Красная граница

возбуждения люминесценции (3,76 эВ) близка к ширине запрещенной зоны этого кристалла, которая, как было установлено ранее, составляет 3,79 эВ. Длина волны возбуждения люминесценции не влияет на положение максимума длины волны эмиссии. Как отмечалось выше широкополосная люминесценция характерна для люминесценции автолокализованных экситонов (DLE), а узкая полоса возбуждения люминесценции при 330 нм, напротив, характерна для свободных экситонов (FE).

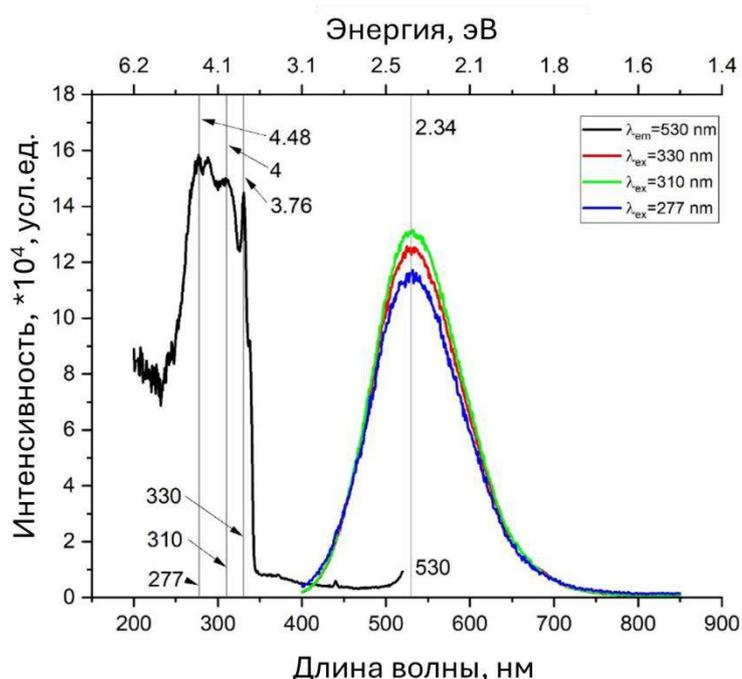


Рисунок 76. Типичные спектры низкотемпературной фотолюминесценции и спектр возбуждения люминесценции для гибридного кристалла $C_6DAPbCl_4$.

С изменением температуры интенсивность фотолюминесценции меняется из-за увеличения канала безызлучательной (фононной) рекомбинации. На **Рисунок 77** показано, как меняется интенсивность люминесценции исследуемого гибридного кристалла с изменением температуры. Данный эксперимент проводился в двух режимах. В первом случае исследуемый образец охлаждался от комнатной температуры до температуры жидкого азота (Режим «на охлаждение»). Во втором случае тот же образец нагревался до комнатной температуры (Режим «на нагрев»). Видно, что в этих двух режимах образец ведет себя по-разному - наблюдается температурный гистерезис люминесценции.

Обычно температурная зависимость интенсивности люминесценции может быть описана уравнением Мотта-Зейтца [57, 58]:

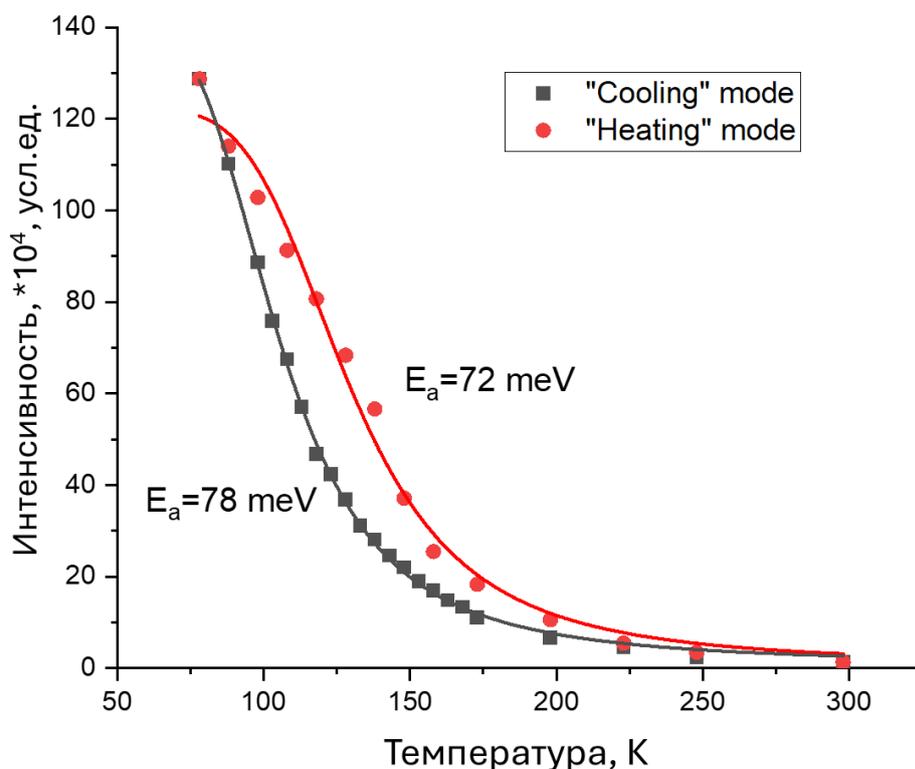


Рисунок 77. Температурная зависимость интенсивности фотолюминесценции гибридного кристалла $C_6DAPbCl_4$, полученная в разных режимах. Линии – результат интерполяции экспериментальных данных (точки) формулой Мота-Зейтца (пояснения в тексте).

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + Ae^{-E_a/kT}} \quad (1)$$

где I_0 - интенсивность люминесценции при 0 К, E_a - энергия активации тушения люминесценции, A - и безразмерный коэффициент связанный с вероятностью излучательной рекомбинации.

Применение формулы (1) к полученным экспериментальным данным позволяет определить энергии активации тушения люминесценции в режиме «на охлаждение» ($E_a^{cooling} = 0.78$ эВ) и в режиме «на нагрев» ($E_a^{heating} = 0.72$ эВ).

Для подтверждения того, что наблюдаемые результаты являются именно температурным гистерезисом люминесценции, был дополнительно проведен эксперимент с длительной стабилизацией температуры при 298 К, 148 К и 81 К

в обоих режимах. В этом эксперименте образец выдерживался при заданной температуре в течение 30 минут перед записью спектра люминесценции. Результаты этого эксперимента представлены на **Рисунок 78**. Видно, что при 148 К также наблюдается разница в интенсивности люминесценции, обусловленная режимом («на нагрев» или «на охлаждение»), в котором находится образец (Рисунок 78a), чего не наблюдается при комнатной температуре (Рисунок 78b).

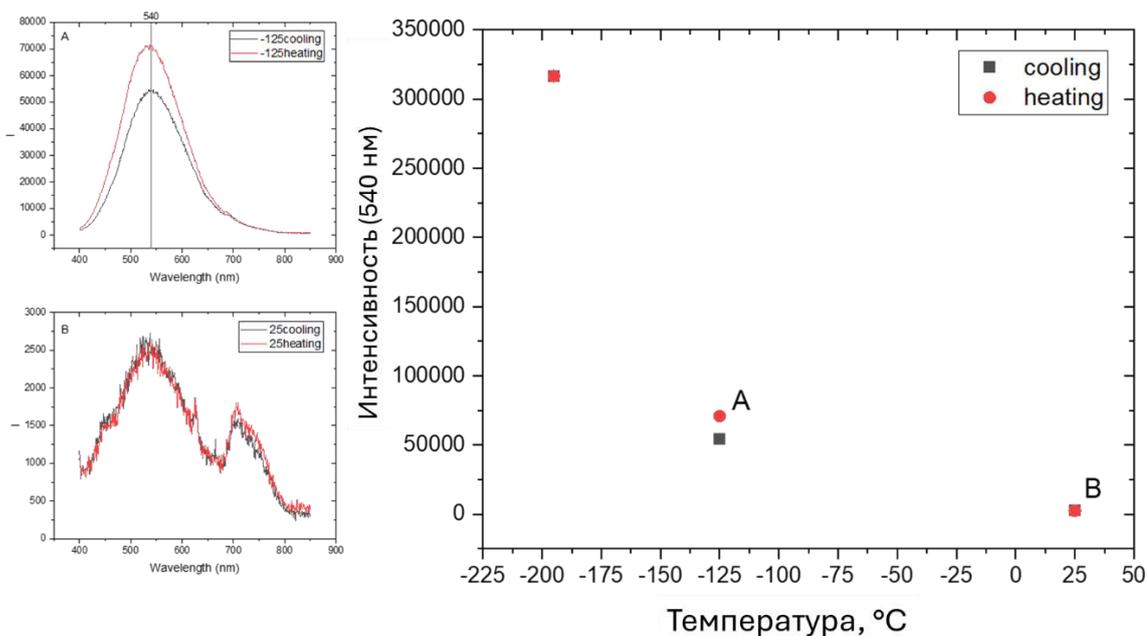


Рисунок 78. Интенсивность люминесценции перовскита $C_6DAPbCl_4$ при различных температурах и при различных режимах нагрева-охлаждения с длительной стабилизацией при 148 К.

Таким образом видно, что обнаруженный фазовый переход проявляется не только в изменении структуры, но имеет свои проявления и в люминесцентных свойствах.

Выводы по третьей главе

Полученные результаты позволяют сформулировать следующие основные выводы по главе:

- 1) Впервые описана кристаллическая структура новых гибридных кристаллов на основе хлорида свинца и пентандиамина-1,5, гептандиамина-1,7 и октандиамина-1,8, а также бромида свинца и пентандиамина-1,5, гептандиамина-1,7.
- 2) Впервые обнаружено и проанализировано проявление эффекта четности углеродного скелета органического катиона в гибридных кристаллах.
- 3) Для хлоридных и бромидных кристаллов эффект четности проявляется следующим образом: четный углеродный скелет в структуре органического катиона способствует формированию двумерных гибридных кристаллов со слоями неорганических октаэдров, расположенными друг над другом, без смещения, тогда как нечетный углеродный скелет способствует формированию двумерных гибридных кристаллов со слоями неорганических октаэдров, смещенными друг относительно друга на половину ширины октаэдра.
- 4) Для иодидных кристаллов эффект четности проявляется иначе: четный углеродный скелет в структуре органического катиона способствует формированию двумерных гибридных кристаллов, тогда как нечетный углеродный скелет способствуют формированию нульмерных и одномерных структур.
- 5) Установлено, что двумерные гибридные кристаллы (все хлоридные и бромидные, а также иодидные с четным углеродным скелетом в структуре органического катиона) являются прямозонными полупроводниками,

переходы из валентной зоны в зону проводимости в которых преимущественно происходят в точке Г зоны Бриллюэна.

- 6) Показано, что иодидные гибридные кристаллы с нечетным углеродным скелетом в структуре органического катиона, формирующие одномерные структуры, являются непрямозонными полупроводниками.
- 7) Показано, что при формировании гибридных кристаллов на основе предельных алкандиаминов наблюдается два конкурирующих процесса разупорядочения неорганической подрешетки: внутренний, характеризующийся искажением формы каждого октаэдра или смещением атомов свинца в октаэдрах из центрального положения, и внешний, характеризующийся сохранением относительного совершенства самих октаэдров, но проявляющийся в наклоне октаэдров друг относительно друга при их объединении.
- 8) Показано, что все двумерные гибридные кристаллы на основе галогенидов свинца и предельных алкандиаминов обладают люминесцентными свойствами.
- 9) Типичная люминесценция гибридных кристаллов на основе галогенидов свинца и предельных алкандиаминов может включать узкополосную люминесценцию автолокализованных экситонов, широкополосную люминесценцию экситонов локализованных на дефектах или обе эти полосы, что определяется катионным и анионным составом гибридного кристалла:
 - a. для хлоридных гибридных кристаллов характерно наличие только широкополосной люминесценции экситонов, локализованных на дефектах;
 - b. для бромидных и иодидных кристаллов характерно наличие обеих полос люминесценции;
 - c. для бромидных кристаллов соотношение интенсивностей люминесценции автолокализованных экситонов и экситонов, локализованных на дефектах, зависит от размера органического катиона и уменьшается по мере его роста.

- 10) Энергия авто-локализации свободных экситонов для бромидных гибридных кристаллов лежит в диапазоне от 20 до 31 мэВ, для иодидных – от 11 до 31 мэВ.
- 11) Установлены фазовые переходы в гибридных кристаллах на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_3]\text{PbX}_4$ ($n=4-8$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было проведено исследование 15-ти гибридных соединений на основе галогенидов свинца и гомологического ряда предельных диаминов вида $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{PbX}_4$ ($n=4-8$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и установлено влияние структуры органического катиона и типа аниона на их структурные, электронные и оптические свойства.

Впервые синтезированы и описаны структуры новых гибридных кристаллов на основе хлорида свинца и пентандиамина-1,5, гептандиамина-1,7, октандиамина-1,8, а также бромида свинца и пентандиамина-1,5, гептандиамина-1,7; впервые описаны и проанализированы закономерности люминесцентных свойств гибридных кристаллов вида $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{PbX}_4$ ($n=4-8$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в зависимости от их анионного и катионного состава; впервые описаны фазовые переходы в гибридных кристаллах вида $[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3]\text{PbX}_4$ ($n=4-8$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Впервые обнаружено и проанализировано проявление эффекта четности углеродного скелета органического катиона, представленного предельными алкандиаминами, в гибридных кристаллах. Для хлоридных и бромидных кристаллов эффект четности проявляется следующим образом: четный углеродный скелет в структуре органического катиона способствует формированию двумерных гибридных кристаллов со слоями неорганических октаэдров, расположенными друг над другом, без смещения, тогда как нечетный углеродный скелет способствует формированию двумерных гибридных кристаллов со слоями неорганических октаэдров, смещенными друг относительно друга на половину ширины октаэдра. Для иодидных кристаллов эффект четности проявляется иначе: четный углеродный скелет в структуре органического катиона способствует формированию двумерных гибридных

кристаллов, тогда как нечетный углеродный скелет способствуют формированию одномерных и нульмерных структур.

Установлено, что двумерные гибридные кристаллы (все хлоридные и бромидные, а также иодидные с четным углеродным скелетом в структуре органического катиона) являются прямозонными полупроводниками, переходы из валентной зоны в зону проводимости в которых преимущественно происходят в точке Г зоны Бриллюэна. Показано, что иодидные гибридные кристаллы с нечетным углеродным скелетом в структуре органического катиона, формирующие одномерную структуру, являются непрямоzonными полупроводниками.

Показано, что при формировании гибридных кристаллов наблюдается два конкурирующих процесса разупорядочения неорганической подрешетки: внутренний, характеризуемый искажением формы каждого октаэдра или смещением атомов свинца в октаэдрах из центрального положения, и внешний, характеризуемый сохранением относительного совершенства самих октаэдров, но проявляющийся в наклоне октаэдров друг относительно друга при их объединении в сеть.

Показано, что все двумерные гибридные кристаллы проявляют люминесцентные свойства. Типичная люминесценция гибридных кристаллов на основе галогенидов свинца и предельных алкандиаминов может включать узкополосную люминесценцию автолокализованных экситонов, широкополосную люминесценцию экситонов локализованных на дефектах или обе эти полосы, что определяется катионным и анионным составом гибридного кристалла: для хлоридных гибридных кристаллов характерно наличие только широкополосной люминесценции экситонов, локализованных на дефектах; для бромидных и иодидных кристаллов характерно наличие обеих полос люминесценции; для бромидных кристаллов соотношение интенсивностей люминесценции автолокализованных экситонов и экситонов, локализованных на дефектах, зависит от размера органического катиона и уменьшается по мере его роста. Энергия авто-локализации свободных экситонов для бромидных

гибридных кристаллов лежит в диапазоне от 20 до 31 мэВ, для иодидных – от 11 до 31 мэВ.

Результаты представленного диссертационного исследования приведены в 3-х **публикациях** в международных рецензируемых журналах, список которых приведен ниже:

1. **Balanov M.I.** Crystal structure and electronic properties of low-dimensional hexamethylenediaminium lead halide perovskites / M.I. Balanov, O.A. Brylev, V.V. Korochencev, R. Kevorkyants, A.V. Emeline, N.I. Selivanov, Y.V. Chizhov, A.V. Syuy, D.S. Shtarev // Dalton Transactions. – 2023. - Vol. 52. - p. 6388-6397.

DOI: 10.1039/D3DT00438D

2. Shtarev D.S. The effect of halogen on the structural, optoelectronic, and luminescent properties of hybrid (1,5-Pentanediamine)PbX₄ (X=Cl, Br, I) perovskites / D.S. Shtarev, **M.I. Balanov**, A.Ju. Mayor, A.V. Gerasimenko, R. Kevorkyants, D. Zharovov, K.M. Bulanin, D. Pankin, A.V. Rudakova, D.A. Chaplygina, N.I. Selivanov, A.V. Emeline // Journal of Materials Chemistry C. – 2024. – Vol. 12. – p. 262-275.

DOI: 10.1039/D3TC02767H

3. **Balanov M.I.** Influence of the even-odd effect on the crystal structure, band structure and optical properties of hybrid crystals of the [H₃N-(CH₂)_n-NH₃]PbX₄ (n=4-8, X=Cl, Br, I) type / M.I. Balanov, A.V. Emeline, D.S. Shtarev // Dalton Transactions. – 2024. - Accepted Manuscript.

DOI: 10.1039/D4DT01811G

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Штареву Д.С. за руководство и стимулирование исследований. Также автор благодарен Емелину А.В., Майору А.Ю., Короченцеву В.В., Кеворкянцу Р.Э. за помощь в проведении исследований и плодотворное обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M.A. Green, E.D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, A.W.Y. Ho-Baillie, Solar cell efficiency tables (Version 55) // Prog. Photovolt. Res. Appl., 2020, Vol.28, p.3-15, [DOI: 10.1002/pip.3228](https://doi.org/10.1002/pip.3228)
2. H. Cho, S. Jeong, M. Park, Y. Kim, C. Wolf, C. Lee, J.H. Heo, A. Sadhanala, N. Myoung, S. Yoo, S. Im, R. Friend, T. Lee, Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes // Science, 2015, Vol.350, p.222–1225, [DOI: 10.1126/science.aad1818](https://doi.org/10.1126/science.aad1818)
3. N. Wang, L. Cheng, R. Ge, S. Zhang, Y. Miao, W. Zou, C. Yi, Y. Sun, Y. Cao, R. Yang, Y. Wei, Q. Guo, Y. Ke, M. Yu, Y. Jin, Y. Liu, Q. Ding, D. Di, L. Yang, G. Xing, H. Tian, C. Jin, F. Gao, R.H. Friend, J. Wang, W. Huang, Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells // Nat. Photonics, 2016, Vol.10, p.699–704, [DOI: 10.1038/nphoton.2016.185](https://doi.org/10.1038/nphoton.2016.185)
4. Z. Xiao, R.A. Kerner, L. Zhao, N.L. Tran, K.M. Lee, T.-W. Koh, G.D. Scholes, B.P. Rand, Efficient perovskite light-emitting diodes featuring nanometre-sized crystallites // Nat. Photonics, 2017, Vol.11, p.108–115, [DOI: 10.1038/nphoton.2016.269](https://doi.org/10.1038/nphoton.2016.269)
5. H. Zhu, Y. Fu, F. Meng, X. Wu, Z. Gong, Q. Ding, M.V. Gustafsson, M.T. Trinh, S. Jin, X.Y. Zhu, Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors // Nat. Mater., 2015, Vol.14, p.636-642, [DOI: 10.1038/nmat4271](https://doi.org/10.1038/nmat4271)
6. C. Bao, Z. Chen, Y. Fang, H. Wei, Y. Deng, X. Xiao, L. Li, J. Huang, Low-noise and large-linear-dynamic-range photodetectors based on hybrid-perovskite thin-single-crystals // Adv. Mater., 2017, Vol.29, 1703209, [DOI: 10.1002/adma.201703209](https://doi.org/10.1002/adma.201703209)

7. H. Wei, Y. Fang, P. Mulligan, W. Chuirazzi, H.-H. Fang, C. Wang, B.R. Ecker, Y. Gao, M.A. Loi, L. Cao, J. Huang, Sensitive X-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals // *Nat. Photonics*, 2016, Vol.10, p.333–339, [DOI: 10.1038/nphoton.2016.41](https://doi.org/10.1038/nphoton.2016.41)
8. A.E. Maughan, J.A. Kurzman, and J.R. Neilson, Hybrid inorganic–organic materials with an optoelectronically active aromatic cation: $(C_7H_7)_2SnI_6$ and $C_7H_7PbI_3$ // *Inorg. Chem.*, 2015, Vol.54, p.370–378, [DOI: 10.1021/ic5025795](https://doi.org/10.1021/ic5025795)
9. R. Kevorkyants, A.V. Emeline, D.W. Bahnemann, Hybrid lead triiodide perovskites with unsaturated heterocyclic cations containing N, O, and S atoms: Ab initio study // *J. Solid State Chem.*, 2020, Vol.282, p.121082, [DOI: 10.1016/j.jssc.2019.121082](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121082)
10. R. Kevorkyants, D.W. Bahnemann, A.V. Emeline, Modulating optoelectronic properties of organo-metal halide perovskites with unsaturated heterocyclic cations via ring substitution // *J. Phys. Chem. Solids*, 2019, Vol.135, Article 109078, [DOI: 10.1016/j.jpcs.2019.109078](https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109078)
11. N.I. Selivanov, A.A. Murashkina, R. Kevorkyants, A.V. Emeline, D.W. Bahnemann, Pyridinium lead tribromide and pyridinium lead triiodide: quasi-one-dimensional perovskites with an optically active aromatic π -system // *Dalton Trans.*, 2018, Vol.47, p.16313–16319, [DOI: 10.1039/C8DT03041C](https://doi.org/10.1039/C8DT03041C)
12. N.I. Selivanov, Yu.A. Rozhkova, R. Kevorkyants, A.V. Emeline, and D.W. Bahnemann, The effect of organic cations on the electronic, optical and luminescence properties of 1D piperidinium, pyridinium, and 3-hydroxypyridinium lead trihalides // *Dalton Trans.*, 2020, Vol.49, p.4390-4403, [DOI: 10.1039/C9DT04543K](https://doi.org/10.1039/C9DT04543K)
13. David B. Mitzi, Templating and structural engineering in organic–inorganic perovskites // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, Issue 1, p.1-12, [DOI: 10.1039/B007070J](https://doi.org/10.1039/B007070J)
14. Tony Dantes de Moraes, Frederic Chaput, Khalid Lahlil, Jean-Pierre Boilot, Hybrid Organic–Inorganic Light-Emitting Diodes // *Adv. Mater.*, 1999, Vol.11,

Issue 2, p. 107-112, [DOI: 10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199902\)11:2%3C107::AID-ADMA107%3E3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199902)11:2%3C107::AID-ADMA107%3E3.0.CO;2-J)

15. K. Seham, A. Abdel, K.-O. Gudrun, I. Andrei, R. N. Mozhchil. Effect of organic chain length on structure, electronic composition, lattice potential energy, and optical properties of 2D hybrid perovskites $[(\text{NH}_3)(\text{CH}_2)_n(\text{NH}_3)]\text{CuCl}_4$, $n = 2-9$ // *Appl. Phys. A*, 2017, Vol.123, article number 531, [DOI: 10.1007/s00339-017-1150-8](https://doi.org/10.1007/s00339-017-1150-8)
16. I. Spanopoulos, W. Ke, C.C. Stoumpos, E.C. Schueller, O.Y. Kontsevoi, R. Seshadri, M.G. Kanatzidis. Unraveling the Chemical Nature of the 3D “Hollow” Hybrid Halide Perovskites // *Journal of American Chemical Society*, 2018, Vol.140, p.5728–5742, [DOI: 10.1021/jacs.8b01034](https://doi.org/10.1021/jacs.8b01034)
17. T. Zhang, M.I. Dar, G. Li, F. Xu, N. Guo, M. Grätzel, Y. Zhao. Bication lead iodide 2D perovskite component to stabilize inorganic a-CspbI₃ perovskite phase for high-efficiency solar cells // *Science Advances*, 2017, Vol.3, Article ID e1700841, [DOI: 10.1126/sciadv.1700841](https://doi.org/10.1126/sciadv.1700841)
18. M Taddei, J.A. Smith, B.M. Gallant, S. Zhou, R.J.E. Westbrook, Y. Shi, J. Wang, J.N. Drysdale, D.P. McCarthy, S. Barlow, S.R. Marder, H.J. Snaith, D.S. Ginger. Ethylenediamine Addition Improves Performance and Suppresses Phase Instabilities in Mixed-Halide Perovskites // *ACS Energy Letters*, 2022, Vol. 7, Issue 12, p.4265–4273, [DOI: 10.1021/acsenergylett.2c01998](https://doi.org/10.1021/acsenergylett.2c01998)
19. A. Glushkova, A. Arakcheeva, P. Pattison, M. Kollár, P. Andričević, B. Náfrádi, L. Forró, E. Horváth. Influence of the organic cation disorder on photoconductivity in ethylenediammonium lead iodide, $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3\text{PbI}_4$ // *Cryst.Eng.Comm.*, 2018, Vol. 20, p.3543–3549, [DOI: 10.1039/C8CE00259B](https://doi.org/10.1039/C8CE00259B)
20. M. Fazayeli, M. Khatamian, G. Cruciani, Anomalous inclusion of chloride ions in ethylenediammonium lead iodide turns 1D non-perovskite into a 2D perovskite structure // *Cryst.Eng.Comm.*, 2020, Vol.22, p.8063-8071, [DOI: 10.1039/D0CE00184H](https://doi.org/10.1039/D0CE00184H)

21. L. Jiang, Y. Qiu, H. Zhang, L. Lin, F. Yan, D. Chen. Moisture-stable Perovskite Material with 1,3-Propanediaminium Cation for Solar Cell Application // *Chemistry Letters*, 2017, Vol.46, p.1227-1229, DOI: [10.1246/cl.170494](https://doi.org/10.1246/cl.170494)
22. A.B. Corradi, A.M. Ferrari, G.C. Pellacani, A. Saccani, F. Sandrolini, P. Sgarabotto, Structural and Electrical Characterization of Polymeric Haloplumbate(II) Systems // *Inorganic Chemistry*, 1999, Vol.38, p.716-721, DOI: [10.1021/ic980893k](https://doi.org/10.1021/ic980893k)
23. X. Zhang, L. Xu, M. Chen, Y. Kang, J. Lei, Q. Wu, C. Sun, Z. Lin, P. Wang, Z. Yang. Structural, electronic and optoelectronic properties of asymmetric organic ligands in Dion-Jacobson phase perovskites // *Solid State Communications*, 2022, Vol.350, Article 114761, DOI: [10.1016/j.ssc.2022.114761](https://doi.org/10.1016/j.ssc.2022.114761)
24. C. Ma, D. Shen, T.-W. Ng, M.-F. Lo, C.-S. Lee, 2D Perovskites with Short Interlayer Distance for High-Performance Solar Cell Application // *Advanced Materials*, 2018, Vol.30, Article 1800710, DOI: [10.1002/adma.201800710](https://doi.org/10.1002/adma.201800710)
25. L. Mao, Y. Wu, C.C. Stoumpos, M.R. Wasielewski, M.G. Kanatzidis. White-Light Emission and Structural Distortion in New Corrugated Two-Dimensional Lead Bromide Perovskites // *Journal of American Chemical Society*, 2017, Vol.139, p.5210-5215, DOI: [10.1021/jacs.7b01312](https://doi.org/10.1021/jacs.7b01312)
26. Stoumpos C. C., Kanatzidis M. G., The Renaissance of Halide Perovskites and Their Evolution as Emerging Semiconductors // *Acc.Chem.Res.*, 2015, Vol.48, p.2791-2802, DOI: [10.1021/acs.accounts.5b00229](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00229)
27. Stoumpos C.C., Kanatzidis M.G., Halide Perovskites: Poor Man's High-Performance Semiconductors // *Adv.Mater.*, 2016, Vol.28, p.5778-5793, DOI: [10.1002/adma.201600265](https://doi.org/10.1002/adma.201600265)
28. S. Wang, Y. Yao, J. Kong, S. Zhao, Z. Sun, Z. Wu, L. Li, J. Luo. Highly efficient white-light emission in a polar two-dimensional hybrid perovskite // *Chem Commun.*, 2018, Vol.54, p.4053-4056, DOI: [10.1039/c8cc01663a](https://doi.org/10.1039/c8cc01663a)
29. T. Niu, H. Ren, B. Wu, Y. Xia, X. Xie, Y. Yang, X. Gao, Y. Chen, W. Huang. Reduced-Dimensional Perovskite Enabled by Organic Diamine for Efficient

- Photovoltaics // Journal of Physical Chemistry Letters, 2019, Vol.10, p.2349-2356, [DOI: 10.1021/acs.jpcllett.9b00750](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b00750)
30. Seham K. Abdel-Aal, A. Ouasri, Crystal structures, hirshfeld surfaces analysis, Infrared and Raman studies of organic-inorganic hybrid perovskite salts $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3\text{MnCl}_4$ ($n = 5, 6$) // Journal of Solid State Chemistry, 2022, Vol.314, Article 123401, [DOI: 10.1016/j.jssc.2022.123401](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123401)
 31. H. Fu, Ch. Jiang, Ch. Luo, H. Lin, H. Peng. A Quasi-Two-Dimensional Copper Based Organic-Inorganic Hybrid Perovskite with Reversible Thermochromism and Ferromagnetism // Europ.J.Inorg.Chem., 2021, Vol.2021, Issue 47, p.4984-4989, [DOI: 10.1002/ejic.202100811](https://doi.org/10.1002/ejic.202100811)
 32. Z. Kang, H. Xiong, B. Wu, L. Jiang, B. Fan, A. Yang, B. Sa, J. Li, L. Lin, Y. Qiu. Stable copper-based 2D perovskite $(\text{NH}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_3)\text{CuBr}_4$ thin film processed from green solvent for thermoelectric application // EcoMat., 2022, Vol.4, Article e12163, [DOI: 10.1002/eom2.12163](https://doi.org/10.1002/eom2.12163)
 33. M. Thierry. Les composites moléculaires bidimensionnels $[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3]\text{MX}_4$. Incidence structurale du paramètre n et de la nature du métal ($M = \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Pb}, \text{Cu}, \text{Pd}$). THESE. L'UNIVERSITE BORDEAUX I. 1996, p. 252.
 34. G.A. Mousdis, G.C. Papavassiliou, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, Preparation and characterization of $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]\text{PbI}_4$ and similar compounds with a layered perovskite structure // J.Mater.Chem., 2000, Vol.10, p.515-518, [DOI: 10.1039/A906161D](https://doi.org/10.1039/A906161D)
 35. A. Lemmerer, D.G. Billing, Lead halide inorganic-organic hybrids incorporating diammonium cations // Cryst.Eng.Comm., 2012, Vol.14, p.1954-1966, [DOI: 10.1039/C2CE06498G](https://doi.org/10.1039/C2CE06498G)
 36. D.G. Billing, A. Lemmerer. Bis(pentane-1,5-diammonium) decaiodotriplumbate(II) // Acta Crystallographica Section C, 2004, Vol.C60, p.m224-m226, [DOI: 10.1107/S0108270104007553](https://doi.org/10.1107/S0108270104007553)
 37. C. Courseille, N.B. Chanh, Th. Maris, A. Daoud, Y. Abid, M. Laguer, Crystal Structure and Phase Transition in the Perovskite-Type Layer Molecular

- Composite $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3\text{PbCl}_4$ // *Physica Status Solidi A*, 1994, Vol.143, p.203-214, DOI: [10.1002/pssa.2211430202](https://doi.org/10.1002/pssa.2211430202)
38. M. Safdari, P.H. Svensson, M.T. Hoang, I. Oh, L. Kloo, J.M. Gardner, Layered 2D alkyldiammonium lead iodideperovskites: synthesis, characterization, and use in solar cells // *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, Vol.4, p.15638–15646, DOI: [10.1039/c6ta05055g](https://doi.org/10.1039/c6ta05055g)
39. X. Li, J. Hoffman, W. Ke, M. Chen, H. Tsai, W. Nie, A.D. Mohite, M. Kepenekian, C. Katan, J. Even, M.R. Wasielewski, C.C. Stoumpos, M.G. Kanatzidis, Two-Dimensional Halide Perovskites Incorporating Straight Chain Symmetric Diammonium Ions, $(\text{NH}_3\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{NH}_3)(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($m=4-9$; $n=1-4$) // *Journal of Americal Chemical Society*, 2018, Vol.140, p.12226-12238, DOI: [10.1021/jacs.8b07712](https://doi.org/10.1021/jacs.8b07712)
40. L. Li, X. Shang, S. Wang, N. Dong, C. Ji, X. Chen, S. Zhao, J. Wang, Z. Sun, M. Hong, J. Luo, Bilayered Hybrid Perovskite Ferroelectric with Giant Two-Photon Absorption // *Journal of Americal Chemical Society*, 2018, Vol.140, p.6806-6809, DOI: [10.1021/jacs.8b04014](https://doi.org/10.1021/jacs.8b04014)
41. X. Li, X. Lian, J. Pang, B. Luo, Y. Xiao, M.-D. Li, X.-C. Huang, J.Z. Zhang, Defect-Related Broadband Emission in Two Dimensional Lead Bromide Perovskite Microsheets // *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, Vol.11, Issue 19, p.8157-8163, DOI: [10.1021/acs.jpcclett.0c02355](https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c02355)
42. M.D. Smith, A.Jaffe, E.R. Dohner, A.M. Lindenberg, H.I. Karunadasa, Structural Origins of Broadband Emission from Layered Pb–Br Hybrid Perovskites // *Chemical Science*, 2017, Vol.8, p.4497-4504, DOI: [10.1039/C7SC01590A](https://doi.org/10.1039/C7SC01590A)
43. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User’s Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2008.
44. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie (MN), 1992, p.261.
45. <http://www.crystallography.net/cod/>

46. A. Baeyer, Ueber Regelmässigkeiten im Schmelzpunkt homologer Verbindungen // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1877, Vol.10, Issue 2, p.1286-1288, [DOI: 10.1002/cber.18770100204](https://doi.org/10.1002/cber.18770100204)
47. K. Yang, Z. Cai, A. Jaiswal, M. Tyagi, J.S. Moore, Y. Zhang. Dynamic Odd–Even Effect in Liquid n-Alkanes near Their Melting Points // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, Vol.55, p.14090-14095, [DOI: 10.1002/anie.201607316](https://doi.org/10.1002/anie.201607316)
48. D. Cortecchia, J. Yin, A. Petrozza, C. Soci, White light emission in low-dimensional perovskites // *J. Mater. Chem. C*, 2019, Vol.7, p.4956-4969, [DOI: 10.1039/c9tc01036j](https://doi.org/10.1039/c9tc01036j)
49. C.C. Stoumpos, M.G. Kanatzidis, The renaissance of halide perovskites and their evolution as emerging semiconductors // *Acc. Chem. Res.*, 2015, Vol.48, p.2791–2802, [DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00229](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00229)
50. D. Shtarev, M. Balanov et.al. The effect of halogen on the structural, optoelectronic, and luminescent properties of hybrid (1,5-Pentanediamine)PbX₄ (X=Cl, Br, I) perovskites // *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, Vol.12, p.262-275, [DOI: 10.1039/D3TC02767H](https://doi.org/10.1039/D3TC02767H)
51. Xue H, Chen Z, Tao S, Brocks G. Defects in Halide Perovskites: Does It Help to Switch from 3D to 2D? // *ACS Energy Lett.*, 2024, Vol.9, p.2343-2350, [DOI: 10.1021/acsenergylett.4c00702](https://doi.org/10.1021/acsenergylett.4c00702)
52. Ch.H. Don, H. Shiel, Th.D.C. Hobson, Ch.N. Savory, J.E.N. Swallow, M.J. Smiles, L.A.H. Jones, Th.J. Featherstone, P.K. Thakur, T-L. Lee, K. Durose, J.D. Major, V.R. Dhanak, D.O. Scanlon and T.D. Veal, Sb 5s² lone pairs and band alignment of Sb₂Se₃: a photoemission and density functional theory study // *J.Mater.Chem. C*, 2020, Vol.8, p.12615-12622, [DOI: 10.1039/D0TC03470C](https://doi.org/10.1039/D0TC03470C)
53. V. Srikant, D. R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide // *Journal of Applied Physics*, 1998, Vol.83, p.5447, [DOI: 10.1063/1.367375](https://doi.org/10.1063/1.367375)
54. M.V. Maevskaya, A.V. Rudakova, A.V. Koroleva, A.S. Sakhatskii, A.V. Emeline, D.W. Bahnemann, Effect of the Type of Heterostructures on Photostimulated Alteration of the Surface Hydrophilicity: TiO₂/BiVO₄ vs.

ZnO/BiVO₄ Planar Heterostructured Coatings // Catalysts, 2021, Vol.11, p.1424, DOI: [10.3390/catal11121424](https://doi.org/10.3390/catal11121424)

55. D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, A.A. Sokol, Band alignment of rutile and anatase TiO₂ // Nature Materials, 2013, Vol.12, p.798-801, DOI: [10.1038/nmat3697](https://doi.org/10.1038/nmat3697)
56. M.I. Balanov, O.A. Brylev, V.V. Korochencev, R. Kevorkyants, A.V. Emeline, N.I. Selivanov, Y.V. Chizhov, A.V. Syuy, D.S. Shtarev. Crystal structure and electronic properties of low-dimensional hexamethylenediaminium lead halide perovskites // Dalton Transactions, 2023, Vol.52, p.6388-6397, DOI: [10.1039/D3DT00438D](https://doi.org/10.1039/D3DT00438D)
57. N.F. Mott and R.W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals, 2nd ed. / Oxford University Press, London, 1948, p.275
58. F. Seitz, Speculations on the Properties of the Silver Halide Crystals // Rev. Modern Phys., 1951, Vol.23, p.328-352, DOI: [10.1103/RevModPhys.23.328](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.328)
59. M.I. Balanov, A.V. Emeline, D.S. Shtarev Influence of the even-odd effect on the crystal structure, band structure and optical properties of hybrid crystals of the [H₃N-(CH₂)_n-NH₃]PbX₄ (n=4-8, X=Cl, Br, I) type // Dalton Transactions, 2024, Vol.53, p.13764-13781, DOI: [10.1039/D4DT01811G](https://doi.org/10.1039/D4DT01811G)
60. A. R. Zanatta Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination // Scientific Reports, 2019, Vol.9, Article 11225, DOI: [10.1038/s41598-019-47670-y](https://doi.org/10.1038/s41598-019-47670-y)